



HAL
open science

Propriétés mécaniques des verres métalliques. Mise en forme et applications

Moustafa Aljerf

► **To cite this version:**

Moustafa Aljerf. Propriétés mécaniques des verres métalliques. Mise en forme et applications. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI001 . tel-00564062

HAL Id: tel-00564062

<https://theses.hal.science/tel-00564062>

Submitted on 7 Feb 2011

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Moustafa ALJERF** »

Thèse dirigée par « **Alain R. YAVARI** »

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés - SIMaP**
dans l'**École Doctorale Matériaux et Génie des Procédés**

Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications

Thèse soutenue publiquement le « **12 Janvier 2011** »,
devant le jury composé de :

M. Gérard LE CAËR

DR1 CNRS - Université de Rennes I (Président, Rapporteur, Membre)

M. Walter J. BOTTA F.

Professeur - Université Fédérale de Sao Carlos (Rapporteur, Membre)

M. Ricardo NOGUEIRA

Professeur - CNRS/Grenoble INP/UJF (Membre)

M. Alain R. YAVARI

DR1 CNRS - CNRS/Grenoble INP (Membre)



Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux nanocristallins et amorphes – euronano » du Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) - Grenoble INP.

Comme le veut la tradition, je vais tenter de satisfaire au difficile exercice de la page des remerciements, la seule section qui enchaîne aux critiques scientifiques. Je tiens à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Je tiens à remercier en tout premier lieu M. Alain Reza Yavari pour avoir accepté de diriger cette thèse dans la continuité de mon stage de Master, et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique et humain. Je lui présente également ma plus sincère gratitude pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces années de travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements M. Gérard Le Caër pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen et pour être rapporteur. J'ai été également privilégié par l'acceptation de M. Walter J. Botta F. pour être rapporteur et membre de jury, sans oublier son déplacement du Brésil.

Je tiens à remercier également M. Ricardo Nogueira pour avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à M. Alain LeMoulec pour son soutien technique et ses conseils judicieux, sans oublier son travail d'ingénieur de grande qualité lors de la réalisation de nos dispositifs expérimentaux.

Ma grande reconnaissance s'adresse à mon cher collègue Konstantinos Georgarakis, je crois avoir trouvé en lui un ami qui m'a aidé aussi bien dans le travail que dans la vie lorsque j'en avais besoin. Ευχαριστούμε.

Je suis reconnaissant à François et à Keyhann pour leur soutien linguistique. Merci.

En espérant n'omettre personne, une pensée émue pour tous mes collègues (passé et présent) du SIMaP avec qui j'ai partagé une discussion, une salle, un café, un repas pendant ces années de master/thèse : Khalil, Mihai, Sanam, Marta, Yan, Dina, Hervé, Fatima-Zahra, Nourhane, Fabienne, Jacqueline, Nadine, Fabrice, Ioana, Abdel, Laurent, Mélanie, ...

Je dédie cette thèse à ma mère, son amour est pour moi l'un des piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais ; à la mémoire de mon père, à mes frères et sœurs et mes amis(es) en France et en Syrie même si la réalisation de celle-ci devait nous éloigner.

Moustafa

"مداد قلم الكاتب ثمين مثل دم الشهيد"

- مثل عربي -

“ L'encre du savant est aussi précieuse que le sang du martyr ”

- proverbe arabe -

Table des Matières

Introduction générale.....	11
1 Étude bibliographique.....	17
1.1 Généralité sur les verres et la structure amorphe.....	19
1.2 Formation d'un verre métallique.....	20
1.2.1 Cristallisation de l'état liquide et sa suppression.....	20
1.2.2 Caractéristiques de l'état vitreux.....	24
1.2.3 Propriétés thermiques et thermodynamiques de l'état vitreux.....	26
1.3 Aspect cinétique de la vitrification.....	28
1.3.1 Aptitude à l'amorphisation (Glass Forming Ability GFA).....	30
1.3.2 Exemple d'aptitude à l'amorphisation.....	31
1.4 Notion de volume libre et relaxation structurale.....	34
1.5 La structure atomique de l'état amorphe.....	36
1.6 Modèles structuraux des matériaux amorphes.....	38
1.7 Propriété et applications des verres métalliques.....	41
1.7.1 Propriétés chimiques.....	41
1.7.2 Propriétés électriques.....	42
1.7.3 Propriétés magnétiques.....	42
1.7.4 Propriétés mécaniques.....	43
1.7.4.1 Modes de déformation des alliages métalliques amorphes.....	44
1.7.4.2 Déformation homogène à hautes températures (fluage).....	45
1.7.4.3 Comportement en traction-compression.....	46
1.7.4.4 Micro-mécanismes de déformation hétérogène.....	47
1.7.4.5 Ductilité/fragilité des verres métalliques.....	51
2 Techniques expérimentales.....	55
2.1 Introduction.....	57
2.2 Techniques d'élaboration.....	57
2.2.1 Élaboration de rubans.....	58
2.2.2 Élaboration d'échantillons massifs.....	59
2.2.3 Technique de broyage à billes.....	60
2.3 Techniques de caractérisation mécanique.....	61
2.3.1 Essai de compression.....	61
2.3.2 Essais de micro-indentations statiques.....	62

2.4	Techniques de caractérisation structurale	63
2.4.1	Calorimétrie différentielle à balayage.....	63
2.4.2	Diffraction des rayons-x classique en réflexion	64
2.4.3	Diffraction-x en transmission par rayonnement synchrotron.....	65
2.4.4	Microscopie électronique à balayage et analyse-x dispersive en énergie..	67
3	Déformation plastique et fusion des bandes de cisaillement	69
3.1	Introduction.....	71
3.2	Résultats expérimentaux	73
3.3	Analyse des résultats	75
3.3.1	Relaxation de l'énergie élastique ; phénomène de serration	75
3.3.2	Profil de la température au voisinage d'une bande de cisaillement.....	76
3.4	Conclusion	80
4	Mise en forme ; déformation élastique	81
4.1	Introduction.....	83
4.2	Procédures expérimentales	84
4.2.1	Échantillons.....	84
4.2.2	Considérations sur les essais de mise en forme.....	85
4.3	Résultats expérimentaux	88
4.3.1	Compositions manifestant une transition vitreuse T_g	88
4.3.2	Compositions sans manifestation de transition vitreuse T_g	97
4.3.3	Effet du temps de recuit.....	102
	Réversibilité de la mise en forme	103
4.4	Analyse des résultats de mise en forme.....	103
4.5	Discussion des résultats	107
4.5.1	Cinétiques de la mise en forme	107
4.5.2	Fragilisation thermique	111
4.5.3	Le recuit de mise en forme et la dureté.....	114
4.6	Conclusion	117
5	Composites métal-verre métallique.....	119
5.1	Composites à matrice métallique comme matériaux de structure.....	121
5.2	Conception de composites métal-verre métallique	122
5.3	Processus expérimental.....	124
5.3.1	Élaboration des matériaux.....	124
5.3.2	Production de composite par compactage à chaud.....	124
5.3.3	Caractérisation des composites	125

5.4	Résultats expérimentaux	126
5.4.1	Composite {Mg Zr-amorphe}.....	126
5.4.2	Composite {Al Cu-amorphe}.....	128
5.4.3	Composite {Al FeCo-amorphe}	130
5.5	Analyse des résultats	134
5.5.1	Propriétés mécaniques des composites ; Règle de mélange.....	135
5.5.2	Mécanismes de durcissement dans les composites métal-verre métallique.	136
5.6	Conclusions et perspectives.....	140
	Conclusion générale	143
	Références	151
	Annexes.....	163

Introduction générale

Un verre est un matériau solide dont la structure atomique désordonnée est obtenue quand son état liquide est refroidi sans cristallisation. L'exemple le plus familier est le verre à vitre ordinaire, qui est composé principalement de silicium et d'oxygène. Pourtant, une large gamme de matériaux peut être produite sous forme vitreuse, y compris les métaux, les semi-conducteurs, les composés ioniques et les polymères. De façon générale, les métaux sont parmi les matériaux les plus difficiles à vitrifier, puisqu'ils ont tendance à se cristalliser facilement lors du refroidissement. Mais avec un contrôle rigoureux de la composition de l'alliage et du traitement, une grande variété d'alliages peut maintenant être produite à l'état vitreux.

La structure désordonnée des métaux amorphes leur confère des propriétés uniques. Si les propriétés magnétiques des verres métalliques ont été exploitées depuis quelques décennies, leurs propriétés mécaniques reçoivent une attention renouvelée depuis le développement des verres métalliques massifs dans les années 1990.

Bien qu'ils disposent d'une résistance mécanique exceptionnelle, proche de la limite de la résistance théorique, et d'une déformation élastique presque dix fois plus grande que leurs homologues cristallins, leur comportement quasi-fragile à température ambiante impose une limitation considérable de leur champ d'application. D'un autre côté, le comportement mécanique des verres métalliques est très sensible à la température de travail et à l'histoire thermique de l'échantillon. Travailler les métaux amorphes à des températures suffisamment élevées rend leur mise en forme courte et moins coûteuse, mais les rend encore plus fragiles généralement. La compréhension de cette évolution des propriétés est un élément clef pour leur exploitation comme matériaux de construction.

Le but de la thèse est d'étudier les différents régimes de déformation de verres métalliques. Nous développerons une meilleure compréhension du comportement thermomécanique de ces alliages, et nous exploiterons leurs propriétés dans de nouvelles applications prometteuses.

Nous nous sommes basés sur la carte de déformation proposé par F. Spaepen dans les années 70, sur laquelle deux modes de déformation ont été distingués en fonction de la température : déformation homogène et hétérogène. L'objectif premier de ce travail est de montrer que le champ d'application des verres métalliques est très large si l'on maîtrise les processus d'élaboration et de traitement. Deux nouveaux types d'applications sont étudiés : la mise en forme à chaud de rubans métalliques amorphes dans leur domaine élastique sans fragilisation ni cristallisation, et l'élaboration de composites à base de métaux légers commerciaux renforcés par des particules métalliques amorphes.

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

Nous commençons par un **chapitre bibliographique** dans lequel nous présentons une revue générale sur les verres métalliques, leurs structures et modes de déformation. Après la définition de l'état vitreux, sa formation et ses caractéristiques, nous évoquerons les aspects physiques, cinétiques et thermodynamiques de la vitrification. Ainsi, nous présenterons les différents modèles structuraux des verres métalliques proposés jusqu'à présent, ce qui nous aide à introduire les notions de volume libre et de la relaxation structurale. Ces notions sont essentielles pour aborder les différentes propriétés de ces matériaux dans la deuxième partie de ce chapitre. Le comportement mécanique des métaux amorphes est discuté sur la base de la carte de déformation de F. Spaepen. Les mécanismes de deux modes de déformation, homogène et hétérogène, sont présentés sous forme de modèles atomiques et énergétiques. Nous finissons ce chapitre par la discussion en détails de la ductilité des verres métalliques dans la mesure où le moyen d'obtenir et de maintenir cette ductilité est un des grands objectifs de ce travail.

Le **deuxième chapitre** décrit les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de nos travaux. Nous distinguons les techniques d'élaboration et celles de caractérisation mécanique et structurale. Nous rappelons leurs spécifications ainsi que leurs principes de fonctionnement.

Le **troisième chapitre** est consacré au mode de déformation hétérogène des verres métalliques à température ambiante. Nous présentons nos résultats expérimentaux sur la déformation plastique des éprouvettes sollicitées mécaniquement en compression. Au moyen des images de microscopie électronique à balayage, nous mettons en évidence le phénomène de fusion dans les bandes de glissement, élément caractéristique de la déformation hétérogène des verres métalliques aux températures bien inférieures à la température de transition vitreuse. Nous relierons ce phénomène au phénomène de serration observé dans le régime plastique des courbes de contrainte-déformation, et nous analysons ces observations par le mécanisme du dégagement, dans les zones de glissement, de l'énergie élastique stockée. Un modèle analytique du profil de la température au niveau d'une marche de glissement, et trois temps de relaxation seront comparés en termes des maxima de températures atteintes lors de la déformation. Le travail de ce chapitre a été réalisé en collaboration avec le Dr Konstantinos Georgarakis, actuellement Assistant Professeur à l'Université de Tohoku et détaché à Grenoble INP alors qu'il était jeune chercheur ANR en 2008.

Nous nous intéressons dans le **quatrième chapitre** à l'effet du traitement thermique sur les rubans amorphes de différents alliages. Nous présentons les résultats expérimentaux des essais de mise en forme à différentes températures dans la gamme intermédiaire de fluage lent en dessous de la température de transition vitreuse T_g , ainsi que dans la région du liquide surfondu ($T > T_g$), tout en appliquant un niveau de contraintes inférieur à la résistance mécanique du

verre. Cette gamme de température-contrainte correspond au régime de déformation homogène des verres métalliques sur la carte de déformation de Spaepen. Nous analysons la capacité à la mise en forme ainsi que l'évolution du degré de changement de forme, de la structure et des propriétés mécaniques en fonction de la température et du temps de cycle thermique. Nous mettons en évidence la possibilité de donner une nouvelle forme aux rubans de différents alliages tout en gardant leur ductilité. L'évolution du degré de formage à chaud et des propriétés mécaniques y est discutée en termes de la relaxation structurale de la structure amorphe. Les acquis du travail présenté dans ce chapitre ont été à la base d'un brevet conjointement déposé avec un fabricant de montres mécaniques.

Dans le **cinquième chapitre**, nous présentons l'exploitation des propriétés mécaniques des verres métalliques pour renforcer une matrice métallique commerciale à base de magnésium et d'aluminium dans trois composites. Bien que l'élaboration des particules amorphes se fasse à température ambiante par l'application d'un niveau élevé de contraintes (régime de déformation hétérogène par broyage), le processus de compactage à chaud se fait à une température appartenant à la région du liquide surfondu des particules amorphes (régime de déformation homogène). Nous montrons les gains en propriétés mécaniques des composites par rapport à celles de la matrice métallique, et la limitation de ces gains par rapport à la résistance mécanique du renfort.

Enfin, nous présentons une **conclusion générale** qui dresse le bilan des principaux résultats. Nous soulignons les points forts conclus par notre étude, et nous relevons quelques perspectives qui pourraient servir pour la poursuite des recherches sur ce thème.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe de "Matériaux nanocristallins et amorphes - ENRONANO" du Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés SIMaP - Grenoble INP, sous la direction du Professeur A. R. Yavari, directeur de recherche au CNRS.

Chapitre 1.
Étude bibliographique

1.1 Généralité sur les verres et la structure amorphe

Le verre a toujours été un élément de développement des techniques. Les verres naturels (obsidiennes) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèches. Au troisième millénaire avant J.-C., le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des poteries céramiques. Le verre massif, sous forme de pâte de verre, fait son apparition en Mésopotamie, puis en Égypte. Les verres habituels sont des silicates, à base de silicium et d'oxygène. À la différence des verres d'oxyde classiques constitués de molécules de type SiO_2 , les verres métalliques sont principalement constitués d'atomes d'éléments métalliques.

Comme les verres classiques, les verres métalliques ne possèdent pas d'ordre à longue distance ou de structure cristalline. Leur structure possède un ordre chimique mais sans périodicité à longue distance, c'est à dire au-delà de deux ou trois distances interatomiques. Étant métalliques, ils ne sont pas transparents à la lumière. Si certaines propriétés des verres métalliques ne ressemblent pas beaucoup à celles des verres d'oxyde, elles sont néanmoins très différentes des métaux cristallins.

En général, quand un liquide est refroidi, atomes et molécules s'organisent en occupant des positions déterminées dans une maille, ce qui donne lieu à la formation de cristaux. La configuration des atomes dans le cristal diffère beaucoup de celle du liquide (désordonnée) et une germination doit avoir lieu pour initier la cristallisation. Or, la germination correspond à la création d'interface dont la formation constitue une barrière énergétique. Par contre, lors de la vitrification, les atomes du liquide restent dans un état désordonné avec un ordre chimique et topologique à courte distance.

Les verres métalliques peuvent être obtenus dans une grande gamme de compositions pour des systèmes d'alliages différents. Le premier verre rapporté est le $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ qui a été produit par l'hypertrempe du métal liquide [1]. Au début d'étude de verres métalliques, le choix des compositions et les procédures d'élaboration étaient tels que de hauts taux de refroidissement (de l'ordre de 10^5 à 10^6 degrés par seconde) étaient nécessaires pour l'obtention de l'état vitreux, à l'exception de quelques rares alliages à base de métaux nobles tels que Pd-Cu-Si [2] et Pd-Ni-P [3]. Durant les vingt dernières années, plusieurs familles d'alliages ont été développées pour lesquelles l'état vitreux est accessible à un taux de refroidissement relativement lent permettant d'augmenter les dimensions de l'échantillon et d'employer le terme de "Verres Métalliques Massifs" VMMS. Ces VMMS ont stimulé l'enthousiasme pour leur exploitation technologique. Le tableau suivant présente, à titre d'exemples, les principales familles d'alliages de verres métalliques en fonction du métal de base, du diamètre critique supérieur obtenu dans chaque famille et de l'année de publication :

Métal de base	Diamètre critique [mm]	Composition [% at.]	Année	Référence
Al	1	Al ₈₆ Ni ₇ Y ₅ Co ₁ La ₁	2010	[4]
Ca	15	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	2004	[5]
Co	10	Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Er ₂ C ₁₅ B ₆	2006	[6]
Cu	10	Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₇ Y ₅	2004	[7]
		Cu ₄₉ Hf ₄₂ Al ₉	2006	[8]
Fe	16	Fe ₄₁ Co ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Y ₂	2005	[9]
Mg	25	Mg ₅₄ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	2005	[10]
Pd	72	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	1997	[11]
Pt	20	Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁	2004	[12]
Ti	14	Ti ₄₀ Zr ₂₅ Cu ₁₂ Ni ₃ Be ₂₀	2005	[13]
Zr	25	Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	1993	[14]
Y	25	Y ₃₆ Sc ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	2003	[15]
La	11	La ₆₂ Al _{15.7} Cu _{11.15} Ni _{11.15}	2003	[16]
Au	5	Au ₄₉ Ag _{5.5} Pd _{2.3} Cu _{26.9} Si _{16.3}	2005	[17]

Tableau 1.1 : Liste des familles d'alliages de verres métalliques selon le métal de base avec le diamètre critique supérieur obtenu dans chaque famille et l'année de publication

1.2 Formation d'un verre métallique

La formation d'un verre métallique consiste à refroidir le métal fondu à une vitesse suffisamment rapide pour éviter toute cristallisation. La compréhension des aspects thermodynamique et cinétique de la cristallisation est donc essentielle pour comprendre la formation du verre.

1.2.1 Cristallisation de l'état liquide et sa suppression

Lorsque le liquide se trouve dans un état hors équilibre en dessous de sa température de fusion, l'alliage doit subir une transformation du premier ordre vers l'état cristallin. Des germes cristallins se forment par la création d'interfaces liquide-germe avec un coût énergétique considérable. Les atomes, en vibration thermique continue, doivent franchir une barrière thermodynamique [18].

Si l'on considère un germe sphérique de rayon "r", on peut exprimer les termes thermodynamiques par $\Delta G_{\text{vol}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g$ et $\Delta G_{\text{sup}} = 4\pi r^2 \sigma_{\text{LC}}$, où Δg correspond à la différence d'enthalpie libre volumique entre les deux phases (grandeur négative), et σ_{LC} à l'énergie

d'interface (grandeur positive). Ainsi, la variation d'enthalpie libre nécessaire pour la formation d'un germe sphérique sera la résultante des deux composants :

$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta g + 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{LC}} \quad \text{Équation 1.1}$$

La figure 1.1 représente les deux termes de l'équation 1.1 et la résultante en fonction du rayon du germe. La variation d'enthalpie libre présente un maximum pour un rayon critique $r^* = -\frac{2\sigma_{\text{LC}}}{\Delta g}$. Les germes de rayons

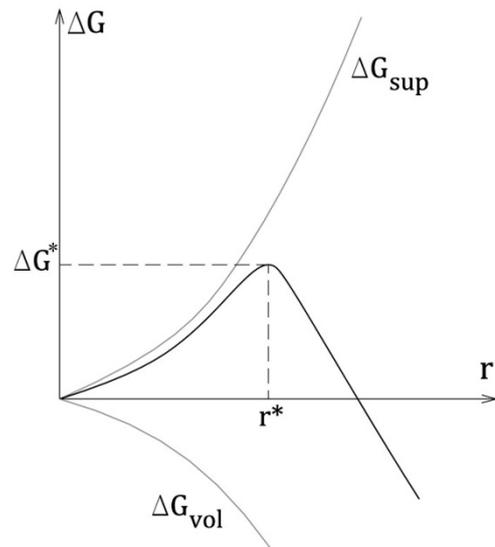


Figure 1.1 : Enthalpie libre de germination homogène

inférieurs à r^* ne sont pas thermodynamiquement stables et auront tendance à se redissoudre dans le liquide. Au contraire, pour $r > r^*$ l'accroissement du volume diminue l'enthalpie libre globale et entraîne une plus grande stabilité ; autrement-dit, les germes de rayon supérieur au rayon critique vont se développer. La valeur maximale de l'enthalpie libre qui correspond à r^* est donnée par :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\text{LC}}^3}{(\Delta g(T))^2} \quad \text{Équation 1.2}$$

D'après la théorie classique de germination, la fréquence de germination défini par le nombre de germes formés par cm^3 par seconde est exprimée par [19]:

$$I_{\text{hom}}(T) = I_{0V} e^{\frac{-\Delta G_A}{k_B T}} e^{\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}} \quad \text{Équation 1.3}$$

Le pré-exponentiel I_{0V} ($\sim 10^{33}$ germes. $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) est égal à $n_V(k_B T/h)$, où n_V correspond au nombre d'atomes par unité de volume, k_B est la constante de Boltzmann ($= 1.38 \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$), T est la température et h la constante de Planck. La première exponentielle correspond à la barrière cinétique au mouvement des atomes à travers l'interface liquide-cristal, et ΔG_A représente l'énergie d'activation pour le transport d'un atome à travers cette interface. La deuxième exponentielle fait référence à la barrière d'enthalpie libre critique de l'équation 1.2.

Le mécanisme de germination ainsi décrit est appelé "germination homogène". Il est possible que l'existence d'une particule ou d'une surface étrangère réduise l'énergie nécessaire pour former le germe cristallin de taille critique. Le processus de germination au contact d'un substrat est appelé "germination hétérogène".

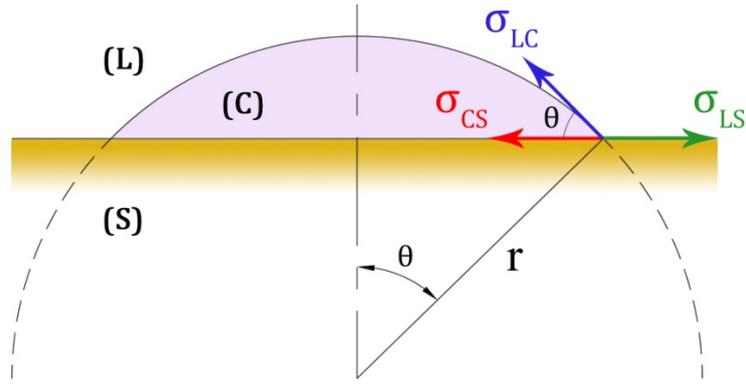


Figure 1.2 : Schéma descriptif d'un germe sous forme de calotte sphérique sur un substrat

La figure 1.2 schématise un germe (C) sous forme de calotte sphérique de rayon "r" sur un substrat (S). Dans ce cas, la variation l'enthalpie est exprimée par :

$$\Delta G_{\text{hét}} = \frac{1}{3}\pi r^3 \Delta g (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) + 2\pi r^2 \sigma_{\text{LC}} (1 - \cos\theta) + \pi r^2 (\sigma_{\text{CS}} - \sigma_{\text{LS}}) \sin^2\theta \quad \text{Équation 1.4}$$

où θ est l'angle de contact, σ_{LC} , σ_{CS} et σ_{LS} sont respectivement les énergies des interfaces liquide-cristal, cristal-substrat et liquide-substrat. Les énergies des interfaces sont liées par une relation déduite de l'équilibre au nœud triple. Cette relation est donnée par :

$$\sigma_{\text{LS}} = \sigma_{\text{CS}} + \sigma_{\text{LC}} \cos\theta \quad \text{Équation 1.5}$$

En utilisant l'équation 1.5 on peut calculer la barrière d'enthalpie libre pour la germination hétérogène :

$$\Delta G_{\text{hét}}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\text{LC}}^3}{(\Delta g(T))^2} f(\theta) = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta) \quad \text{Équation 1.6}$$

où $f(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$.

De manière analogue à la germination homogène, on peut exprimer la fréquence de germination hétérogène par :

$$I_{\text{hét}}(T) = I_{0S} e^{\frac{-\Delta G_A}{k_B T}} e^{\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta)}{k_B T}} \quad \text{Équation 1.7}$$

Ici, I_{0S} ($\sim 10^{25}$ germes.cm⁻².s⁻¹) est égal à $n_S(k_B T/h)$, où n_S correspond au nombre d'atomes à l'interface par unité de surface.

D'après l'équation 1.6, $\Delta G_{\text{hét}}^* \leq \Delta G_{\text{hom}}^*$ puisque $|f(\theta)| \leq 1$. Cette réduction de la barrière énergétique nécessaire pour former le germe cristallin de taille critique en contact avec

l'inoculant tel qu'une particule d'oxyde [20], favorise la germination hétérogène. Cela implique que l'obtention des VMMs nécessite un "nettoyage" du liquide tel que le traitement des éléments constitutants et de l'alliage liquide par fusion à haute température pour dissoudre les particules d'oxyde et d'éventuel composés à hautes températures de fusion, ou le traitement de fluxage (Fluxing) [21]. Ces traitements sont censés défavoriser la germination hétérogène ce qui permet la surfusion et donc l'amorphisation.

Sous l'hypothèse d'une transformation polymorphe tridimensionnelle par germination homogène d'une phase cristalline de la même composition que la phase liquide, et au début de cette transformation, la fraction volumique cristallisée en fonction du temps au cours d'un recuit isotherme est donnée par l'expression de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (MJAK) [22-24] :

$$X \approx \frac{\pi}{3} I(T) \cdot U^3(T) \cdot t^4 \quad \text{Équation 1.8}$$

où I est la fréquence de germination (Équation 1.3) et U la vitesse isotherme de la croissance cristalline donnée par [25]:

$$U = \frac{fk_B T}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT}\right) \right] \quad \text{Équation 1.9}$$

où f est la fraction de sites actifs à l'interface de croissance, a_0 le diamètre atomique moyen, η la viscosité, $\Delta T_r = (T_1 - T)/T_1$ où T_1 la température de fusion, ΔH_f l'enthalpie molaire de fusion et R ($= 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) la constante universelle des gaz parfaits.

L'équation 1.8 nous permet de dessiner les courbes Temps-Température-Transformation (courbes TTT) pour $X \ll 1$. On choisie une fraction volumique transformée et on calcule la température et le temps nécessaires pour arriver à cette fraction. De façon classique, la valeur $X \leq 10^{-2}$ est choisie pour caractériser le début de la transformation [26]. Pour une réaction donnée, la cinétique montre généralement une forme en "C" puisque le taux de transformation est maximal à des températures intermédiaires et qu'il est réduit à des températures élevées par une force motrice thermodynamique de transformation plus petite qui réduit à fréquence de germination I , ainsi qu'à des températures inférieures en raison de la faible mobilité atomique qui détermine la vitesse de croissance U .

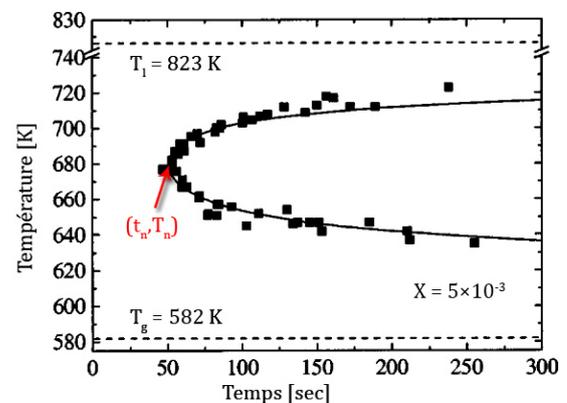


Figure 1.3 : Courbe TTT de $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [26]

La figure 1.3 représente la courbe TTT de l'alliage $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ correspondant à un taux de transformation de 5×10^{-3} [27]. Cette courbe nous permet d'évaluer la vitesse de refroidissement critique R_c pour éviter la cristallisation. De façon approximative, R_c est donnée par la pente de la tangente qui passe par le point de fusion pour $t = 0$ [28] :

$$R_c \approx \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad \text{Équation 1.10}$$

où T_l est la température de fusion et T_n et t_n les coordonnées du "nez" de la courbe TTT. Le nez de la courbe de la figure 1.3 est à 50 secondes et 680 K et le taux de refroidissement critique de cet alliage est donc de l'ordre de 1.5 K.s^{-1} .

Le sens physique de R_c est la vitesse critique minimale à laquelle il faut refroidir le liquide fondu pour éviter la cristallisation. Pour les métaux purs, cette vitesse critique atteint 10^{10} K.s^{-1} [29] ce qui est presque quatre ordres de grandeur plus élevée que les vitesses de refroidissement accessibles par trempe du liquide.

Le succès des métallurgistes dans l'obtention des VMMs a été basé principalement sur leur progrès dans deux domaines : D'une part, la recherche des alliages eutectiques ou quasi-eutectiques polyconstitués (ternaires, quaternaires...) introduisant des constituants ayant des rayons atomiques différents afin d'augmenter la densité atomique du liquide (réduire son volume libre), augmenter sa viscosité et ainsi réduire la vitesse de la germination et de la croissance cristalline. D'autre part, les méthodes exploitées pour l'élimination des inoculants et contaminants qui servent de sites de nucléation hétérogène comme nous avons montré auparavant.

1.2.2 Caractéristiques de l'état vitreux

Dans le paragraphe précédent, nous avons discuté la cristallisation lors de la solidification du liquide fondu et nous avons vu qu'afin d'éviter la cristallisation, il est nécessaire de refroidir le liquide assez rapidement c'est-à-dire avec une vitesse de refroidissement minimale qui dépend de la composition. La formation d'un verre devient un problème de stratégie.

Considérons le volume spécifique d'un alliage surfondu à l'état liquide. Son état est donné par le point "a" sur le diagramme $V(T)$ de la figure 1.4. Au cours du refroidissement, le volume diminue progressivement le long du segment "a-b-c" suivant le coefficient de dilatation/contraction thermique de l'état liquide où le point "b" correspond à T_l , température du liquidus. À cette

température, une quantité de cristaux est thermodynamiquement en équilibre avec le liquide. Pour une vitesse de refroidissement élevée et une bonne aptitude à l'amorphisation, la cristallisation par la germination homogène se produit si (i) il y a un grand nombre de germes présents dans la masse, combiné avec (ii) une vitesse de croissance cristalline suffisamment grande. Un rétrécissement du volume accompagne généralement la transformation du premier ordre qui est la cristallisation, et les cristaux formés continuent ensuite de refroidir le long de la ligne de contraction du cristal jusqu'au point "e".

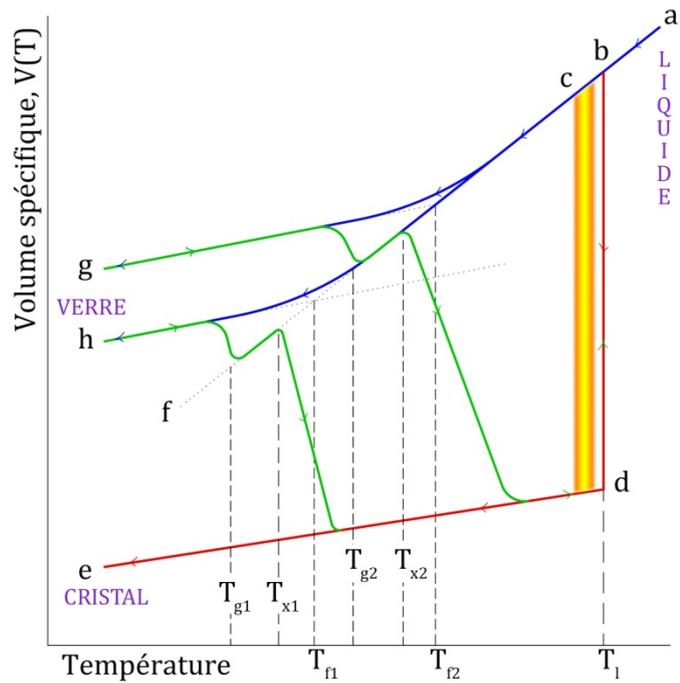


Figure 1.4 : Diagramme Volume spécifique-Température de solidification du métal liquide

Si la cristallisation n'a pas eu lieu en dessous de T_l , principalement à cause d'une vitesse de refroidissement élevée, le liquide se trouve dans l'état hors équilibre dit "sous-refroidi" le long du segment "b-c-f" qui est l'extrapolation de la ligne "a-b-c" et aucune discontinuité dans le diagramme V-T n'est observée. Avec le refroidissement, les atomes deviennent de moins en moins mobiles et la viscosité du système augmente rapidement. À une température suffisamment basse, les amas d'atomes ne peuvent plus se réarranger assez rapidement pour atteindre le volume spécifique $V_l(T)$ fixé par le coefficient de dilatation/contraction thermique du liquide surfondu. Alors la ligne V(T) fait un départ lisse de "b-c-f" et suit une ligne quasi droite (approximativement parallèle à la droite "d-e") jusqu'au point "g" pour un refroidissement rapide, ou jusqu'à "h" pour un refroidissement relativement lent. La matière dans la partie quasi droite de la ligne $V_v(T)$ correspond à l'état vitreux.

La région entre le début de déviation de la courbe du volume spécifique $V_l(T)$ du liquide sous-refroidi et l'achèvement à l'état solide vitreux $V_v(T)$ est celle de la « région de transition vitreuse ». On doit souligner que dans la mesure où la transition vitreuse n'est pas du premier ordre, V(T) ne montre pas de discontinuité au cours du refroidissement et la température fictive en dessous de laquelle la structure du liquide sous-refroidi est gelée en verre est obtenue par l'intersection de l'extrapolation des courbes $V_l(T)$ et $V_v(T)$.

Le début de la région vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement. Un refroidissement relativement lent permet à la structure de s'arranger pour que le volume spécifique suive "b-c-f" un peu plus loin, d'où le fait que le verre au point "h" aurait un volume inférieur (une densité atomique plus élevée) et une température fictive inférieure à celle d'un verre refroidi rapidement au point "g".

1.2.3 Propriétés thermiques et thermodynamiques de l'état vitreux

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le verre n'est qu'un liquide qui a perdu les degrés de translation de ses constituants et que la transformation du liquide en verre métallique passe par deux températures caractéristiques, la température de fusion T_f et la température fictive T_f . En revanche, lorsque l'on chauffe un verre métallique à partir de la température ambiante jusqu'à la fusion, un autre comportement est observé.

Avec la dilatation thermique pendant le chauffage, le volume spécifique du système évolue suivant la ligne $V_v(T)$ du solide vitreux (Figure 1.4, Page 25). En fonction de la vitesse de chauffage, cette dilatation du volume permet un réarrangement géométrique et topologique (appelé la « relaxation structurale » que l'on va discuter dans la section 1.4 de ce chapitre) vers un état solide plus stable et qui se manifeste par l'abaissement du volume spécifique pour rejoindre la ligne $V_l(T)$ du liquide sous-refroidi à une certaine « température de transition vitreuse » T_g .

Aux $T > T_g$, les atomes retrouvent leur liberté de translation et le matériau devient visqueux. Avec le démarrage de la cristallisation à T_x , le volume spécifique recommence à baisser vers celui de l'état cristallin ainsi que la mobilité atomique, jusqu'à l'élimination totale de la phase amorphe remplacée par un ou plusieurs réseaux ordonnés. À partir de cette étape, le volume suit de segment "e-d" jusqu'à la fusion (Figure 1.4, Page 25).

Pratiquement, la technique de l'analyse thermique différentielle est utilisée pour examiner les transformations au cours du chauffage. Un phénomène endothermique correspondant à la transition vitreuse se produit à T_g . Ce phénomène correspond à une

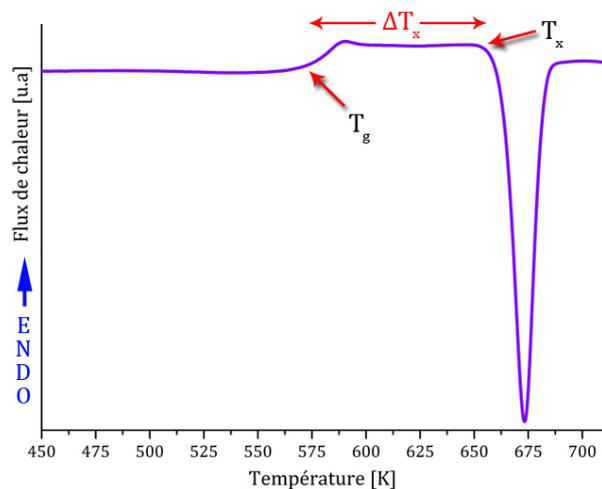


Figure 1.5 : Diagramme DSC d'un verre métallique

augmentation de la chaleur spécifique $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pv}$ où C_{pl} et C_{pv} sont les chaleurs spécifiques du liquide et du verre respectivement, et la forme exacte de la transition dépend de la vitesse de chauffage [30]. À plus haute température (T_x) intervient un phénomène exothermique qui correspond à la cristallisation (Figure 1.5). L'intervalle en température entre la transition vitreuse à T_g et la cristallisation à T_x est appelé la « région du liquide surfondu » ΔT_x .

Pour un alliage amorphe, les valeurs de la température fictive T_f et de la température de transition vitreuse T_g sont fonction de la vitesse de refroidissement et de chauffage respectivement et on peut imaginer qu'elles sont très proches pour la même vitesse dans les sens opposés. Dans la suite de ce mémoire, nous allons confondre les deux termes et T_g , la température de transition vitreuse, sera celle qui désignera la transition vitreuse pour les cycles de refroidissement/chauffage.

Lorsque que les cinétiques le permettent, une transition du premier ordre s'effectue à température constante. La cristallisation, comme la fusion, est une transition de phase du premier ordre, traduite par une discontinuité des grandeurs thermodynamiques telles que le volume V , l'entropie S et l'enthalpie H . Par contre, le changement de ces variables est continu à la température de transition vitreuse (changement des pentes à T_g), et ce sont les dérivées des grandeurs thermodynamiques qui subissent une discontinuité à T_g (Figure 1.6) [31] telles que la dilatation thermique $\alpha_{th} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, la chaleur spécifique $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ et la compressibilité $B = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

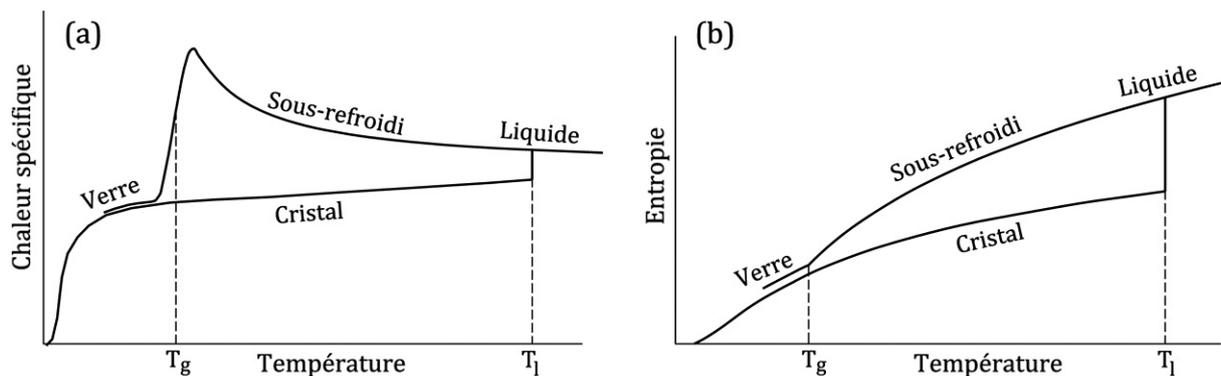


Figure 1.6 : Schéma descriptif de la variation de la chaleur spécifique et de l'entropie d'un alliage en fonction de la température [31]

La métastabilité est un état rendu stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. L'état vitreux est un exemple de la métastabilité puisqu'à la température ambiante, la transformation vers l'état stable (cristallisation) est pratiquement non observable. À plus hautes températures, la vitesse de transformation de phase est augmentée et le verre se transforme en cristal.

1.3 Aspect cinétique de la vitrification

Expérimentalement, le paramètre clef de la formation du verre métallique est la viscosité η ou son inverse, la mobilité atomique. Comme le montre le schéma de la figure 1.7, à l'état liquide, la viscosité d'un métal a des valeurs inférieures à l'unité. Lorsque l'alliage fondu est trempé pour éviter la cristallisation, la viscosité augmente rapidement en dessous de T_l . À des températures près de T_g , la configuration atomique devient gelée (accompagné de la baisse d'entropie configurationnelle) à cause de la haute viscosité qui empêche le réarrangement

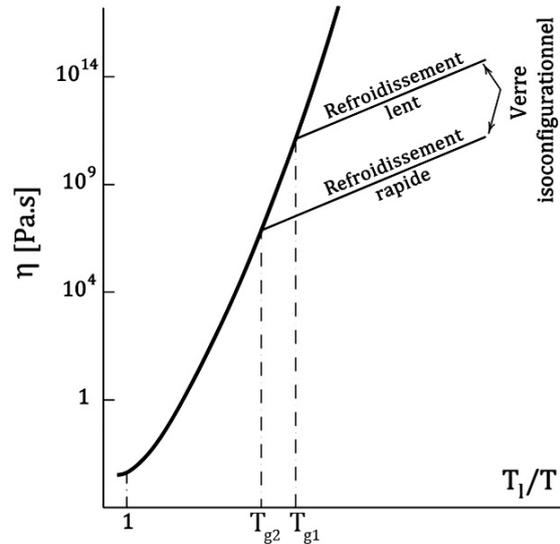


Figure 1.7 : La viscosité en fonction de la température réduite lors de la solidification

structural. Cette transition vitreuse d'origine cinétique se manifeste par un changement discontinu des pentes de courbes de contraction thermique telles que montrées dans la figure 1.4 (Page 25) et une discontinuité de la pente logarithmique de la viscosité $\eta(T)$ dans la figure 1.7. Les atomes n'ont alors plus le temps de se réarranger, ils restent dans une structure atomique correspondant à celle du liquide figé par la trempe à T_g . Cet état vitreux non-relaxé appelé « verre isoconfigurationnel » correspond à une densité atomique et un taux de défauts et de volume libre caractéristique de son état de liquide sous-refroidi.

La viscosité η et le coefficient de diffusion atomique $D(T)$ sont liés par la relation de Stokes-Einstein $D = k_B T / (3\pi\eta l)$, où l est le diamètre atomique moyen et k_B la constante de Boltzmann. Davies [32] a donné une expression de la fréquence de germination du cristal I_v par unité de volume à l'état stationnaire (pour un temps transitoire de formation du germe négligeable). Dans cette expression la fréquence est le produit d'un terme thermodynamique qui dépend de la probabilité d'une fluctuation pour vaincre la barrière de germination pour atteindre la taille critique (voir Équation 1.2, Page 21) et d'un terme cinétique qui dépend de la diffusion atomique (et ainsi de la viscosité) :

$$I_v = \frac{A_v}{\eta(t)} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = A'_v D(T) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.11}$$

Le paramètre A_v est une constante de l'ordre de 10^{32} Pa.s/(m³.s). En outre, comme dans l'équation 1.2, $\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \sigma_{LC}^3 / (\Delta g(T))^2$ est la barrière de germination pour former un germe

sphérique, Δg étant la variation d'énergie libre de Gibbs (par unité de volume cristallisée) et σ_{LC} l'énergie d'interface entre le liquide et le germe. La dépendance thermique de Δg peut être approchée par une fonction de sous-refroidissement, c.-à-d., $\Delta g(T) \approx \Delta H_f(T_1 - T)/T_1$ où ΔH_f est l'enthalpie molaire de fusion.

La viscosité du liquide est communément décrite par une modification de la relation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [33],

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{\delta T_0}{T - T_0}\right) \quad \text{Équation 1.12}$$

où δ est le paramètre de fragilité ($1 \leq \delta \leq 100$), T_0 la température de VFT, et η_0 une constante inversement proportionnelle au volume molaire du liquide. Physiquement, T_0 est la température où la viscosité deviendrait infinie. La fragilité décrit le degré de la déviation de la viscosité d'un liquide sous-refroidi à un comportement d'Arrhenius. Un liquide est dit "fragile" pour $\delta < 10$ et "fort" pour $\delta > 20$. Les liquides forts ont une viscosité d'équilibre plus élevée et montrent une variation de type Arrhenius avec la température.

La température du liquidus, la température de VFT et la fragilité influencent considérablement les cinétiques de la germination de phases cristallines. En utilisant les abréviations $T_r = T/T_1$, $T_{r0} = T_0/T_1$ (la température de VFT réduite) et $A = 16\pi\sigma^3/(3k_B T_1 \Delta H^2)$, le taux de germination homogène du cristal devient :

$$I_v = \frac{A_v}{\eta_0} \exp\left(-\frac{D^* T_{r0}}{T_r - T_{r0}}\right) \exp\left(-\frac{A}{T_r(1 - T_r)^2}\right) \quad \text{Équation 1.13}$$

Le premier terme exponentiel décroît rapidement avec le sous-refroidissement dans la gamme $T_{r0} < T_r < 1$ pendant que le deuxième terme exponentiel croît dans la même gamme. Donc, le taux de germination maximal se produit au sous-refroidissement intermédiaire. D'après l'équation 1.13, le taux de germination est plus faible pour les valeurs plus élevées de la température de VFT réduite. Turnbull [2], utilisant l'approximation $T_g = T_0$ et la température de transition vitreuse réduite $T_{rg} = T_{0r}$ trouve que la fréquence de la germination homogène devient faible pour $T_{rg} \geq \frac{2}{3}$. Les mesures de la viscosité sur les verres métalliques massifs [34] montrent que la température de VFT est substantiellement plus petite et elle atteint, par exemple pour le $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ (Vit1), seulement 60% de la température de transition vitreuse. Le paramètre de fragilité est approximativement 20 et la viscosité à T_1 est de l'ordre de 1 Pa.s. Cette valeur est mille fois plus grande que celle des métaux liquides purs. L'application de la théorie de Turnbull aux plus grandes valeurs de δ ($\delta \approx 5$ [2]) montre que la formation du verre métallique

peut être accomplie pour $T_{rg} \approx 0.6$. Un comportement type "liquide fort" dans un verre métallique réduit le taux de germination et de croissance des cristaux, et donc contribue grandement à l'aptitude à l'amorphisation.

En résumé, les paramètres importants qui améliorent la formation du verre sont un ratio élevé de la température de transition vitreuse divisée par la température du liquidus, une haute viscosité d'équilibre avec un comportement de liquide fort et un plus grand nombre d'éléments composants qui diffèrent en dimension atomique et structure électronique. Cela nous amène à présenter les différents critères proposés pour l'aptitude à l'amorphisation.

1.3.1 Aptitude à l'amorphisation (Glass Forming Ability GFA)

Nous avons vu que, du point de vue technologique, il est impossible de vitrifier un métal pur. En effet, tous les verres métalliques connus sont constitués de deux ou trois éléments au minimum.

Dans les années 1970-2000, deux indicateurs de la GFA étaient couramment utilisés [35, 36] : $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ et $T_{rg} (= T_g/T_l)$ où T_g est la température de transition vitreuse, T_x celle de cristallisation et T_l celle de fusion (liquidus). Cependant, avec le développement de nouvelles compositions de verres métalliques, les deux indicateurs montrent des corrélations peu satisfaisantes [37-39]. En observant une variation de volume quasi-nulle lors de la cristallisation des liquides amorphisables, Yavari a démontré l'importance de la grande compacité de l'alliage liquide pour les cinétiques de l'amorphisation : un petit changement de volume lors de la solidification est une propriété générale des alliages ayant une bonne GFA [28, 37-39].

Par ailleurs, Desré [40] a évalué l'influence du nombre de constituants sur la cristallisation en calculant la probabilité d'existence de fluctuations de composition nécessaires pour la germination. La probabilité pour que ces fluctuations se produisent est réduite d'un facteur 10 avec l'ajout d'un nouveau constituant.

De son côté, Inoue [41] a proposé trois critères pour la formation d'un verre métallique :

- I. L'alliage polyconstitué doit être composé d'au moins trois éléments.
- II. Les principaux éléments doivent avoir une différence de taille atomique au-delà de 12%.
- III. Les principaux éléments doivent avoir une enthalpie de mélange négative.

Ces critères, Bien qu'ils soient empiriques et basés sur un grand nombre de données expérimentales, peuvent être associés à différents aspects théoriques. Thermodynamiquement,

pour avoir une meilleure GFA, il faut que la transformation liquide-cristal possède une énergie libre motrice faiblement négative. Le deuxième principe de la thermodynamique formule cette énergie par $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T)$, ce qui nécessite une enthalpie de fusion ΔH faible et une entropie de fusion ΔS élevée. La formule de l'entropie de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega_E$, où k_B est la constante de Boltzmann et Ω_E le nombre d'états microscopiques, prouve que la multiplication de constituants de l'alliage fait augmenter le terme entropique et, par conséquent baisse l'énergie libre de transformation en valeur absolue. Par ailleurs, la multiplication de constituants de tailles différentes augmente la compacité de la structure amorphe et diminue le terme enthalpique [37].

Topologiquement, avec un choix approprié des rapports de rayons atomiques des éléments, la densité de l'empilement atomique aléatoire serait augmentée dans le liquide. Par exemple dans les alliages amorphisables à base d'aluminium, Lisboa et al. [42] ont étendu le modèle d'instabilité topologique d'Egami et Waseda [43] en introduisant un paramètre appelé "lambda" calculé à partir des rayons atomiques des éléments de l'alliage. Pour un alliage dont la composition est $A_1B_{c_B}C_{c_C}D_{c_D}...Z_{c_Z}$ le paramètre λ est défini par :

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i |(r_i/r_{Al})^3 - 1| \quad \text{Équation 1.14}$$

où c_i et r_i sont respectivement le pourcentage atomique et le rayon atomique des éléments B à Z. Selon le critère proposé la structure est amorphe pour $\lambda > 1$, et nanocristalline pour $\lambda \leq 1$. Plus généralement, le modèle d'empilement efficace de clusters (efficient cluster packing) de Miracle [44] est basé sur le fait que les meilleurs systèmes pour former un verre ont habituellement une plus haute densité typiquement 98-99% de la densité de l'état cristallin de la même composition.

À son tour, une chaleur de mélange négative produit un ordre chimique à courte distance [45]. La combinaison d'une grande différence de taille atomique et d'une chaleur de mélange négative favorise la formation d'amas (clusters) moins mobiles et donc augmente la viscosité, réduit la diffusivité et enfin facilite la vitrification.

1.3.2 Exemple d'aptitude à l'amorphisation

L'alliage $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ obtenu en structure complètement amorphe avec la vitesse de refroidissement minimum de $0.067 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [46] est un des meilleurs exemples d'une grande aptitude à l'amorphisation. La composition de cet alliage est quasi-eutectique dans le système

quaternaire Pd-Cu-Ni-P, mais les chaleurs de mélange entre Pd-Cu et Pd-Ni sont nulles ou presque. En plus, cet alliage est constitué de quatre éléments de nature chimique différente et la différence de taille atomique entre le Pd, le Cu ou le Ni n'est que de 10%.

En utilisant les fortes énergies et intensités de lumière mono-chromatisée disponible sur la ligne ID11 (dirigée par Dr. G. Vaughan) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), nous avons pu confirmer en direct cette grande aptitude à l'amorphisation lors d'un essai de vitrification avec une acquisition in-situ quasi-continue de la diffraction en transmission. Le principe et les spécifications techniques de l'expérience sont présentés dans le chapitre 2.

Nous avons chauffé un échantillon de $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ à partir de l'état vitreux, de la température ambiante jusqu'à 873 K au-delà de la température de fusion. Une vitesse de chauffage de $85 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisée entre la température ambiante et 633 K et de $40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 633 K et 873 K. Pendant le chauffage, les spectres de diffraction sont obtenus avec un temps d'acquisition et de traitement de 10 secondes par spectre. Ensuite, l'alliage fondu est refroidi jusqu'à la température ambiante à un taux de refroidissement de $500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et un temps d'acquisition de 2 secondes. La figure 1.8 présente les spectres obtenus au cours des cycles de chauffages/refroidissement.

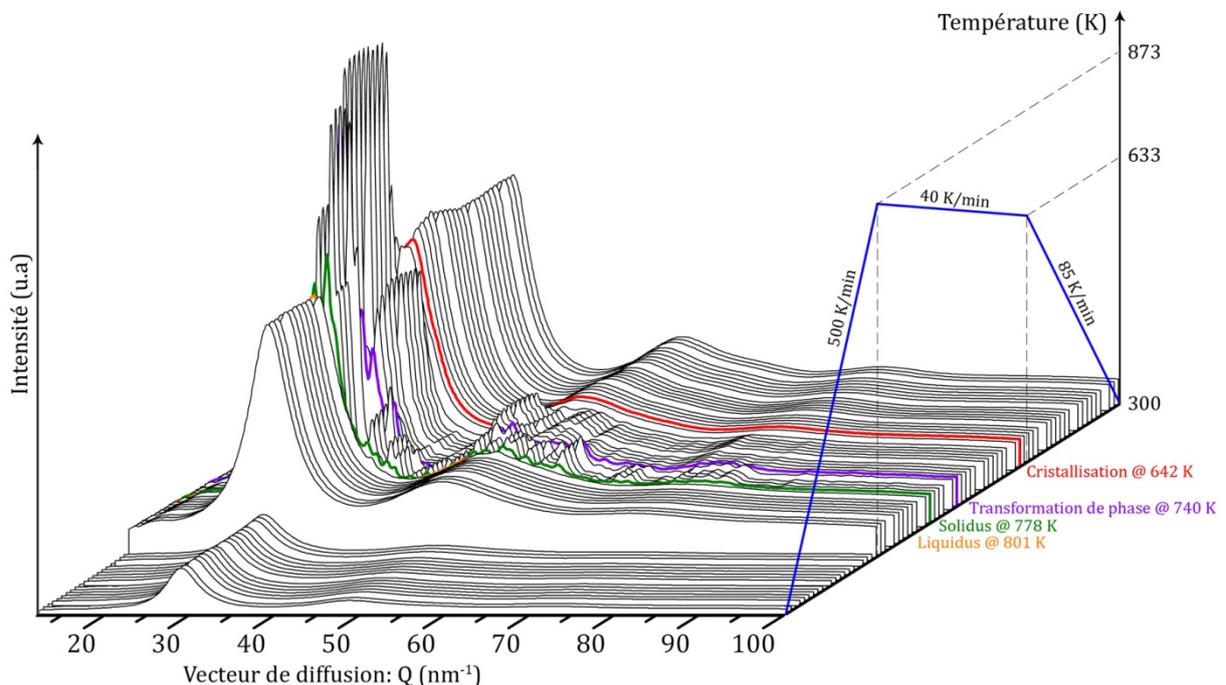


Figure 1.8 : Série de spectres de diffraction au cours de la vitrification de l'alliage $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$

À la température ambiante, le spectre de diffraction montre les halos typiques d'une structure amorphe. Les pics de Bragg commencent à paraître à 642 K, manifestant la formation de cristallites dans la matrice amorphe (Figure 1.9). Les pics de Bragg continuent de gagner en intensité avec l'augmentation de la température jusqu'à 740 K où un changement de position des

pics a lieu signifiant une transformation de la phase cristalline. À 778 K, les pics de cristallisation commencent à perdre leur netteté lorsqu'une partie du solide cristallin fond (solidus) et cela continue jusqu'à la disparition complète des pics. À 801 K, le métal est complètement fondu.

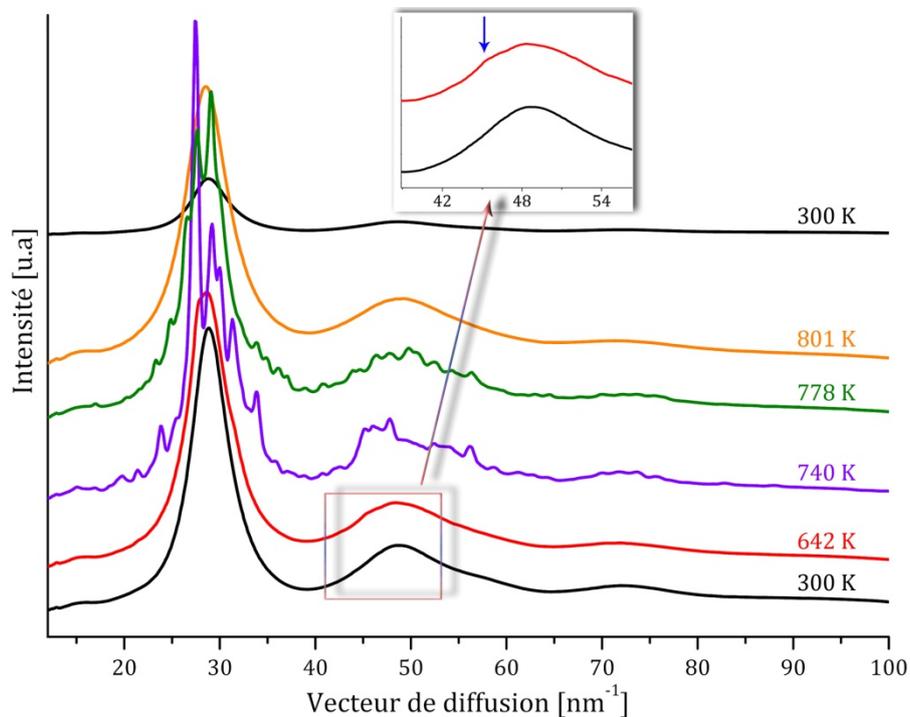


Figure 1.9 : Spectres de diffraction choisis pour montrer la structure amorphe avant et après la liquéfaction, la cristallisation et la fusion de l'alliage $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$

Les spectres de diffraction gardent une forme lisse pendant le refroidissement sans apparition de pics de cristallisation jusqu'à la température ambiante et l'alliage se trouve à nouveau à l'état vitreux. La différence en intensité entre les spectres avant et après la vitrification in-situ vient de la différence du temps d'acquisition et du changement de la forme de l'échantillon après fusion.

La figure 1.10 montre la courbe DSC obtenue pour un échantillon de l'alliage $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ avec une vitesse de chauffage de $40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Le début de la cristallisation (signal exothermique) est observé à 648 K, ce qui est en accord avec l'observation faite par la diffraction, étant donné que les conditions de l'expérience donnent une résolution d'acquisition de 6.7 K entre deux spectres successifs.

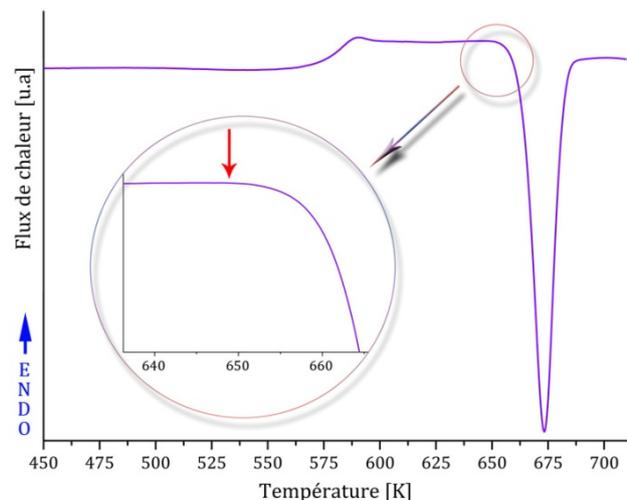


Figure 1.10 : Courbe DSC de la composition $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ à une vitesse de chauffage de $40 \text{ K}/\text{min}$

Cette expérience montre de façon directe le processus de vitrification de l'alliage $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ qui possède la meilleure aptitude à l'amorphisation parmi toutes les nuances métalliques amorphes connues jusqu'à présent.

1.4 Notion de volume libre et relaxation structurale

L'idée de volume libre revient depuis longtemps. Il y a presque un siècle depuis qu'il a été reconnu que la viscosité d'un liquide dépend de son volume spécifique. L'équation de Doolittle [47] était l'équation novatrice pour toutes les théories de volume libre :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{bv^*}{v_f}\right) \quad \text{Équation 1.15}$$

où b est une constante de l'ordre d'unité, v^* et v_f sont le volume occupé et le volume libre par atome respectivement. Mais le succès de Cohen et Turnbull [48] à quantifier ce concept, a rendu cette idée largement applicable. Un liquide est une matière condensée et un atome est piégé dans la "cage" d'atomes avoisinants sauf s'il y a assez d'espace vide (plus grand que v^*) à côté et que l'atome peut sauter dans cet espace. Alors, le coefficient d'autodiffusion dans le liquide est donné par une expression semblable à l'équation de Doolittle :

$$D = D(v^*) \int_{v^*}^{\infty} p(v) dv = D(v^*) \exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \quad \text{Équation 1.16}$$

où δ est une constante géométrique de l'ordre de l'unité (entre 0.5 et 1) qui corrige le chevauchement entre les sites de volume libre, et $p(v)$ la probabilité de distribution de l'espace entre les atomes.

Cette notion de volume libre permet de relire le scénario de la formation de l'état vitreux de la manière suivante : lorsque le liquide est refroidi, le volume de la matière diminue d'une manière analogue à celle présentée sur la figure 1.4 (Page 25). La transition liquide-verre se produirait lorsque le volume libre diminue en dessous d'une valeur critique " v_f " de telle sorte que la mobilité atomique devienne insuffisante pour changer la configuration du liquide de façon continue dans l'échelle du temps expérimental.

Récemment, Yavari et al. [49] ont présenté une mesure quantitative de volume libre dans plusieurs alliages de verres métalliques par acquisition in-situ des spectres de diffraction de rayons-x en transmission. Le principe est d'utiliser la relation d'Ehrenfest [50, 51] obtenue de la formule de Debye pour l'intensité $I(Q)$ et le carré du facteur de structure $F(Q)^2$. Les valeurs

mesurées de volume libre d'excès sont de l'ordre de 0.2 à 0.3 %. Elles correspondent à la densification des rubans mesurée par un dilatomètre [52], et sont cohérentes avec l'interprétation de la transition vitreuse en terme de volume libre [30].

D'autre part, l'évolution structurale des amorphes au cours des traitements thermiques a fait l'objet de différentes études [53-55]. Cette évolution n'est pas parfaitement comprise. Elle est généralement associée à un réarrangement atomique, ou une diminution du volume libre piégé lors de la trempe et une modification des positions des atomes (ordre chimique et ordre topologique). Un certain nombre de propriétés des verres métalliques et la tendance générale de leurs changements sont dus à la relaxation structurale [56]. Le changement le plus fondamental est une légère densification de l'ordre de quelques dixièmes de pour cent [57] qui néanmoins produit importantes modifications des cinétiques de transport atomique par les paramètres tels que la viscosité et la diffusivité qui sont très touchées, et les changements atteignent plusieurs ordres de grandeur [58].

Les études calorimétriques permettent cependant d'acquérir une bonne connaissance phénoménologique de cette évolution [59, 60]. La relaxation lors d'un recuit donne lieu à une densification et dégage une chaleur dite de relaxation " ΔH_r " mesurable par calorimétrie différentielle à balayage. Ce phénomène exothermique est sans doute lié à la disparition de zones de contraintes internes d'un certain renforcement d'ordre chimique mais surtout d'une disparition du volume libre piégé lors d'une trempe. À l'échelle atomique, ces unités de volume libre constituent des zones de contraintes de type "tension", "dilatation" ou "cisaillement" local mais il y a aussi des zones où trop d'atomes ont été contraints dans des volumes plus faibles que le volume moyen par atome, ce qui crée des zones de contraintes de type "compression".

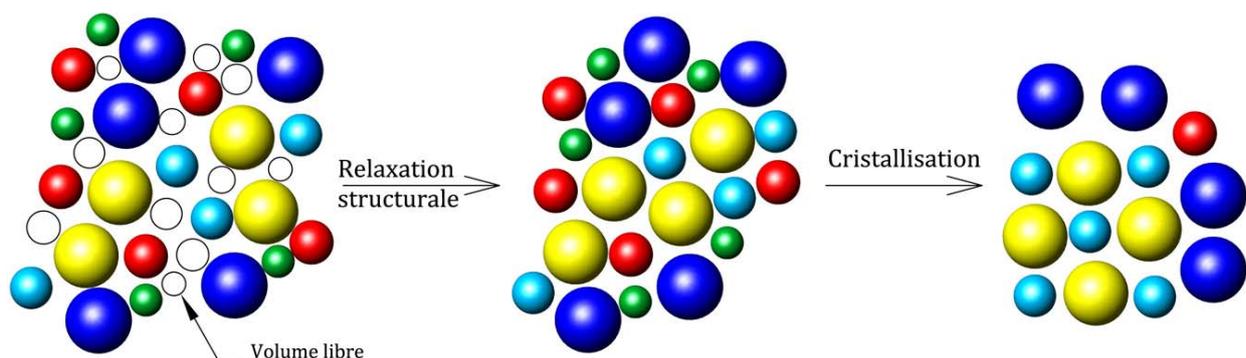


Figure 1.11 : Représentation schématique de l'évolution de la structure atomique d'un verre métallique lors de la relaxation structurale et la cristallisation

Au cours des recuits en dessous de la température de transition vitreuse on perd une partie de l'enthalpie et du volume libre (Figure 1.11) piégés lors de la formation du verre, et le verre se relaxe progressivement vers l'état d'équilibre métastable du liquide surfondu. Si nous

poursuivons le traitement thermique plus longtemps ou à une température plus proche de la température de cristallisation T_x , la phase vitreuse disparaît au profit de cristaux.

De nouvelles études de la relaxation structurale ont été faites par mesures du volume libre d'excès au cours des cycles de chauffage au moyen de la diffraction de rayons-x en transmission au synchrotron de l'ESRF à Grenoble [61].

Du point de vue des applications, la relaxation structurale peut mener à la fragilité et ainsi être considérée comme un inconvénient. Par exemple, les bonnes propriétés magnétiques ne sont obtenues qu'après un recuit de relaxation ce qui rend la phase amorphe fragile et difficile à manipuler ultérieurement [62]. Nous allons discuter des mécanismes de la relaxation structurale et de la fragilisation thermique plus en détails dans le chapitre 4.

1.5 La structure atomique de l'état amorphe

La description de la structure atomique d'un verre est un défi majeur. Les méthodes d'étude les plus courantes de cet état structural sont les techniques de diffraction des rayons-x, des électrons et des neutrons, et des méthodes plus locales comme la spectrométrie Mössbauer [63] et la résonance magnétique nucléaire (EXAFS) [64]. Par diffraction des rayons-x, les matériaux cristallins produisent des spectres de raies à partir desquels l'on peut déduire avec précision la position des atomes distribués selon une périodicité tridimensionnelle dans l'espace. Il n'en est pas de même pour les matériaux amorphes où la répartition des atomes n'est pas régulière et ne présente pas d'ordre à longue distance.

Toutefois, l'environnement local est souvent proche de celui trouvé dans les cristaux : il y a un ordre à courte distance. On utilise le concept de fonction de distribution radiale (RDF : Radial Distribution Function) $F(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ où $\rho(r)$ est le nombre d'atomes par unité de volume à la distance "r" d'un atome d'origine (Figure 1.12). Cette fonction représente le nombre d'atomes situés dans une sphère de rayon "r" centrée sur l'atome d'origine. Elle a une valeur 0 pour r inférieur au rayon atomique du plus petit atome constituant et tend vers $4\pi r^2 \rho_0$ 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, ... atomes voisins ainsi que leur nombre [65].

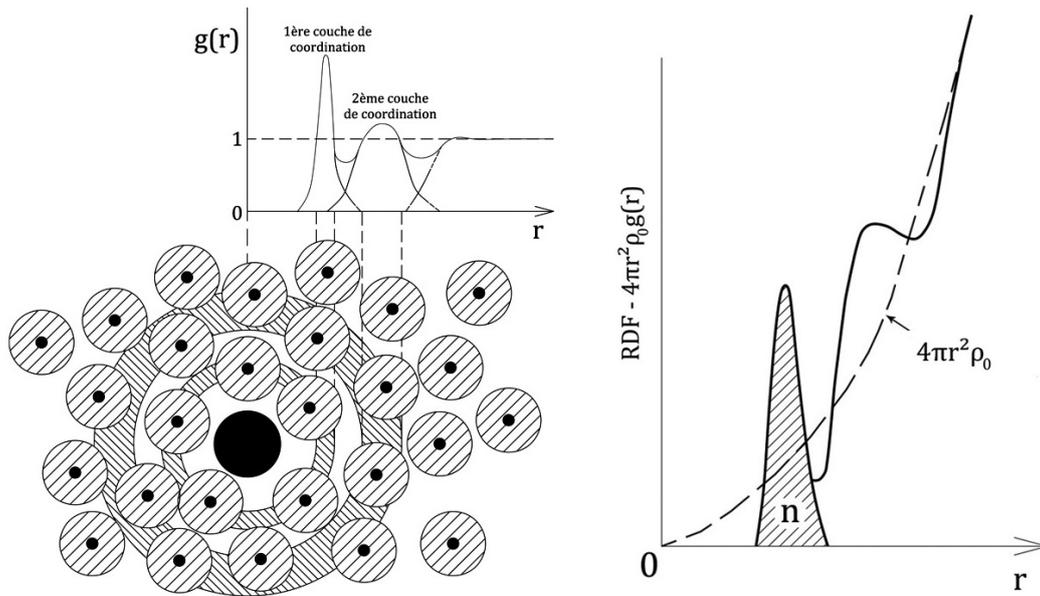


Figure 1.12 : Schéma illustratif d'une structure amorphe et de la fonction de distribution de paires

À partir des données de diffractions, le facteur de structure $S(Q)$ est calculé par :

$$S(Q) = \frac{I(Q) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2} \quad \text{Équation 1.17}$$

où $I(Q)$ est l'intensité diffusée expérimentale des rayons-x (en unité électronique) corrigée de la polarisation et de la diffusion Compton, et les grandeurs $\langle f^2 \rangle$ et $\langle f \rangle^2$ sont définis par :

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i c_i f_i^2 \quad \text{et} \quad \langle f \rangle^2 = \left(\sum_i c_i f_i \right)^2 \quad \text{Équation 1.18}$$

où c_i et f_i sont respectivement le pourcentage atomique et le facteur de diffusion atomique des atomes de type i [65].

Ensuite, $\rho(r)$ est obtenue par la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$ par :

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) = \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty [S(Q) - 1] \sin(Qr) \cdot Q dQ \quad \text{Équation 1.19}$$

où Q est le module du vecteur d'onde, différence entre ceux des vecteurs d'onde incident et diffracté. Q est donné par $Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$, θ est l'angle de dispersion, λ la longueur d'onde des rayons-x et $g(r)$ est appelée la fonction de distribution de paires (PDF). Elle peut être dérivée de l'équation 1.19 comme :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty [S(Q) - 1] \sin(Qr) \cdot Q dQ = 1 + \frac{G(r)}{4\pi r \rho_0} \quad \text{Équation 1.20}$$

PDF est une fonction unidimensionnelle et nous avons donc besoin de modèles qui décrivent la structure tridimensionnelle du verre à l'échelle atomique dont la projection unidimensionnelle pourrait être comparée à la fonction de corrélation/distribution de paires PDF expérimentalement obtenue.

1.6 Modèles structuraux des matériaux amorphes

Historiquement, Bernal [66, 67] a proposé un modèle de liquide monoatomique où les atomes s'organisent en empilement tétraédrique de sphères dures de (DRP : Dense Random Packing of hard spheres). Comme l'espace ne peut être rempli par un empilement tétraédrique, on peut s'attendre naturellement à l'apparition à l'échelle atomique, de cavités dans cette structuration sous le nom de "cavités canoniques" ou "cavités de Bernal" (Figure 1.13).

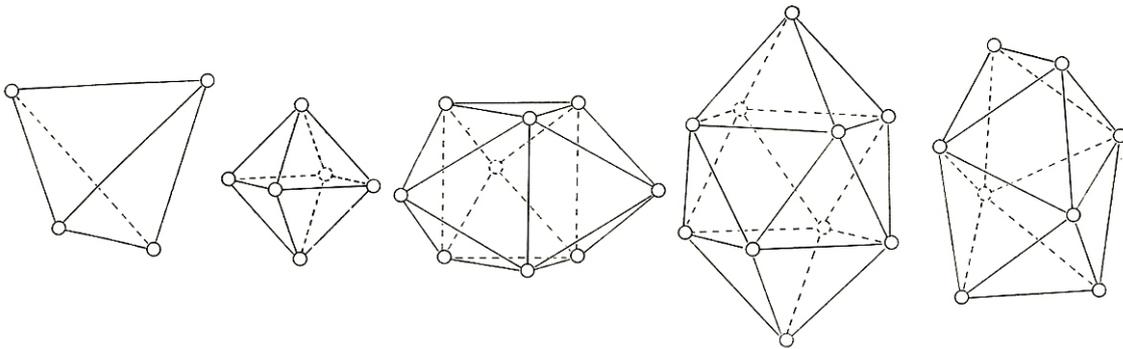


Figure 1.13 : Les cinq cavités canoniques du modèle de Bernal [67]

Prenant le modèle de Bernal comme base, Polk [68] a proposé que les petits atomes métalloïdes, dans les amorphes de type métal-métalloïde, remplissent les cavités de Bernal les plus larges entre les atomes du métal de façon interstitielle. Dans ce modèle, la composition globale est telle qu'il n'y a pas de contact entre métalloïdes (proche-voisins métalloïde-métalloïde).

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) [69-72]. Néanmoins, les densités obtenues par le biais de ces modèles sont très inférieures aux valeurs expérimentales [69, 71].

Ces problèmes ont été résolus en intégrant des potentiels interatomiques plus ou moins "mous" permettant aux sphères dures de s'interpénétrer. Gaskell [73] a reconstruit la structure des

amorphes métal-métalloïde par l'empilement de prismes trigonaux, principales unités structurales de son modèle (Figure 1.14).

De façon générale, quoique le modèle plus simple de Polk-Bernal semble adéquat pour les teneurs en métalloïde inférieures à 20%, le modèle quasi-chimique de Gaskell

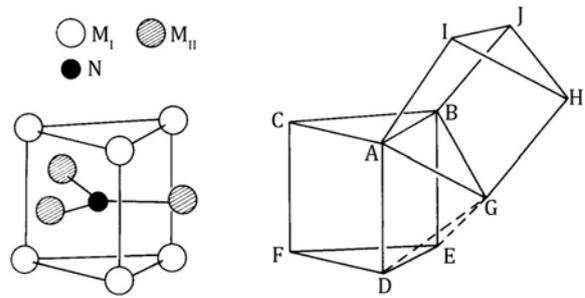


Figure 1.14 : Empilement de prismes trigonaux proposé par Gaskell [73]

reconnaissant le caractère partiellement covalent des liaisons atomiques semble mieux adapté aux amorphes de composition proche de M_3N (M : métal, N : métalloïde) [74].

En étudiant les alliages amorphes binaires métal-métalloïde et en généralisant le modèle de d'empilement de Gaskell, Dubois et Le Caër [75], ont montré que la notion de désordre maximum habituellement associée aux empilements de sphères dures doit être remplacée par une notion de désordre minimum, compatible avec un empilement d'unités structurales définies par la chimie locale, et semblable à celle qui forme les composés cristallins de même composition que le verre.

Récemment, en imposant comme condition indispensable le fait expérimental que la structure atomique d'un alliage amorphe doit être telle qu'elle atteigne à 2% près la même densité que son état cristallin [37, 38], Miracle [76] a pu trouver des règles d'optimisation de l'ordre atomique local par la maximisation de la densité atomique.

Pour chaque soluté "B" et solvant "A" avec des rapports de rayons atomiques R_B/R_A , il a construit une première couche d'atomes proche-voisins "A" venant en contact avec l'atome central "B". Le cluster est considéré comme optimal (efficient) lorsqu'un nombre intégral de proche-voisins "A" peut se mettre en contact avec tous les autres "A" ainsi qu'avec l'atome central "B" simultanément (Figure 1.15). Suivant le rapport des rayons R_B/R_A , chaque combinaison A-B révèle sa propre coordination N.

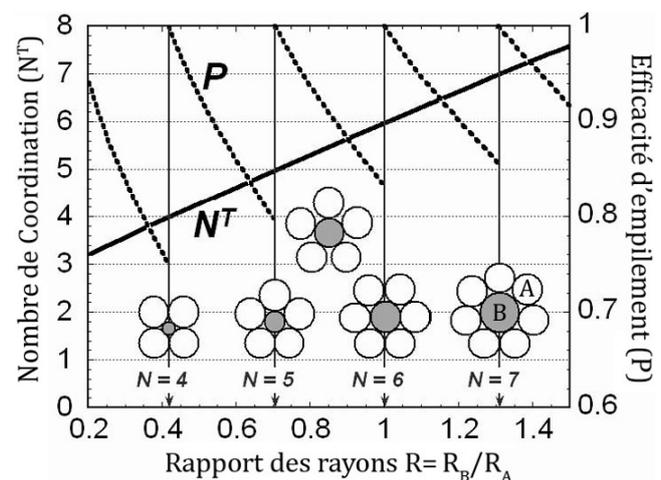


Figure 1.15 : Coordination théorique et efficacité d'empilement en fonction des rayons atomiques [76]

Notant que les fonctions de distributions radiales ou de paires atomiques dérivées des données de diffraction montrent des corrélations non-aléatoires jusqu'à 4 ou 5 distances interatomiques,

Miracle [77] a décrit les structures des verres métalliques en terme d'empilements compacts (par exemple cfc : cubique à faces centrées) de réseaux de clusters optimaux interpénétrés. Un degré de contrainte interne suffisant est introduit pour que ce "réseau" cfc de clusters perde sa cohérence sur une échelle de distance de l'ordre de 1.5 nm.

Le point essentiel de ce modèle est que comme tout réseau cfc, l'empilement des clusters crée naturellement des sites interstitiels octaédriques (un par cluster) et tétraédriques (deux par cluster). Les clusters optimaux sont constitués d'atomes "B" entourés d'atomes "A" et les sites interstitiels inter-clusters sont remplis par insertion d'atomes de troisième et quatrième composants "C" et "D" permettant ainsi la modélisation des structures de verres métalliques complexes (quaternaires) ABCD (Figure 1.16). Miracle a démontré que son modèle structural prévoit correctement les compositions de la quasi-totalité des verres métalliques connus [44].

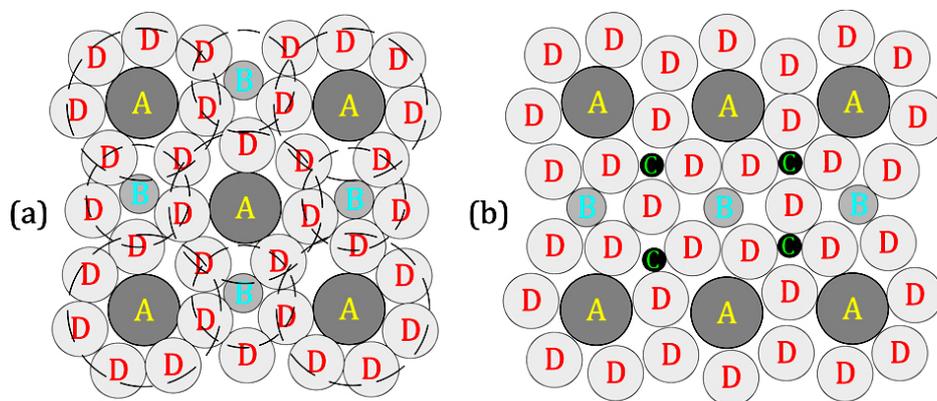


Figure 1.16 : Schéma bidimensionnel dans les plans : (a) $\{1\ 0\ 0\}$ et (b) $\{1\ 1\ 0\}$ d'une cellule cfc de clusters [44]

Yavari a confirmé l'utilité de l'approche Miracle pour décrire la corrélation de Hume Rothery entre la fréquence d'apparition des eutectiques et la stœchiométrie des systèmes binaires amorphisables [78].

Finalement, H. W. Sheng et al. [79] ont comparé les résultats de simulations faites par des outils performants (Reverse Monte Carlo (RMC) et simulation ab initio de dynamiques moléculaires (MD) aux données de diffraction, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure)). L'accord entre les résultats de diffraction et les simulations a été utilisé pour la validation des structures proposées.

1.7.2 Propriétés électriques

La résistivité des matériaux amorphes est plus élevée que celle des matériaux cristallins et plus proche de celle des métaux liquide. À la température ambiante, les valeurs sont généralement de l'ordre de 100-300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [84] (10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le fer pur). La résistivité à basse température est également importante. Le coefficient de température est faible, souvent inférieur à 10^{-4} K^{-1} . Cela est attribué à la diffusion des électrons de conduction par les atomes dans la structure désordonnée.

Certaines compositions présentent un coefficient de température négatif [85]. L'exploitation de la résistivité importante des verres métalliques permet son assemblage par effet Joule (Figure 1.18) sans cristallisation [86]. Ce procédé est prometteur au niveau industriel en permettant la réalisation de formes complexes.

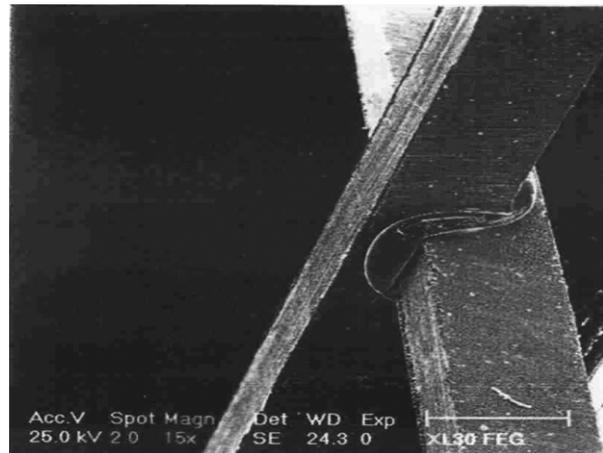


Figure 1.18 : Assemblage électromécanique de barres massives de l'alliage $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ [86]

1.7.3 Propriétés magnétiques

Un domaine d'application très exploité est celui des propriétés magnétiques des verres métalliques. Généralement, les verres métalliques contenant entre 70 et 90 % de métaux de transition (Fe, Co, et Ni) sont ferromagnétiques doux avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante.

En l'absence de réseau cristallin, on peut supposer qu'il n'y a pas d'anisotropie magnétique dans ces alliages amorphes. Cependant, en raison des conditions de préparation, les rubans de ces alliages ont toujours une anisotropie plus ou moins locale. Cette anisotropie peut être réduite par simple traitement thermique, ou orientée par traitement thermique sous champ ou sous contrainte [87, 88]. En l'absence de joints de grains et de précipités et avec une anisotropie magnétique très réduite (des perméabilités élevées), ces matériaux soumis à des champs magnétiques alternatifs produisent des pertes faibles et sont utilisés comme circuits magnétiques dans de nombreuses applications [89]. Ce ferromagnétisme doux fait que ces verres métalliques sont également très utilisés comme capteurs ultrasensibles.

1.7.4 Propriétés mécaniques

Il est maintenant établi que les verres métalliques possèdent une combinaison unique de très haute résistance mécanique et de dureté élevée due à une forte élasticité de l'ordre de 2%.

La disponibilité des données sur les propriétés mécaniques des verres métalliques a permis à Ashby et Greer [90] de les inclure dans la construction des cartes de sélection couvrant plus de 1500 types de matériaux, et de comparer quantitativement leurs propriétés basées sur différents indices de performance d'Ashby. Ils montrent que les verres métalliques occupent des positions bien distinctes comme on le voit sur la figure 1.19. Nous pouvons retenir de cette carte que les verres métalliques sont les matériaux qui se rapprochent le plus de leurs limites de la résistance théorique ($\mu/30$ où μ est le module de cisaillement [91]).

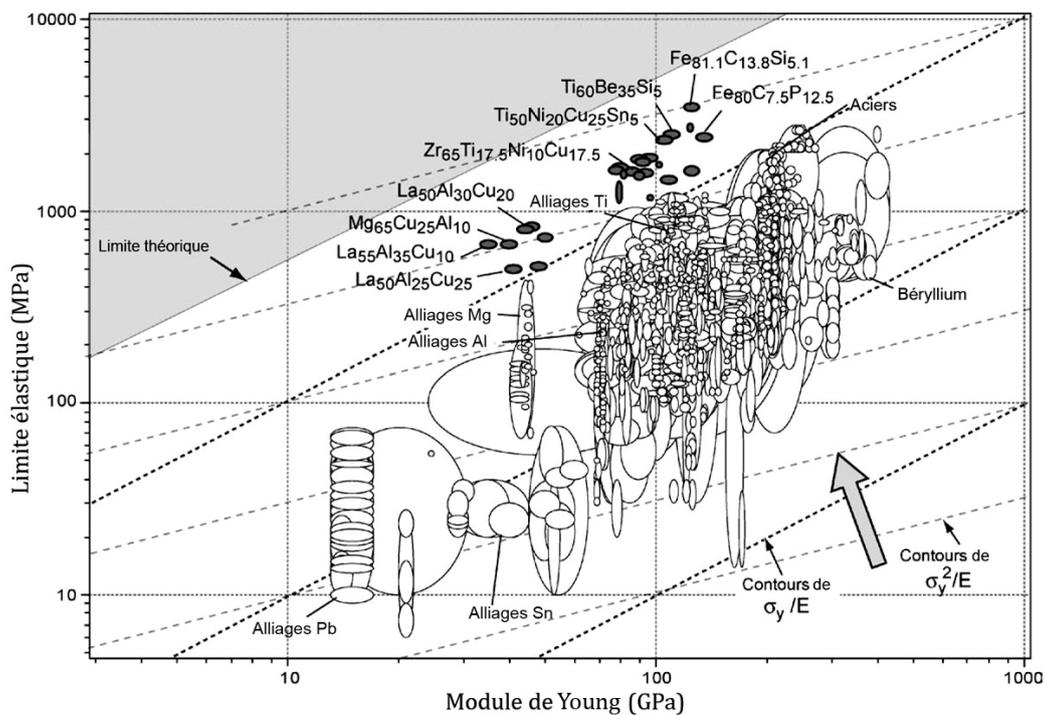


Figure 1.19 : La limite élastique en fonction du module de Young pour différents types de matériaux [90]

Cette limite élastique élevée, intéressante en soi, diminue cependant l'aptitude des verres métalliques massifs à l'usinage à la température ambiante. Ceci étant, Aljerf et al. [92] ont démontré que pour certaines compositions, la présence d'une large région du liquide surfondu dans laquelle la déformation se fait par écoulement visqueux newtonien facilite leur mise en forme (Figure 1.20).

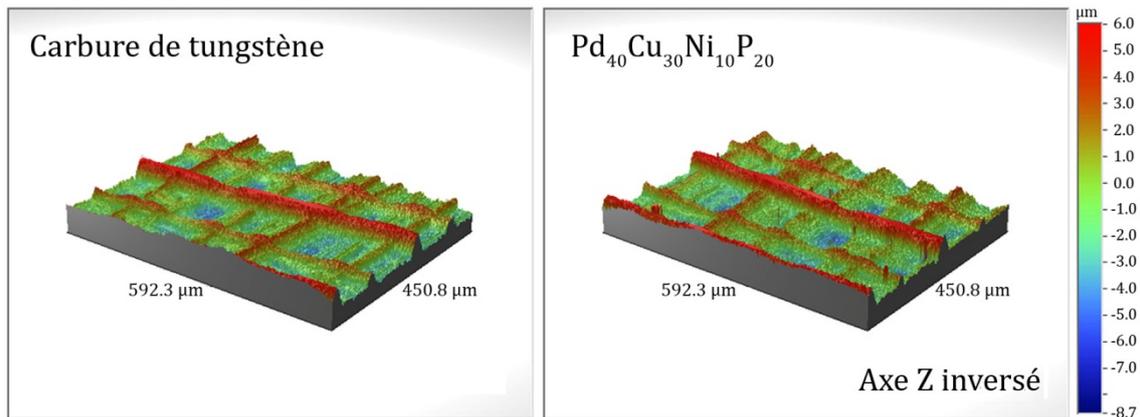


Figure 1.20 : Reproduction de reliefs à l'échelle micronique sur la surface d'un échantillon massif de $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ à partir d'un substrat en carbure de tungstène [92]

1.7.4.1 Modes de déformation des alliages métalliques amorphes

À la fin des années 70, F. Spaepen [93] a développé une carte de déformation pour un verre métallique où il propose deux modes de déformation :

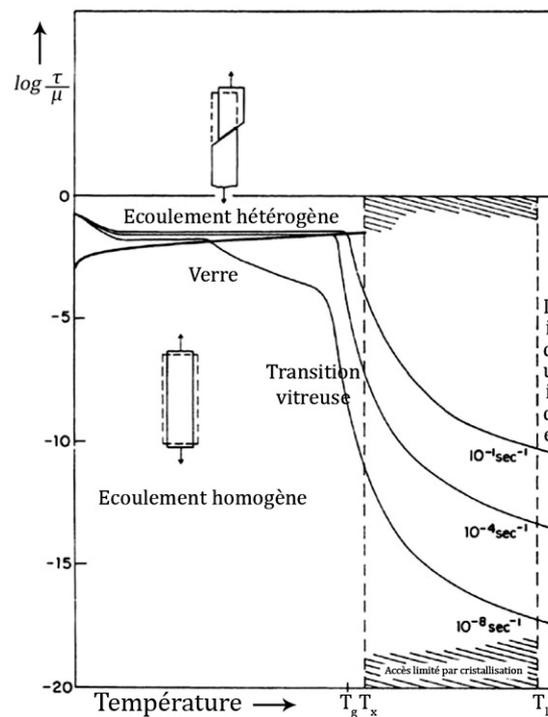


Figure 1.21 : Carte de déformation de verres métalliques développée par F. Spaepen en 1977 [93]

- Écoulement homogène globalement newtonien, où chaque atome de l'échantillon sollicité contribue à la déformation totale. En traction par exemple, la section de l'éprouvette se rétrécit uniformément et la rupture se produit après une déformation plastique extensive. Ce mode de déformation similaire au fluage intervient aux bas niveaux de contraintes et à hautes températures comme le montre la figure 1.21.

- Écoulement hétérogène où la déformation n'est pas uniforme. Elle se localise dans des bandes très minces (~ 10 nm) appelées « bandes de glissement ou de cisaillement ». Ce mode de déformation intervient à basse température ($T \leq 0.7 \times T_g$) et/ou à des niveaux de contraintes relativement élevés (Figure 1.21). Dans ce régime, la contrainte serait très peu sensible à la vitesse de déformation.

Ce comportement en déformation est similaire à celui de certains polymères fortement déformables à haute température (Figure 1.22.a), et fragiles à basse température (Figure 1.22.b).

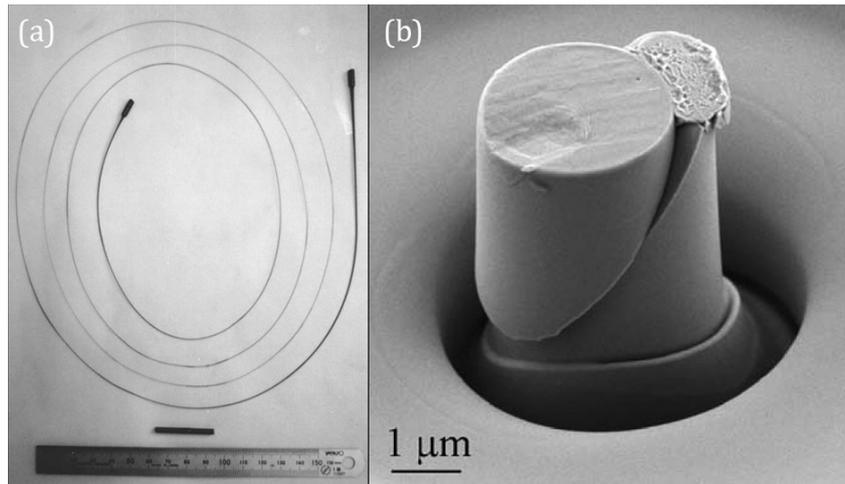


Figure 1.22 : Les deux modes de déformation : (a) homogène à hautes températures [94] et, (b) hétérogène à basses températures [95]

1.7.4.2 Déformation homogène à hautes températures (fluage)

La déformation homogène des verres métalliques a généralement lieu à des températures élevées ($> 0.7 \times T_g$) [96] où le matériau manifeste une plasticité importante sans présence de bandes de cisaillement [97].

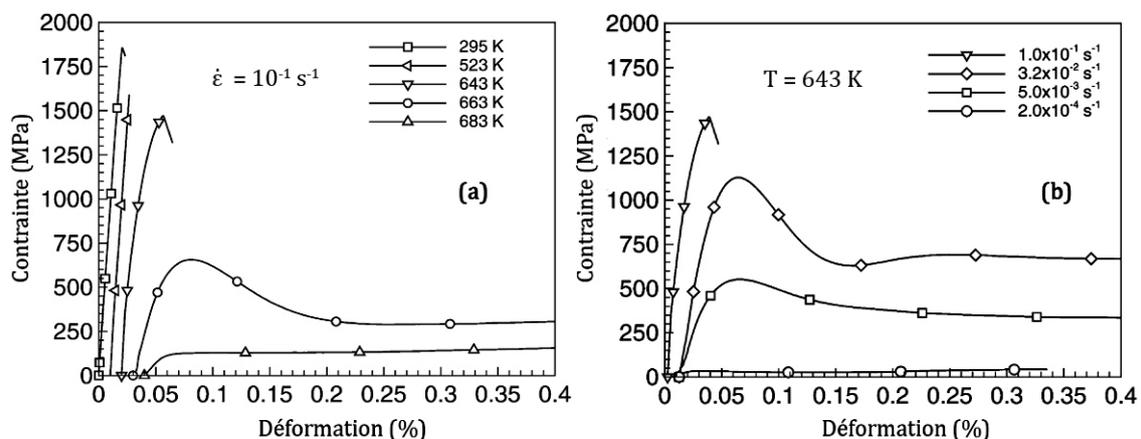


Figure 1.23 : (a) Comportement en compression en fonction de la température d'essai pour un VMM à base de Zr, (b) effet de la vitesse de déformation à $T=643$ K ($T_g=623$ K) [98]

La figure 1.23.a montre l'évolution du comportement d'un alliage amorphe commercial ZrTiCuNiBe avec la température d'essai à une vitesse de déformation constante (10^{-1} s^{-1}). Dans le régime de déformation homogène, la limite élastique diminue et l'élongation augmente avec la température et la courbe 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 "d'overshoot", évalué par la différence $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_s$, diminue pour une température d'essai élevée et pour une vitesse de déformation faible [99].

Il est généralement observé que, dans le régime de déformation homogène, un verre métallique se comporte comme un fluide newtonien à des vitesses de déformation faibles et devient non-newtonien ($m \neq 1$ dans l'équation $\dot{\epsilon} = k\sigma^m$ où $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation, σ la contrainte d'écoulement et k une constante) à des vitesses de déformation élevées (Figure 1.23.b). Une telle transition a été observée dans de nombreux systèmes [98, 100], et la vitesse de déformation spécifique pour cette transition dépend de la température d'essai : cette transition aurait 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 nano-cristallites induite par déformation à haute température [101].

Dans la région du liquide surfondu, un verre métallique peut manifester une plasticité extraordinairement élevée. Par exemple, un allongement à la rupture de 20000% a été rapporté pour l'alliage $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ [94].

1.7.4.3 Comportement en traction-compression

Le schéma de la figure 1.24 est une comparaison des courbes contrainte-déformation d'un verre métallique massif et d'un acier sous une sollicitation de traction simple. La zone élastique est agrandie dans un cadre de même figure.

La limite élastique du VMM est beaucoup plus élevée que celle de l'acier. En revanche, le module élastique peut être jusqu'à 30% inférieur à celui de l'alliage cristallin correspondant. Au contraire des matériaux

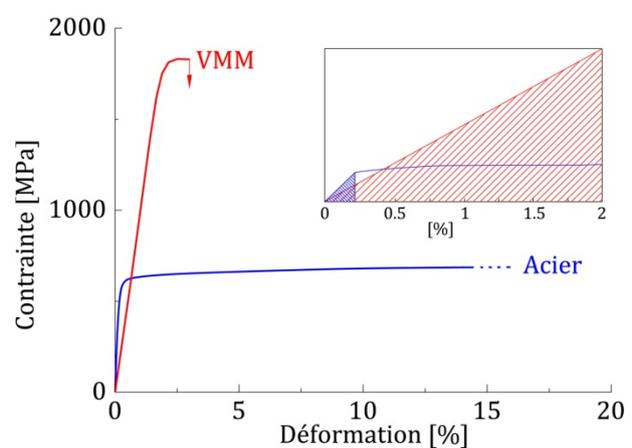


Figure 1.24 : Comparaison des comportements mécaniques entre un VMM et un acier lors d'un essai de traction simple

cristallins, les verres métalliques ne possèdent ni des systèmes de glissement ni des dislocations mobiles qui permettent la déformation plastique à des niveaux d'énergies/contraintes assez bas. L'arrangement local des atomes dans les verres métalliques est un processus qui exige un niveau élevé d'énergie ou de contrainte, ce qui explique leur particularité d'avoir une déformation élastique de l'ordre de 2%, cinq à dix fois celle des alliages cristallins. De la même façon, les verres métalliques peuvent stocker beaucoup plus d'énergie élastique (la résilience représentée par la région hachurée sous les courbes dans la figure 1.24).

Malgré leurs propriétés élastiques exceptionnelles, les verres métalliques ont un comportement plastique fragile en traction à la température ambiante : une localisation intense de déformation se produit et la rupture intervient sans écoulement plastique macroscopique notable [102]. Cette rupture est caractérisée par la formation de bandes de cisaillement dans lesquelles la déformation plastique est fortement localisée, provoquant leur propagation rapide (strain softening). La rupture intervient sur les plans de contrainte de cisaillement maximum qui sont à $\sim 45^\circ$ par rapport à l'axe de contrainte appliquée, cet angle étant légèrement supérieur à 45° en traction et légèrement inférieur en compression [103-105].

En compression, le comportement des verres métalliques massifs se démarque de celui en traction en plusieurs points :

- Les essais de compression montrent que la rupture intervient après une certaine déformation plastique. Le comportement sous ce type de sollicitation est plutôt élasto-plastique parfait [106].
- La résistance mécanique en compression est légèrement supérieure à celle en traction [107].
- Contrairement à la traction où très peu de bandes de cisaillement sont observées, une sollicitation de compression génère un nombre important de ces bandes. On parle quelques fois d'émission de bandes primaires et secondaires [108].
- L'angle de rupture en compression est inférieur à 45° (environ 42°) [103, 109].

Ces différences de comportement en traction et en compression sont dues aux défauts internes, fissures et hétérogénéités puisque la contrainte de traction tend à ouvrir les cavités internes plutôt que de les fermer comme en compression.

1.7.4.4 Micro-mécanismes de déformation hétérogène

De façon générale, la déformation plastique implique un réarrangement local irréversible des atomes accompagné par une déformation en cisaillement. Dans les verres métalliques, Spaepen

[93] a décrit la déformation par la théorie classique de volume libre, et la dilatation induite par déformation. L'écoulement macroscopique est le résultat d'un nombre de sauts atomiques individuels, et nous avons vu dans la section 1.4 (Page 34) qu'un atome piégé dans sa "cage" d'atomes avoisinants peut faire un saut dans un espace voisin équivalent à celui qu'il occupe (de volume v^*). Les deux positions de l'atome avant et après le saut correspondent à deux minima locaux en énergie libre et une énergie ΔG^m doit être fournie pour effectuer le saut (Figure 1.25). En l'absence d'une force extérieure, cette énergie peut être fournie par les fluctuations thermiques. L'isotropie de cette sollicitation thermique fait que le nombre de sauts à travers cette barrière d'activation énergétique est identique dans les sens de l'allée et de retour : c'est le mécanisme élémentaire d'autodiffusion atomique. Par contre, les sauts atomiques seraient favorisés dans la direction d'une force extérieure appliquée traduite par une contrainte de cisaillement τ . Cela donne un flux net d'atomes et forme le mécanisme élémentaire de l'écoulement. Les deux mécanismes sont illustrés dans la figure 1.25.

De façon quantitative, la fraction des atomes participant aux sauts et la vitesse de déformation en cisaillement $\dot{\gamma}$ est égale à la multiplication de la fraction de sites potentiels de sauts par le nombre de sauts nets par seconde dans la direction de la force.

La fraction de sites potentiels est calculée par la théorie de volume libre (Équation 1.16, Page 34). Spaepen introduit un facteur Δf qui représente la fraction des sites atomiques où le potentiel de saut existe. Δf est égal à l'unité pour un écoulement homogène et $\Delta f \ll 1$ pour un écoulement hétérogène et donc comme pour l'équation 1.16 :

$$\text{Fraction de sites potentiels de sauts} = \Delta f \cdot \exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \quad \text{Équation 1.21}$$

Sous la sollicitation de cisaillement τ , une force de " $\tau \times A_a$ " est exercée sur l'atome où " A_a " est l'aire projetée de l'atome sur le plan de cisaillement. Quand un saut de longueur " λ " est franchi, le travail exercé est égal à " $\tau \times A_a \times \lambda$ ". Par ailleurs, puisque λ est pratiquement de l'ordre d'un diamètre atomique, le travail est " $\tau \times \Omega$ " où $\Omega \approx A_a \times \lambda$ est le volume atomique.

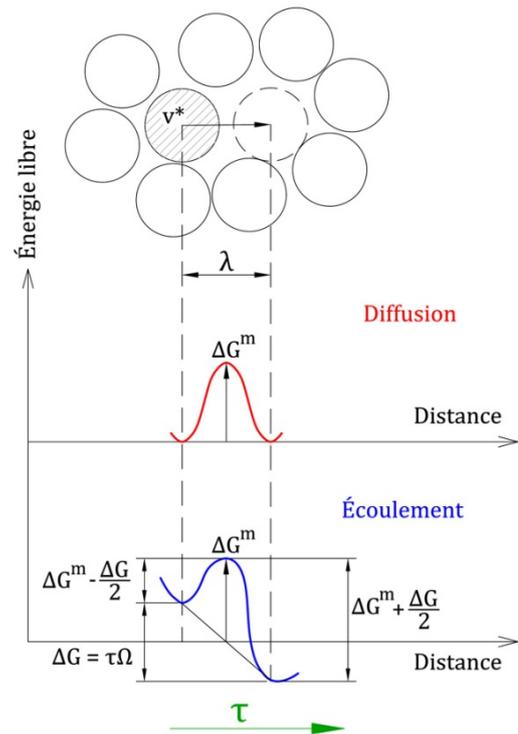


Figure 1.25 : Illustration du mécanisme élémentaire de la diffusion et de l'écoulement plastique proposé par Spaepen

Comme le montre la figure 1.25, l'énergie libre d'un atome après un saut va donc diminuer d'une quantité $\Delta G = \tau \times \Omega$. Le nombre net de sauts par seconde est la différence entre le flux dans le sens de l'effort à travers une barrière de $\Delta G^m - \Delta G/2$, et le flux opposé à travers une barrière de $\Delta G^m + \Delta G/2$. Ainsi, le nombre net de sauts dans le sens de l'effort par seconde et par site potentiel de sauts est donné par :

$$\kappa \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^m - \tau\Omega/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G^m + \tau\Omega/2}{k_B T}\right) \right] \quad \text{Équation 1.22}$$

où κ est la fréquence de vibration atomique (fréquence de Debye), k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue (en Kelvin). L'équation générale de l'écoulement devient :

$$\dot{\gamma} = 2\kappa \cdot \Delta f \cdot \exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \sinh\left(\frac{\tau\Omega}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.23}$$

Pour des niveaux faibles de contrainte ($\tau\Omega \ll 2k_B T$), il reste seulement le terme linéaire de la fonction sinus hyperbolique de l'équation 1.23. L'écoulement est newtonien ($\Delta f = 1$) et la viscosité est exprimée par :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{k_B T}{\kappa\Omega} \exp\left(\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.24}$$

Par rapport à l'expression de Doolittle (Équation 1.15, Page 34), l'équation 1.24 introduit un terme d'activation. À son tour, le coefficient de diffusion (défini par $D = \frac{1}{6} \Gamma \lambda^2$, où Γ est la fréquence des sauts atomiques) contiendrait un terme d'activation et son expression est donnée par Spaepen par le même raisonnement :

$$D = \frac{1}{6} \kappa \lambda^2 \exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.25}$$

Par ailleurs, Spaepen [93] a montré que le phénomène de ramollissement observé au niveau des bandes de glissement est associé à une compétition entre deux processus : le cisaillement qui entraîne un désordre local et donc la création de volume libre, et la diffusion qui entraîne une relaxation et annihilation de volume libre. La création de volume libre intervient à des contraintes suffisamment élevées pour qu'un atome puisse être inséré par la force dans un espace voisin immédiat dont le volume est inférieur à la valeur critique v^* . Dans ce cas, la quantité de volume libre créée par seconde est égale à :

$$\Delta^+ v_f = N\kappa \frac{\delta v^*}{v_f} \frac{2k_B T}{S} \left[\cosh\left(\frac{\tau\Omega}{2k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.26}$$

où N est le nombre total d'atome et $S = \frac{2}{3}\mu\frac{1+\nu}{1-\nu}$ (μ étant le module de cisaillement et ν le coefficient de Poisson). L'équation 1.26 est obtenue par l'estimation de 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 [110].

Le volume libre est annihilé par le processus de relaxation constitué d'une série de sauts. Spaepen l'estime par un nombre " n_D " entre 0 et 1. La quantité de volume libre annihilée par seconde est égale à [93] :

$$\Delta^-v_f = N\kappa\frac{v^*}{n_D}\exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.27}$$

Finalement, la vitesse nette de variation de volume libre est la différence entre les deux quantités exprimées par les équations 1.26 et 1.27 :

$$\frac{1}{v^*}\frac{\partial v_f}{\partial t} = N\kappa\left\{\frac{2\delta k_B T}{v_f S}\left[\cosh\left(\frac{\tau\Omega}{2k_B T}\right) - 1\right] - \frac{1}{n_D}\right\}\exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f} - \frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 1.28}$$

On peut noter que, dans le mécanisme d'écoulement plastique tel que présenté par Spaepen, un système monoatomique a été considéré, une considération qui ne correspond pas à la réalité de la structure des verres métalliques polyconstitués déjà discutée. En plus, ce mécanisme ne donne pas une description de l'arrangement des atomes constituants dans les bandes de cisaillement pendant la déformation plastique. En revanche, il traite les deux modes de déformation, homogène et hétérogène, et la nature chimique des liaisons pourrait être incluse dans le terme énergétique ΔG^m .

Basé sur des simulations atomiques, Argon [96] a introduit un modèle appelé les zones de transformation de cisaillement (STZs: Shear Transformation Zones) afin d'expliquer la déformation plastique des verres métalliques. Selon ce modèle, la déformation en cisaillement se fait par une réorganisation spontanée et coopérative d'un petit groupe d'atomes (Figure 1.26) sous l'application

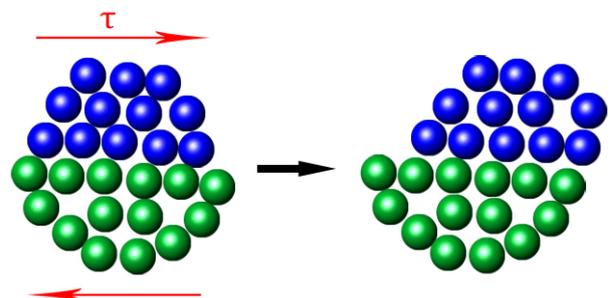


Figure 1.26 : Représentation 2D d'une STZ dans un amorphe sous l'effet d'une contrainte de cisaillement τ

d'une contrainte τ . Énergétiquement, la formation de ces zones thermiquement activées est favorisée autour des sites de volume libre. Argon a suggéré que la forme d'une STZ est un disque mince contenant la direction de cisaillement dans son plan. Les régions sont généralement

constituées d'amas de 10 à 50 atomes et le processus ressemble beaucoup à la germination d'une boucle de dislocation [96]. De façon analogue à la compression d'un seul atome du modèle de Spaepen, la transformation locale de cisaillement (ou le mouvement de STZ) autour d'un site de volume libre peut pousser les atomes dans le sens de l'activation, entraînant une dilatation et donc un ramollissement local lors de la déformation à température ambiante.

En explorant ce mécanisme, Argon [96] dérive une expression de la déformation plastique de même forme que celle proposée par Spaepen, soit :

$$\dot{\gamma} = \alpha \gamma_0 v_G \cdot \exp\left(-\beta A \frac{T_g}{T}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_a}{\tau}\right) \left(\frac{T_g}{T}\right) \left(\frac{\tau}{\mu} A\right) \quad \text{Équation 1.29}$$

où $\beta = \left[\frac{7-5\nu}{30(1-\nu)} \gamma_0 + \frac{\tau}{\mu} \right]$, $A = \frac{\mu \gamma_0 \Omega_f}{k_B T_g}$, σ_a est la contrainte appliquée, τ la contrainte théorique de limite de cisaillement, α 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 la fréquence de vibration de l'unité de l'écoulement, γ_0 la déformation locale produite par la STZ de volume Ω_f , ν le coefficient de Poisson et μ le module de cisaillement.

1.7.4.5 Ductilité/fragilité des verres métalliques

La ductilité d'un matériau cristallin est fortement liée à sa structure atomique et ses liaisons chimiques. De façon générale, une bonne ductilité est obtenue dans les structures cristallines symétriques qui possèdent des systèmes de glissement multiples et une résistance faible du réseau au mouvement des dislocations. La ductilité est également liée au rapport entre le module de cisaillement " μ " et le module de compressibilité "B". Un faible facteur de μ/B permet un glissement facile et donc une bonne plasticité [111].

En ce qui concerne les matériaux amorphes tels que les verres métalliques, une corrélation bien définie entre la ductilité et la structure atomique et électronique n'a pas encore été établie. Bien qu'ils montrent de hautes duretés et de hautes limites élastiques à la température ambiante, la plupart des verres métalliques montrent une faible ductilité macroscopique à cause de la localisation de la déformation dans des bandes de cisaillement, déclenchant le phénomène de ramollissement local qui mène à la rupture et une plasticité globale limitée.

Néanmoins, la ductilité des verres métalliques est très sensible à la composition chimique et à l'histoire thermique (taux de refroidissement et recuit) [112]. Une légère modification de la composition peut conduire à une transition ductile-fragile [113] et un recuit sans cristallisation

peut aussi provoquer une perte de ductilité pour certaines variétés de verres métalliques [114]. Ces observations démontrent que la ductilité des verres métalliques est intrinsèquement liée à aux propriétés chimiques et physiques de leurs éléments constitutants et éventuellement à leurs configurations d'empilement à l'échelle atomique.

Lewandowski et al. [115] ont examiné la ductilité de dix verres métalliques appartenant à huit systèmes d'alliages différents en utilisant le rapport des modules élastiques μ/B comme critère. Ils ont trouvé une corrélation similaire à celle des matériaux cristallins, à savoir que la transition ductile-fragile pour les verres métalliques intervient pour des valeurs de μ/B inférieur à environ 0.41 (Figure 1.27). La réduction du rapport μ/B a également

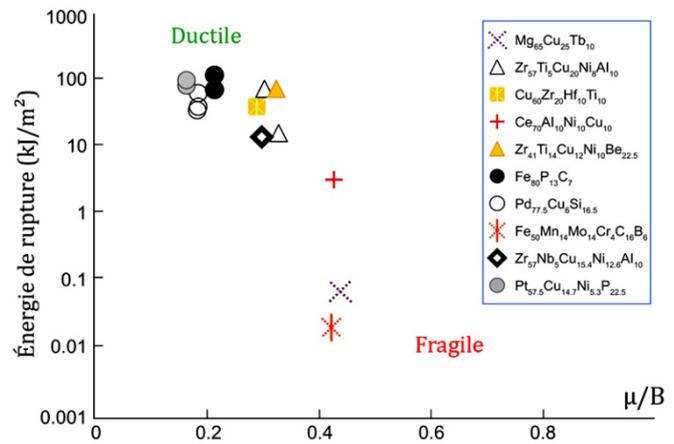


Figure 1.27 : Corrélation de l'énergie de rupture avec le rapport élastique μ/B pour plusieurs verres métalliques [115]

été proposée pour la fragilisation induite par recuit des verres métalliques et pour l'évolution de la ductilité due aux changements de composition [115]. En règle générale, les verres ductiles montrent des ratios μ/B beaucoup plus petits: par exemple, l'alliage amorphe Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5} qui montre une déformation plastique en compression de 20% a un rapport μ/B de 0.165, ce qui est environ la moitié de celui de Zr₄₁Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀Be₂₃ (Vit1), qui a une ductilité très limitée [116].

En plus du ratio μ/B , les verres métalliques relativement ductiles manifestent des valeurs élevées du coefficient de Poisson ν [115]. Lewandowski a tracé la corrélation entre le coefficient de Poisson et l'énergie de rupture et la figure 1.28 montre la même tendance de la ductilité que pour le rapport μ/B . Cet accord peut être facilement compris par la relation entre le rapport μ/B et le coefficient de Poisson, $\mu/B = 3(1 - 2\nu)/2(1 + \nu)$. Comme on peut s'y attendre, un matériau à haut coefficient de Poisson posséderait également une faible valeur de μ/B .

Bien que le ratio μ/B et le coefficient de Poisson soient des bons indicateurs phénoménologiques de la ductilité des verres métalliques, ils ne révèlent pas directement les origines de ce phénomène à l'échelle atomique.

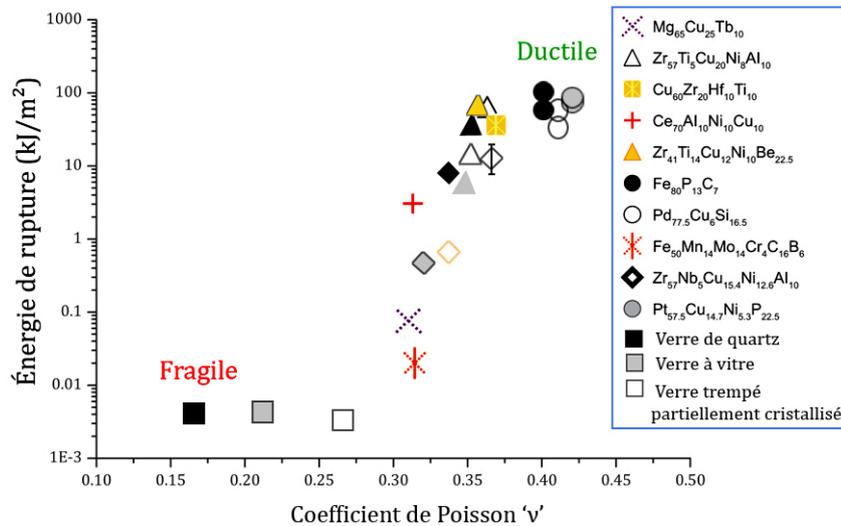


Figure 1.28 : Corrélation de l'énergie de rupture avec le coefficient de Poisson ν pour plusieurs matériaux amorphes [115]

Johnson et Samwer [117] ont proposé un modèle appelé « Modèle Coopératif de Cisaillement » (CSM : Cooperative Shearing Model) afin d'élucider la variation thermique de la limite élastique des verres métalliques. Dans leur modèle, les barrières d'énergie potentielle à l'échelle atomique peuvent être quantitativement estimées pour chaque composition. La densité de la barrière est déterminée par $W/\Omega \approx \frac{24}{\pi^2} \mu \gamma_c^2$, où W est la barrière d'énergie potentielle totale dans un verre métallique non-sollicité mécaniquement, Ω le volume actuel d'une STZ et γ_c la déformation critique de cisaillement ($\gamma_c =$ limite élastique de cisaillement/module de cisaillement). Les calculs de Johnson et Samwer de la densité des barrières de l'énergie potentielle permettaient à Liu et al. [118] de définir un critère énergétique de la ductilité intrinsèque des verres métalliques : les alliages ductiles ont une densité de barrière énergétique moins élevée, inférieure à 0.07-0.08 GJ/m³, pour l'activation des STZs et donc la multiplication des bandes de cisaillement qui correspond à une certaine délocalisation de la déformation. La figure 1.29 montre un exemple de cette concordance dans les alliages amorphes à base de fer.

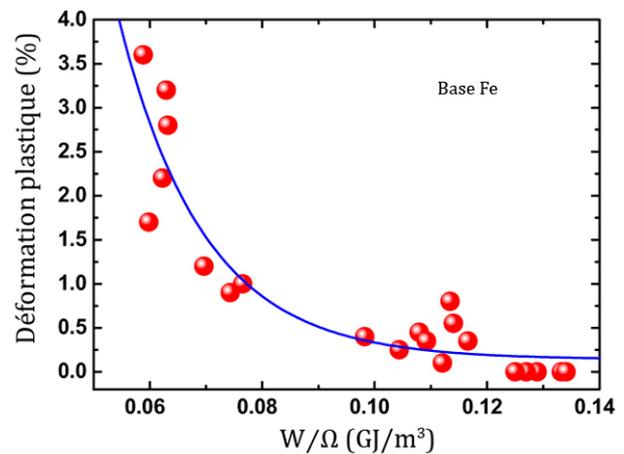


Figure 1.29 : Déformation plastique vs. la densité de barrière énergétique pour plusieurs alliages amorphes à base de fer [118]

Chapitre 2.

Techniques expérimentales

2.1 Introduction

De façon générale, notre travail expérimental passe par trois étapes essentielles : (i) l'élaboration d'alliages de verres métalliques de différentes compositions et sous différentes formes, ainsi que leurs composites ; (ii) la sélection et préparation des échantillons pour des caractérisations mécaniques in-situ et ex-situ moyennant plusieurs essais mécaniques complémentaires ; et (iii) l'analyse structurale par des techniques de caractérisation puissantes afin d'étudier la corrélation entre la microstructure (et son évolution) et le comportement mécanique macroscopique observé. Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour chaque étape.

2.2 Techniques d'élaboration

Nos échantillons ont été élaborés au sein du Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) de Grenoble. Différentes compositions ont été préparées, à base de Pd, Zr, Cu, Fe, Co... etc. Pour une composition donnée, le processus d'élaboration commence par la préparation de l'alliage polyconstitué. L'importance de cette étape vient de son influence directe sur la qualité du produit final et ses propriétés.

Nous commençons par choisir des éléments de haute pureté ; les éléments principaux de l'alliage peuvent subir un traitement spécifique de purification par des cycles de fusion à haute température (> 2000 °C) sous une atmosphère d'argon pur afin de dissoudre toutes sortes d'oxydes. Ensuite, l'ensemble des éléments de l'alliage est mélangé par fusion dans un creuset froid sous une atmosphère d'argon ou sous un vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ Torr). Le creuset froid est constitué de secteurs de cuivre refroidis par une circulation d'eau interne. Cette sectorisation permet le couplage direct sur le matériau à élaborer, donnant naissance à des courants induits dans la charge électro-conductrice. Celle-ci se met alors à chauffer par effet Joule. Lorsque qu'elle devient liquide, les forces électromagnétiques permettent, d'une part d'éloigner la charge des parois du creuset (l'évitation), et d'autre part d'assurer son homogénéité par brassage électromagnétique.

Plusieurs cycles de fusion sont employés pour assurer l'homogénéisation du liquide fondu. Le chauffage est réalisé par induction, au moyen d'un système constitué d'un générateur de puissance, un coffret de condensateur et un inducteur. Le générateur est un CELES de 25 kW de fréquence moyenne de 20 à 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.

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 les matériaux à hauts points de fusion. Les images de la figure 2.1 schématisent les deux dispositifs précédemment décrits.

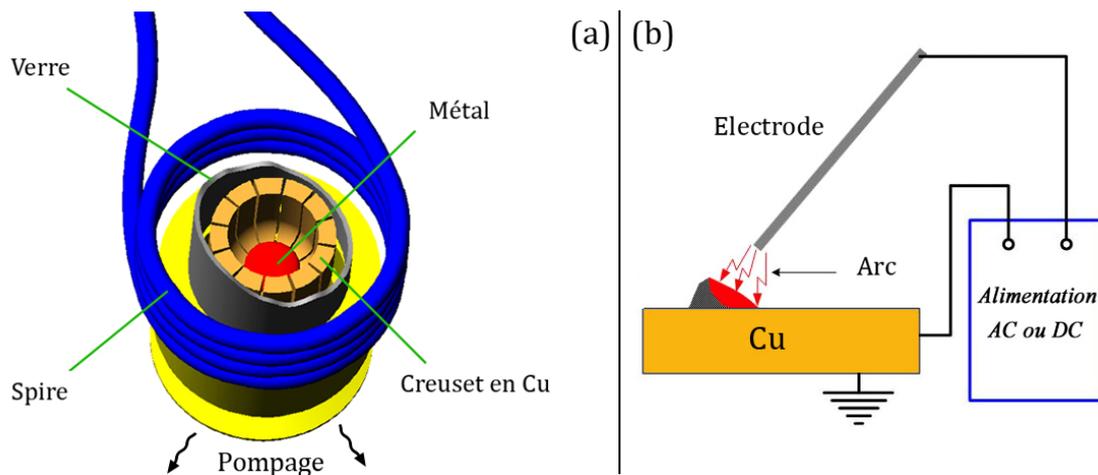


Figure 2.1 : Schéma des équipements (a) "Creuset froid" et (b) "Four à arc", utilisés pour l'élaboration des alliages

2.2.1 Élaboration de rubans

La fabrication des rubans s'effectue par un procédé illustré dans la figure 2.2. C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Un jet de métal liquide, de 0.3 à 1 mm de diamètre, fondu par induction, est projeté sous une pression de 300 à 600 mbar contre la surface externe d'une roue en cuivre tournant avec une vitesse contrôlable (de zéro à 5000 tours.min⁻¹). À l'impact du jet, il se forme une petite boule de liquide ou flaque en équilibre sur le substrat mobile. Le ruban éjecté se détache par force centrifuge, son épaisseur varie de 20 à 150 μm selon la nature de l'alliage et les paramètres du procédé ; la largeur varie aussi entre 1 et 2.5 mm.

La vitesse de refroidissement atteinte par cette technique est de l'ordre de 10⁵ à 10⁶ K.s⁻¹. Ainsi, les paramètres expérimentaux agissant sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe sont bien connus. L'épaisseur du ruban augmente avec la pression d'injection et diminue avec la vitesse de la roue. La largeur dépend du flux de liquide introduit, c'est-à-dire de la pression et du diamètre de l'orifice à l'extrémité de la buse.

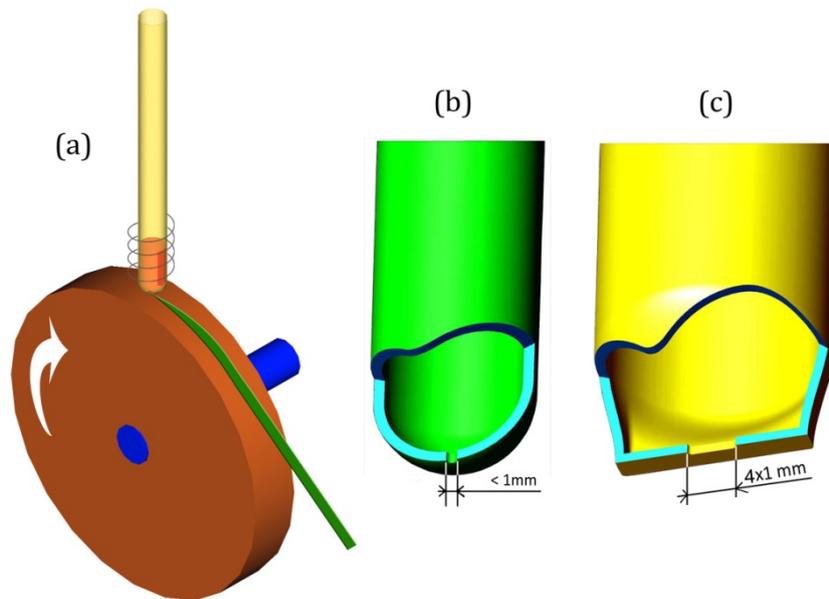


Figure 2.2 : (a) Schématisation du dispositif de coulée sur une roue tournante avec des creusets de (b) "Melt Spinning" et de (c) "Planar Flow Casting"

Dans le cas où l'orifice a une forme cylindrique (Figure 2.2.b), la technique est appelée « melt-spinning ». Toutefois, pour obtenir des rubans plus larges, une buse de fonte rectangulaire de quelques dixièmes de millimètres de largeur et de longueur pouvant atteindre 5 mm est utilisée (Figure 2.2.c). Cette technique est appelée « écoulement planaire » (PFC : Planar Flow Casting). Avec cette technique d'écoulement planaire, la distance buse-substrat doit être plus petite afin d'assurer une coulée continue et uniforme et d'éviter l'instabilité du jet liquide.

2.2.2 Élaboration d'échantillons massifs

Nous avons élaboré des verres métalliques massifs par la technique conventionnelle de coulée dans un moule en cuivre. Nous avons utilisé différentes formes et dimensions de lingotières pour produire les échantillons. La figure 2.3 présente des photos des lingotières utilisées dans notre laboratoire, fabriquées par A. Le Moulec, chef d'atelier du SIMaP.

Deux conditions doivent être remplies pour la réussite du processus. Tout d'abord, la température du métal liquide doit être suffisamment élevée pour que la viscosité de l'alliage permette un parfait remplissage du moule. Ensuite, le refroidissement de la lingotière doit être suffisamment rapide afin d'empêcher la cristallisation lors de la solidification. C'est pourquoi le liquide fondu est injecté à l'aide d'une surpression de gaz d'éjection.

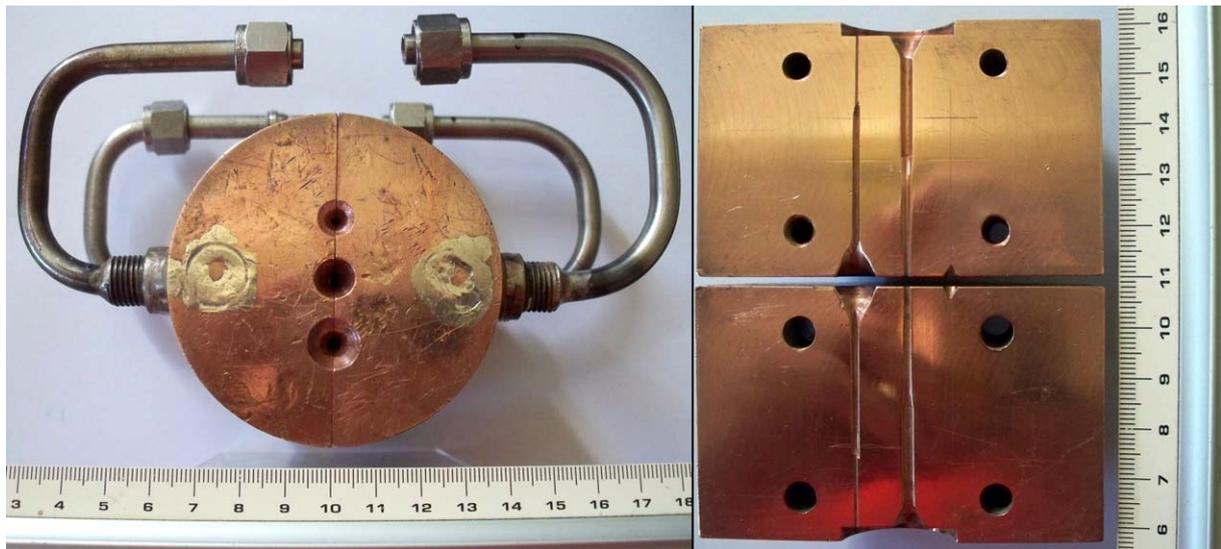


Figure 2.3 : Différentes formes de moules en cuivre utilisés pour produire les verres métalliques massifs

La pression d'éjection et la température du liquide à couler sont des paramètres essentiels dans le processus d'élaboration. Par exemple, bien qu'une température élevée du liquide ($T \gg T_l$) permette un bon remplissage du moule, elle rend difficile l'évacuation rapide de la chaleur ; par contre, si la température de coulée est relativement basse ($\approx T_l$), le liquide devient trop visqueux pour se répartir dans tout le moule et assurer un bon contact thermique. Généralement, nous utilisons une température de coulée de l'ordre de $T_l + 50$ à 100 °C.

Pour satisfaire la condition d'une vitesse de refroidissement critique de vitrification, le moule peut être refroidi par une circulation d'eau ou d'azote liquide (Figure 2.3).

2.2.3 Technique de broyage à billes

La technique de broyage est destinée à moudre des solides en poudres fines. Bien que cette opération augmente la surface spécifique du solide broyé, et donc sa réactivité, elle est largement utilisée en minéralurgie et en chimie. En métallurgie, le procédé de frittage nécessite un bon mélange de grain des phases constituantes afin de réduire la porosité.

Nous avons employé la technique de broyage à billes (Ball milling) pour produire et mélanger les morceaux des phases matrice et renforcement de nos composites. Les rubans de l'alliage matrice (généralement à base d'un métal mou tel que l'aluminium ou le magnésium) et l'alliage de renforcement (verre métallique) ont été broyés dans un moulin constitué d'un mortier et d'une bille en acier inoxydable (Figure 2.4). Le moulin est fixé par vis sur un vibreur "FRITSCH Laborgerätebau" dont l'amplitude de vibration est réglable pour optimiser les conditions

opératoires en fonction de l'échantillon et de la granulométrie finale souhaitée. Le mortier est équipé d'une valve permettant de fonctionner sous pression contrôlée.

Bien que la dureté des rubans de verres métalliques à base de fer soit plus élevée que celle du moulin en acier inoxydable, un moulin entièrement en agate a été utilisé pour broyer ces rubans.

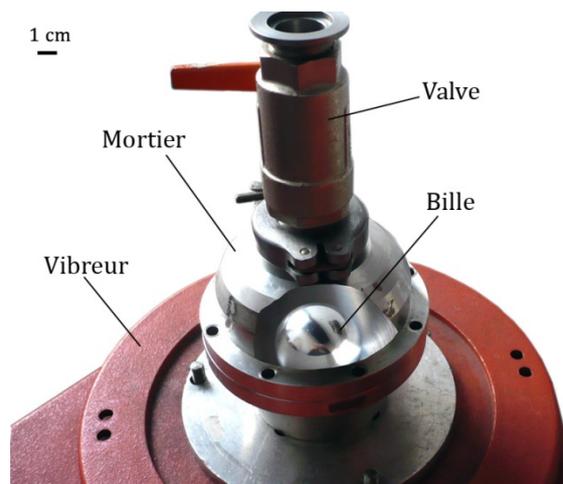


Figure 2.4 : Dispositif de broyage à billes utilisé pour produire et mélanger les éléments constituant des composites

2.3 Techniques de caractérisation mécanique

2.3.1 Essai de compression

Les essais de compression ont été réalisés dans le laboratoire SIMaP. Nous obtenons une mesure de la courbe contrainte-déformation ($\sigma = f(\epsilon)$) à la température ambiante, à l'aide d'une machine hydraulique de type "Zwick 1455", pilotée par un ordinateur, œuvrant sous un chargement statique.

Des échantillons de verres métalliques et leurs composites, de formes cylindriques et rectangulaires, ont été découpés et préparés pour satisfaire aux dimensions exigées. Généralement, la longueur de l'éprouvette est égale à deux fois la plus grande dimension de sa section. Les faces sont soigneusement polies et parfaitement parallèles, surtout celles qui sont perpendiculaires à l'axe de la contrainte appliquée.

Les propriétés mécaniques telles que 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 par rapport aux essais de traction à cause de leur simplicité, particulièrement au niveau de la préparation des éprouvettes.

2.3.2 Essais de micro-indentations statiques

La dureté est une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration ; sa mesure correspond en pratique à celle de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Afin d'examiner l'effet de traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des rubans, nous avons choisi cette technique simple et appropriée à la forme de nos échantillons. D'un point de vue pratique, la forme de l'empreinte suite à l'indentation donne une indication sur le mode de déformation caractérisant la structure de l'échantillon, ainsi que sa ductilité. L'apparition marquée de zones de bandes de glissement autour de l'empreinte est une bonne indication de déformation plastique d'une matrice amorphe [119]; ainsi, la propagation de fissure est un indicateur prononcé de fragilité.

Nous avons utilisé l'indenteur Vickers dont le pénétrateur est en diamant de forme pyramidale pour effectuer nos mesures. Pour chaque composition étudiée, une charge fixe a été utilisée afin de comparer les résultats et d'examiner leur évolution. Cette charge a été choisie de telle sorte que la profondeur de l'empreinte "h" ne dépasse pas la valeur conseillée du dixième de l'épaisseur du ruban "e". En effet, et comme le montre la figure 2.5, l'angle au sommet entre les faces de l'indenteur

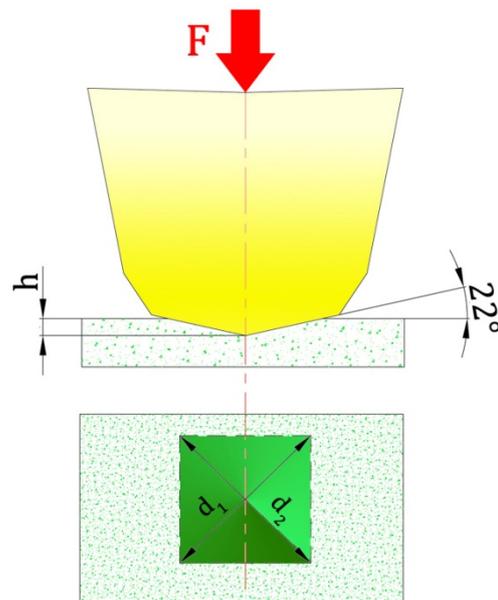


Figure 2.5 : Schéma d'un essai de microdureté Vickers

Vickers vaut 136° , ce qui donne : $h = \frac{d}{2} \tan 22^\circ \leq \frac{e}{10}$, où "d" est la distance diagonale moyenne de l'empreinte. Cette inégalité peut être réécrite ainsi : $d \leq e/2$.

Une nouvelle considération doit être ajoutée à la suite de l'observation de V. Keryvin [120]. En étudiant l'évolution de la dureté adimensionalisée par la limite élastique en compression (H/σ_y), avec la déformation d'indentation adimensionalisée ($\varepsilon_i/\varepsilon_y$) pour deux verres métalliques $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ et $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$, et pour différentes géométries d'indenteur (sphères, cônes, pyramides Vickers, et Berkovich), il a pu démontrer que l'utilisation de l'indenteur Vickers pour mesurer la dureté des verres métalliques n'est pas appropriée, puisque cet indenteur peut sous-estimer cette dureté. Ceci est très différent du cas des métaux cristallins, où l'indenteur Vickers mesure la bonne valeur de dureté. Cela provient des très fortes valeurs de ε_y de ces verres comparées à celles des métaux cristallins, qui vont générer des déformations d'indentation

adimensionnelles $\varepsilon_i/\varepsilon_y$ trop faibles pour être dans le régime complètement plastique d'indentation. À ce propos, nous précisons que, nos mesures de microdureté Vickers étant un outil pour examiner l'évolution de la dureté avec le recuit, même si les valeurs obtenues sont sous-estimées, l'observation de leur tendance restera toujours pertinente.

2.4 Techniques de caractérisation structurale

2.4.1 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est généralement utilisée pour déterminer la thermodynamique des transitions de phase, y compris la cristallisation et la transition vitreuse, mais elle ne fournit aucune information sur les réarrangements atomiques qui se produisent pendant la transition, ou sur l'identité et le nombre de phases. Un calorimètre différentiel à balayage mesure la quantité d'énergie (chaleur) absorbée ou dégagée par un échantillon chauffé, refroidi ou maintenu à une température constante. En outre, la DSC peut être utilisée pour évaluer la gamme de température et la cinétique du processus de décomposition.

Puisque la transition vitreuse est une transition de second ordre, la DSC est utilisée pour mesurer sa température T_g , définie par le début de l'événement endothermique, ainsi que la température de cristallisation T_x (phénomène exothermique) et de fusion T_f (phénomène endothermique). L'aptitude à l'amorphisation (GFA) peut être reliée directement à ces caractéristiques, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.

Nous avons utilisé un calorimètre Perkin Elmer Diamond, équipé de fours dont la vitesse de chauffage atteint $500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, et d'un système de refroidissement capable de baisser la température jusqu'à $500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les mesures se font sous un flux continu d'argon de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La figure 2.6 montre deux courbes DSC obtenues à deux vitesses de chauffage différentes 40 et $500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sur des rubans amorphes de composition $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$. Pour les deux mesures, l'apparition des températures

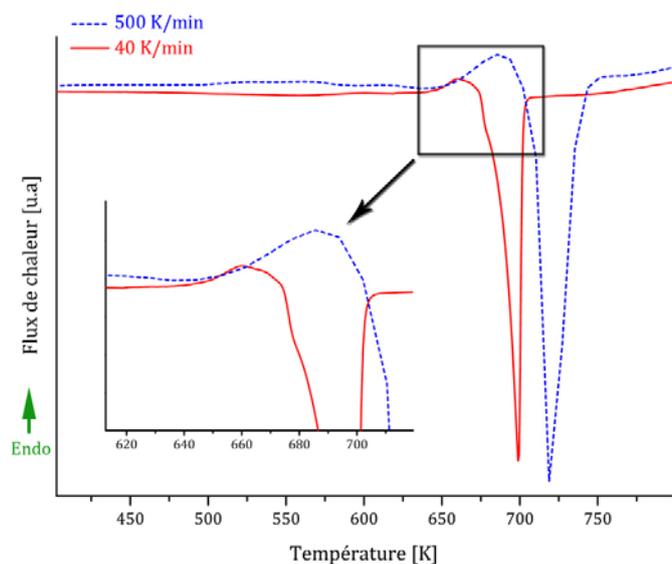


Figure 2.6 : Courbes DSC des rubans amorphes $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ pour deux vitesses de chauffage différentes, 40 et $500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

de transition vitreuse et de cristallisation est claire. Le temps d'incubation de la transition vitreuse et de la cristallisation dépend du temps et de la température. Cette dépendance fait des valeurs mesurées de T_g et T_x une fonction de la vitesse de chauffage.

Nous avons également exploité l'équipement DSC pour effectuer des recuits isothermes afin d'examiner la capacité de mise en forme de différents types de rubans métalliques amorphes.

2.4.2 Diffraction des rayons-x classique en réflexion

La structure de nos échantillons bruts d'élaboration et traités a été examinée par cette technique. Le principe de la 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.

Les mesures de diffraction de rayons-x ont été réalisées sur un diffractomètre du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) à Grenoble. Le diffractomètre utilisé est un "PANalytical's X'Pert PRO" équipé d'une lampe à cuivre de 1800 W (source de rayons-x) associé à un monochromateur de germanium qui permet une sélection de la raie $K\alpha$ 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 $\theta/2\theta$ comme montré dans la figure 2.7.

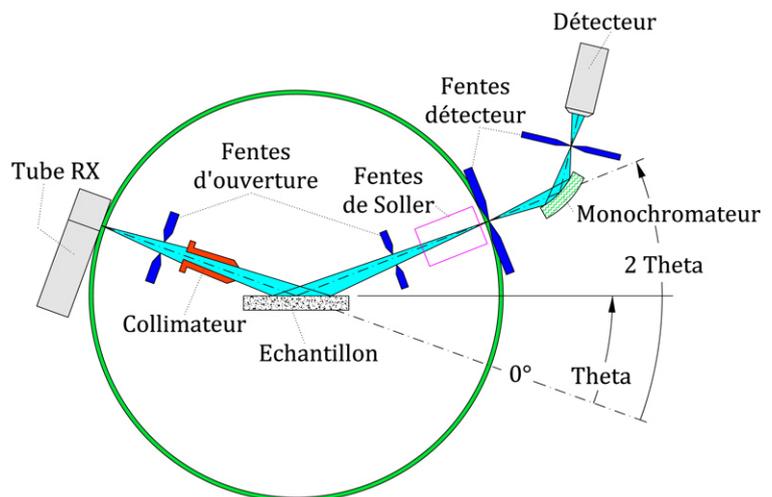


Figure 2.7 : Schéma représentatif d'un diffractomètre classique

On fixe le générateur de rayons-x et on déplace le détecteur d'un angle 2θ correspond à l'angle θ du faisceau incident. Le balayage angulaire entre $\theta_{initial}$ et θ_{final} est fait avec un pas de 0.4 degré, et un temps de comptage de 4 à 6 secondes par pas. Nous avons également utilisé un autre diffractomètre équipé d'une lampe à cobalt ($\lambda_{Co} = 1.7902 \text{ \AA}$) d'une puissance de 1600 W. Le choix du type de diffractomètre dépend de la composition de l'alliage à examiner afin de générer moins de fluorescence.

2.4.3 Diffraction-x en transmission par rayonnement synchrotron

Lorsqu'un faisceau de rayons-x, d'une intensité I_0 , traverse une matière d'épaisseur δ , il perd une partie de son énergie par absorption et réflexion. Son intensité transmise à travers cette épaisseur est donnée par l'équation suivante [121]:

$$I = I_0 e^{-\alpha\delta} \quad \text{Équation 2.1}$$

où α est le coefficient d'absorption linéaire (unité de mesure : m^{-1}), fonction de la longueur d'onde de la lumière.

Prenons notre diffractomètre Siemens avec un tube de cuivre et choisissons un métal comme le palladium dont la valeur du coefficient d'absorption massique α/ρ est $225.7 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ [122], où ρ est la densité de l'absorbeur, ce qui donne pour le palladium, $\alpha = 271291.4 \text{ m}^{-1}$. Ainsi, pour une diminution d'intensité de moitié par rapport à l'intensité initiale ($I/I_0 = 0.5$), l'épaisseur correspondante serait de l'ordre de $2.55 \text{ }\mu\text{m}$. Cette épaisseur analysée par diffraction-x peut être insuffisante pour décrire la structure en profondeur de nos matériaux, surtout lorsqu'ils manifestent une hétérogénéité de structure telle que la formation de couches superficielles en oxyde ou autres.

Le dernier exemple montre le besoin d'une haute énergie du faisceau incident, surtout pour réaliser des mesures in situ afin d'étudier l'évolution de la structure en fonction de la température. Nous avons profité de la haute énergie du rayonnement mono-chromatisé de la ligne ID11 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) pour obtenir des spectres complets en transmission in situ en fonction de la température, dans un temps court de 2 à 10 secondes et avec de bonnes statistiques. L'énergie du faisceau est de 92.5 KeV, correspondant à une longueur d'onde de 0.134 \AA . Le monochromateur utilisé est un silicium refroidi par azote liquide. Le faisceau a une forme carrée de dimension $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Le principe de la diffraction-x en transmission à partir de la configuration de l'acquisition, jusqu'au traitement des données expérimentales est illustré dans la figure 2.8. En effet, le faisceau incident se diffracte selon la loi de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) en formant des cônes de diffraction, lesquels sont projetés sous forme d'anneaux de diffraction et enregistrés par un détecteur bidimensionnel, placé perpendiculairement au faisceau incident (une caméra CCD). La partie du faisceau non diffractée est bloquée par un dispositif d'arrêt de faisceau (beam stop).

Pour chaque pixel de l'image acquise, l'intensité diffractée est enregistrée en fonction de la coordonnée polaire R (Figure 2.8) en utilisant $I = f(2\theta_{\text{Synchrotron}}) = f(\tan^{-1}(R/L))$. Ensuite, des

outils informatiques performants sont utilisés pour intégrer les courbes d'intensité et obtenir un diffractogramme monodimensionnel en fonction de 2θ .

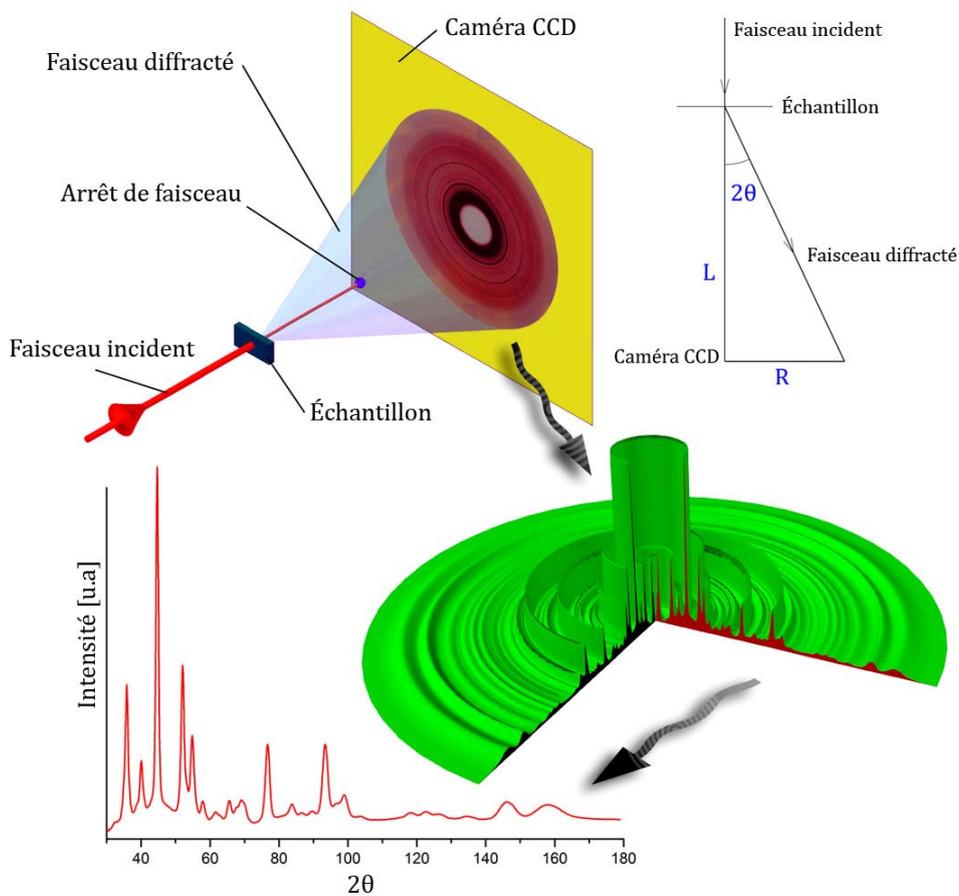


Figure 2.8 : Schéma explicatif du principe de diffraction-x en transmission entre l'acquisition et le traitement de données

Par ailleurs, le vecteur d'onde Q est calculé par :

$$Q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin(\theta_{\text{Synchrotron}})}{\lambda_{\text{Synchrotron}}} = \frac{4\pi \sin(\theta_{\text{Cu}})}{\lambda_{\text{Cu}}} \quad \text{Équation 2.2}$$

L'expression de l'intensité diffractée dans l'espace des vecteurs d'onde Q permet de la transformer en espace d'angle de diffraction d'une autre radiation (par exemple la radiation $K\alpha$ du cuivre) par l'équation 2.2. Cette transformation est très utile afin d'identifier les phases cristallines du diffractogramme en comparant les positions des pics avec les fiches de bases de données auxquelles ces pics pourraient appartenir.

L'obtention de bons diffractogrammes nécessite plusieurs traitements informatiques des données brutes dont principalement :

- Discrétisation du détecteur, et attribution de coordonnées aux pixels du détecteur.
- Calibrage de positionnement par un échantillon de silicium ou de fer utilisé comme référence afin de déterminer la distance exacte échantillon-détecteur.
- Évaluation du bruit de fond dû aux instruments par acquisition sans faisceau.
- Soustraction de la contribution du porte-échantillon.

2.4.4 Microscopie électronique à balayage et analyse-x dispersive en énergie

Après avoir suivi une formation sur les modes d'utilisation de microscopes électroniques à balayage (MEB) de type "LEO" couplé à l'analyse chimique (EDS) au CMTC, nous avons utilisé cet appareil pour examiner nos échantillons formés à chaud avant et après la déformation plastique, ainsi que les échantillons broyés et les composites après compactage. Sans entrer dans les détails de ces techniques, nous rappelons brièvement les principes de ces analyses.

Un MEB fournit des informations sous forme d'images lumineuses résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est dirigé par des lentilles électromagnétiques vers l'objet à étudier dans le but de l'exciter. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents. Le volume d'interaction varie entre $0.01 \mu\text{m}^3$ et $100 \mu\text{m}^3$ selon les conditions. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon entraîne l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons-x et de luminescence. Les électrons secondaires résultant de l'interaction inélastique avec les atomes de la matière près de la surface sont de faible énergie cinétique (de l'ordre de 5 eV). L'exploitation de ces électrons donne des images topographiques de la surface de l'échantillon. Par contre, les électrons rétrodiffusés provenant de l'interaction élastique sont beaucoup plus énergétiques ($\sim 20 \text{ KeV}$), et l'information qu'ils portent vient donc d'un volume de matière plus important. L'acquisition des électrons rétrodiffusés permet d'analyser les contrastes chimiques et, par conséquent, la composition du matériau dans la zone balayée.

Enfin, lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons-x. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de rayons-x, dont les longueurs d'onde et les énergies sont

caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon-x dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons-x est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés. La détection des rayons-x se fait en fonction de la longueur d'onde (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) ou en fonction de l'énergie (spectrométrie à dispersion, EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). L'analyse qualitative du spectre consiste à détecter la présence d'un élément chimique et l'analyse quantitative (détermination de la concentration d'un ou plusieurs éléments) nécessite de connaître la hauteur ou la surface de chaque pic du spectre.

Chapitre 3.

Déformation plastique et fusion des bandes de cisaillement

Introduction

Nous avons vu que, contrairement aux matériaux cristallins, les verres métalliques ne possèdent pas de plans de réseau, sur lesquels les dislocations pourraient glisser sous sollicitation mécanique. Par conséquent, tandis que leurs polymorphes cristallins commencent à subir des changements de forme irréversibles lorsqu'ils sont soumis à 0.2–0.6 % de déformation élastique, les verres métalliques ont une gamme de déformation parfaitement élastique ε_{el} d'environ 2%. Cela permet donc, selon leur module d'élasticité, d'exiger un niveau de contraintes appliqué jusqu'à 5 GPa ou plus [123]. Ainsi, bien que les verres métalliques deviennent mous lorsqu'ils sont chauffés à une température proche de leur température de transition vitreuse T_g , à température ambiante, ils manifestent un niveau de dureté record dans leurs familles d'alliages. En l'absence de systèmes de glissement et de dislocations, la déformation plastique dans les verres métalliques se produit par la formation de bandes de cisaillement localisées dans des épaisseurs de l'ordre de 10 à 20 nm [124] à un angle d'approximativement 45° par rapport à l'axe de sollicitation.

Avec $\varepsilon_{el} \approx 2\%$ de déformation élastique, l'énergie élastique totale stockée par unité de volume H_{max} antérieurement à la déformation plastique est,

$$H_{max} \approx \frac{1}{2} \sigma^0 \varepsilon_{el} = \frac{1}{2} E \varepsilon_{el}^2 \quad \text{Équation 3.1}$$

où σ^0 est la contrainte élastique maximale appliquée, et E le module de Young.

Pour la plupart des alliages de verres métalliques massifs à base de zirconium, E vaut environ 10^{11} Pa [125], conduisant à un maximum d'énergie H_{max} d'environ 20 MJ/m³. Avec une valeur de la capacité thermique volumique de $C = C_p \times \rho \approx 3$ MJ/K.m³, si cette énergie est relaxée en chaleur de façon homogène, sa conversion ne devrait amener qu'à une augmentation de température adiabatique de l'ordre de $\Delta T_{max} \approx H_{max}/C < 7$ K. Cependant, si toute cette énergie élastique devait être convertie en chaleur par déformation hétérogène localisée dans les bandes de cisaillement, un calcul simple démontre que suivant son taux de dégagement, la température pourrait atteindre des dizaines de milliers de degrés.

Par ailleurs, la structure en veines cisillées de la surface de rupture est caractéristique d'un écoulement visqueux et d'une grande déformation [126]. On remarque également des gouttelettes d'alliages sur les surfaces de fracture, confirmant une fusion localisée [127]. Ainsi, l'observation de la rupture par pyrométrie infrarouge a permis la détection d'émission de lumière correspondant à des températures bien au dessus des températures de fusion [128], et il y a même un consensus sur ce phénomène. Néanmoins, il n'y a pas de tel accord général quand il

s'agit de niveaux de température atteints lors de la formation opérationnelle d'une bande de cisaillement.

Lewandowski et Greer [129] ont détecté l'échauffement local dans les bandes de cisaillement par une expérience astucieuse. De l'étain est déposé sur la surface d'un verre métallique massif à base de Zr. L'échantillon est soumis à un essai de flexion produisant la formation de bande de cisaillement. La surface de l'échantillon observée en microscopie électronique à balayage est alors décorée de gouttelettes d'étain réparties sur la zone d'émergence des bandes de cisaillement (Figure 3.1). Cette expérience

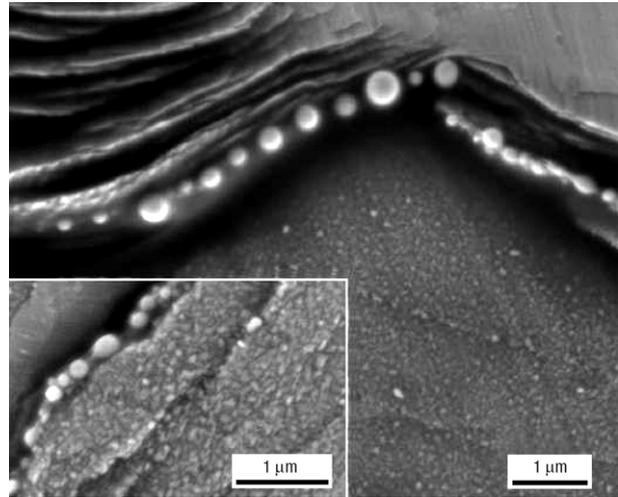


Figure 3.1 : Images MEB montrant les détails de bandes de cisaillement après la fusion locale de la couche d'étain [129]

montre, d'une part qu'il y a bien élévation de température et que celle-ci est supérieure à la température de fusion de l'étain (505 K). D'autre part, les gouttelettes d'étain étant formées par fusion et retrait par capillarité, la zone découverte permet d'estimer la largeur de la zone de dissipation de chaleur de part et d'autre de la bande de cisaillement. Cette expérience prouve bien que la zone de dissipation de chaleur est bien plus large (de 200 à 1000 nm) que l'épaisseur de la bande de cisaillement (10 à 20 nm), ce qui exclut l'hypothèse du cisaillement adiabatique à ces vitesses de déformation. Il y a eu d'autres rapports de températures très élevées atteintes dans ou près de bandes de cisaillement pour les échantillons de verres métalliques massifs testés en compression et en tension [130]. La formation de nano-cristaux a été rapportée dans ou autour des bandes de cisaillement dans certains verres métalliques massifs montrant une plasticité importante en compression [131-133]. La nano-cristallisation et la croissance cristalline sont une autre indication importante de chauffage dû au cisaillement, mais à des températures inférieures à celle de la fusion.

Bien que les mécanismes exacts de la formation et la propagation des bandes de cisaillement n'aient pas été établis, les calculs d'estimation de la température atteinte dans ces bandes dépendent des hypothèses formulées au sujet de ces mécanismes. Le mécanisme de déplacement atomique et de la propagation la plus rapide disponible est celui des ondes élastiques à la vitesse du son dans un métal, qui est de l'ordre de $v_s \approx 4.5 \times 10^3 (\pm 10\%) \text{ m.s}^{-1}$. En outre, la formation de bandes de cisaillement se traduit toujours par l'apparition de ce qu'on appelle « marche de cisaillement » (shear step) sur la surface de l'échantillon. Une marche de cisaillement dont la hauteur va de 1 μm jusqu'à 10 μm, correspond au mouvement total d'un

côté d'une bande de cisaillement par rapport à l'autre. Maintenant, si le chauffage dû à la relaxation de l'énergie élastique ΔH_{\max} doit se produire durant la déformation qui génère une marche de cisaillement $d_{\text{marche}} \approx 1 \mu\text{m}$ à la vitesse du son v_s , le temps de relaxation de la chaleur devra être $\tau_{\text{cisaillement}} \approx d_{\text{marche}}/v_s \approx 2.2 \times 10^{-10} \text{ s}$ ou bien 0.2 nanosecondes. Comme nous le verrons dans ce chapitre, ce temps serait beaucoup trop court pour une dissipation thermique importante, et la matière au sein de la bande de cisaillement et à son voisinage immédiat serait chauffée jusqu'à des températures irréalistes de l'ordre de dizaines de milliers de degrés. Ainsi, nous allons présenter une preuve expérimentale directe de la fusion par cisaillement, et donner une expression analytique du profil de température à la fin du cisaillement.

Résultats expérimentaux

Les marches de cisaillement ont été examinées au moyen du microscope électronique à balayage (MEB), sur des échantillons déformés de verres métalliques massifs. La figure 3.2 montre une vue générale de deux marches de cisaillement sur la surface de $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{10}$ massif déformé en compression jusqu'à la rupture, avec une vitesse de déformation globale de $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la température ambiante. Les marches ont été choisies loin de la surface de fracture que l'on voit sur la gauche de l'image. Une vue rapprochée de la marche "A" est présentée dans la figure 3.3; elle montre la formation d'un ménisque avec la partie supérieure de l'échantillon. Le ménisque indique que la marche de cisaillement, dont la largeur est d'environ $5 \mu\text{m}$, a fondu, bien que ce type de caractéristique soit plutôt rare dans les marches de cisaillement.

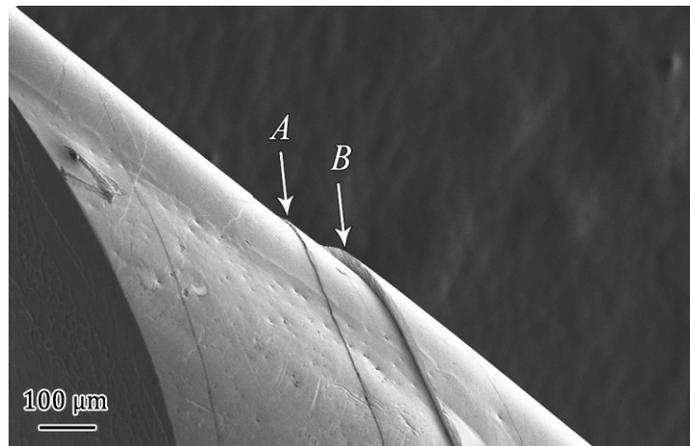


Figure 3.2 : Une vue générale de deux marches de cisaillement sur la surface d'un VMM (ZrCuNiAl) déformé en compression à température ambiante

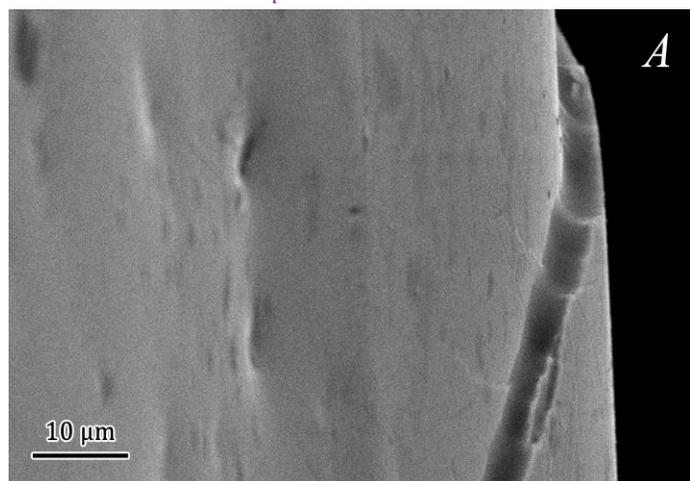


Figure 3.3 : Une vue rapprochée de la marche "A" dans la figure 3.2 montre la formation d'un ménisque avec la partie supérieure de l'échantillon

La figure 3.4 montre la surface d'une autre marche de cisaillement, sur laquelle les reliefs ondulés (flèches blanches) révèlent une phase liquide dans son passif. Des lignes sont visibles à la surface, comme indiqué par les flèches noires, et les formes ondulées ne traversent pas ces lignes. La signification de ces lignes n'est pas connue, mais elles semblent indiquer que la marche a été formée en plusieurs étapes.

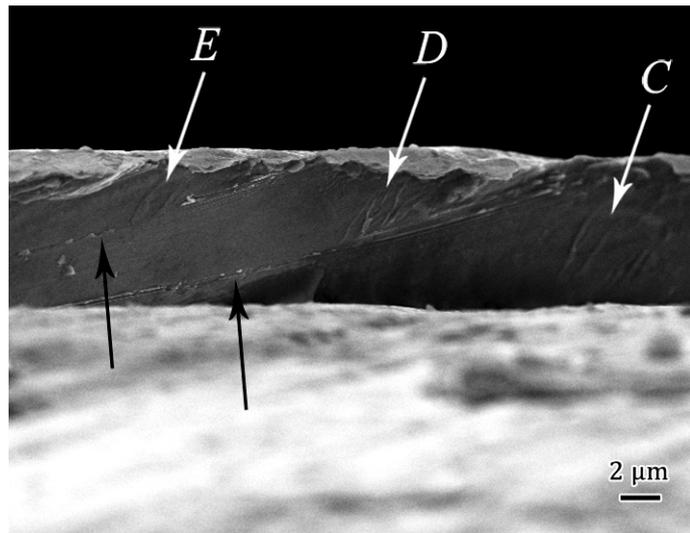


Figure 3.4 : Reliefs sur la surface de la marche (flèches blanches) indiquant une phase liquide de son histoire. Les formes ondulées ne traversent pas les lignes (flèches noires) indiquant que la marche de cisaillement a été formée en plusieurs étapes

Les caractéristiques les plus communément observées sur les marches de cisaillement sont présentées dans la figure 3.5 (marche "B" dans la figure 3.2, Page 73). Les flèches indiquent comment, à différents stades de leur formation, les couches submicroniques sont arrachées du bord avancé.

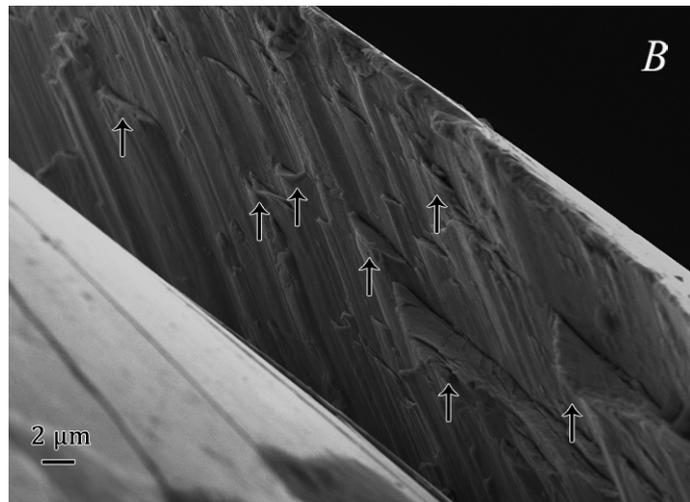


Figure 3.5 : Gros plan sur l'image MEB de la marche "B" de la figure 3.2. Les flèches indiquent comment, à différents stades de leur création, les couches minces sont arrachées

La figure 3.6 montre les deux faces de la surface d'une marche similaire où la déchirure a eu lieu. Des pavés en forme de plaques sur la face gauche sont présents ; ils ont été arrachés de la face droite. La position des plaques sur la marche indique la localisation de la position précédente. Ces étapes successives de déchirure révèlent à nouveau que la marche a été formée en plusieurs étapes, de manière saccadée. La marche semble être soudée avec le ménisque formé en bas de la déchirure, mais cela est encore plus visible sur l'image d'une autre marche sur la figure 3.7. Les flèches sur la figure 3.7 montrent comment le ménisque en "U" a été formé en bas de la marche, indiquant un comportement visqueux et des températures élevées au bout de la marche. Le ménisque a un rayon de courbure de 1 à 2 µm, deux ordres de grandeur plus grand que l'épaisseur présumée de la bande de cisaillement elle-même.

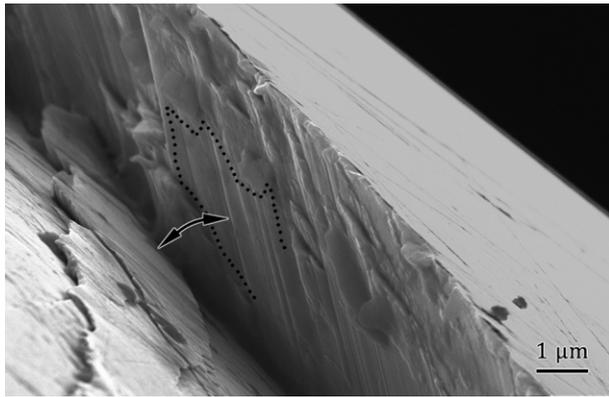


Figure 3.6 : Les deux faces de la surface d'une marche où la déchirure a eu lieu

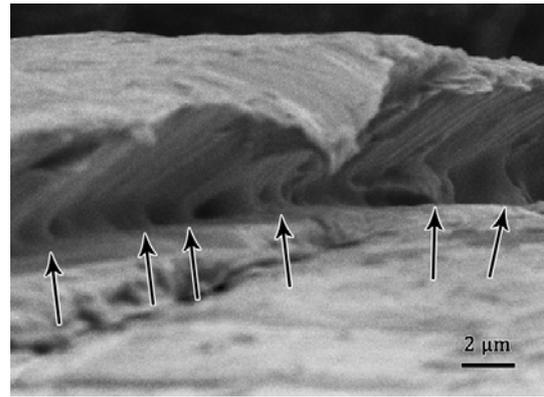


Figure 3.7 : Ménisque en "U" formé en bas de la marche indiquant un comportement visqueux et des températures élevées au bout de la marche

Il convient de noter que la largeur de la marche de cisaillement varie autour de l'échantillon, et que des caractéristiques différentes peuvent être observées tout le long de la même marche à différents endroits.

Analyse des résultats

Relaxation de l'énergie élastique ; phénomène de serration

Lors d'un essai mécanique de compression ou de flexion simple, la courbe contrainte-déformation des verres métalliques massifs dit "ductiles" montre une déformation plastique ϵ_p qui peut atteindre de quelques pourcents à quelques dizaines de pour cent. Mais la partie plastique de cette courbe n'est pas monotone et manifeste de petites dentelures de charge-décharge appelées « serrations », considérées chacune comme conséquence de la génération d'une marche de cisaillement ou de son avancement en dents de scie. Un tel écoulement dentelé lors de la déformation de certains alliages cristallins est connu comme l'effet Portevin-Le Chatelier (Effet PLC) lorsque les "atmosphères" d'atomes de solutés (par exemple le carbone dans l'acier) ont suffisamment de mobilité pour migrer jusqu'au cœur des dislocations [134]. Toutefois, les verres métalliques ne se déforment pas par glissement des dislocations, et l'origine de telle déformation en dents de scie n'est pas bien comprise.

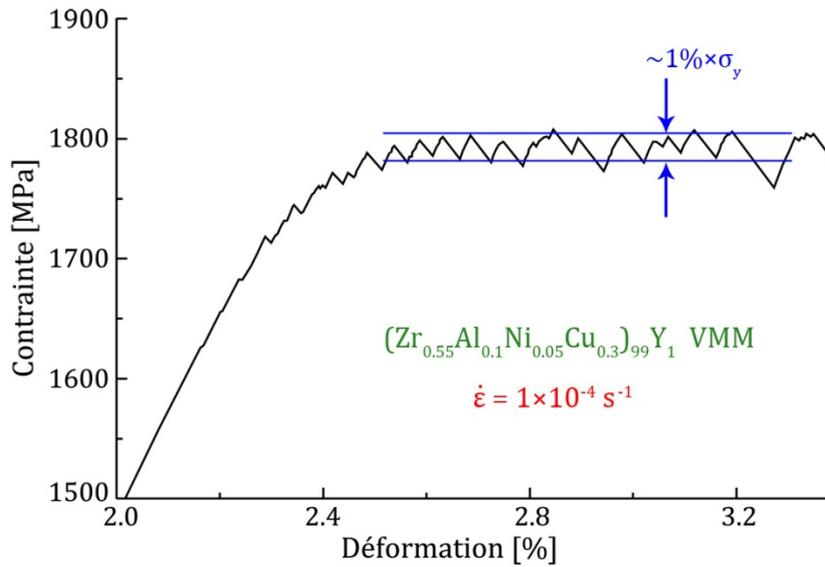


Figure 3.8 : Serration sur la courbe contrainte-déformation d'un alliage de VMM sollicité en compression

La figure 3.8 présente les serrations sur la courbe contrainte-déformation de l'alliage massif de $(\text{Zr}_{0.55}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.3})_{99}\text{Y}_1$ sollicité en compression. Ces serrations correspondent à des baisses de contrainte $\Delta\sigma$ de l'ordre de 1% de la limite élastique σ_y . L'abaissement de la déformation élastique correspondant, soit $\Delta\varepsilon_{el}$ est prouvé par la loi de Hooke ($\Delta\sigma/\sigma_y = \Delta\varepsilon_{el}/\varepsilon_{el}^0$). Pour une baisse, l'énergie élastique relaxée peut être estimée par :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\max} &\approx \frac{1}{2}E(\varepsilon_{el}^0)^2 - \frac{1}{2}E(\varepsilon_{el}^0 - \Delta\varepsilon_{el})^2 \approx E\varepsilon_{el}^0\Delta\varepsilon_{el} - \frac{1}{2}E(\Delta\varepsilon_{el})^2 \\ &\approx E\varepsilon_{el}^0\Delta\varepsilon_{el} \approx E(\varepsilon_{el}^0)^2(\Delta\sigma/\sigma_y) \end{aligned} \quad \text{Équation 3.2}$$

Comme $\frac{1}{2}E(\Delta\varepsilon_{el})^2 \ll E\varepsilon_{el}^0\Delta\varepsilon_{el}$, le terme $\frac{1}{2}E(\Delta\varepsilon_{el})^2$ a été négligé.

D'après les équations 3.1 et 3.2, $\Delta H_{\max}/H_{\max} \approx 2(\Delta\sigma/\sigma_y)$ est de l'ordre de 2%.

Profil de la température au voisinage d'une bande de cisaillement

Supposons que la bande de cisaillement fonctionne comme une source plane de chaleur, d'épaisseur nulle, produisant un flux constant q_s . La température à une distance x_{th} de la bande, et après un temps $t = \tau_{ciss}$, peut être exprimée par une équation monodimensionnelle (Annexe I – Page 165) :

$$T(x, t) = T_0 + \frac{q_s}{2\alpha C} \left(\sqrt{\frac{4\alpha t}{\pi}} e^{-x^2/4\alpha t} - x \cdot \text{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}} \right) \right) \quad \text{Équation 3.3}$$

où T_0 est la température initiale, C la capacité thermique volumique, α la diffusivité thermique ($2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et erfc ($= 1 - \text{erf}$) la fonction d'erreur complémentaire. La division par le facteur 2 dans l'équation 3.3 vient de la symétrie de l'espace par rapport à la bande de cisaillement.

L'hypothèse selon laquelle le flux de chaleur q_s serait constant est contestable puisque le mécanisme de fonctionnement exact de la bande de cisaillement n'est pas encore connu. Cependant, nous allons considérer trois temps caractéristiques différents τ_{ciss} de relaxation de l'énergie élastique correspondant à trois valeurs de flux de chaleur q_s ($\approx \Delta H_{\text{max}} \times L / \tau_{\text{ciss}}$) avec ici $L = 4 \text{ mm}$ la longueur de l'échantillon. Ces trois temps caractéristiques sont :

- 1) $\tau_{\text{ciss}} = \tau_1 = \tau_{\text{marche}}$ correspondant à la formation d'une marche de glissement de taille d_{marche} à la vitesse du son v_s .
- 2) $\tau_{\text{ciss}} = \tau_2 \approx \tau_{\text{son}}$ correspondant à la propagation élastique de l'onde de redistribution de contrainte au niveau du front de la bande de cisaillement, à une distance x_{son} .
- 3) $\tau_{\text{ciss}} = \tau_3 \approx \tau_{\text{serr}}$ correspondant au temps nécessaire pour former une chute de contrainte en serration, qui est de l'ordre de 0.1 s [135-137].

Pour les trois cas étudiés, nous considérons que l'énergie élastique de l'équation 3.2 correspond à une chute de serration $\Delta\sigma$ pour la formation d'une marche de cisaillement de $1 \mu\text{m}$, soit de $\Delta H_{\text{max}} \approx 0.02 H_{\text{max}}$, de l'ordre de 0.4 MJ/m^3 .

Pour le premier temps caractéristique, ΔH_{max} va être relaxée de façon quasi-adiabatique pendant la période $\tau_1 \approx d_{\text{marche}} / v_s \approx 2.2 \times 10^{-10}$ seconde ou 0.2 nanosecondes.

Pour le temps caractéristique τ_2 , nous allons considérer la formation de la marche de cisaillement d_{marche} dans un essai de compression uniaxiale. Puisque d_{marche} se forme à approximativement 45° par rapport à l'axe de compression, la longueur de l'échantillon L diminue de $d_{\text{marche}}/\sqrt{2}$. Si la marche de cisaillement a été formée à la vitesse du son, le reste de l'échantillon, bien loin de la bande et à des distances encore inaccessibles par l'onde de relaxation acoustique ($x_{\text{son}} \approx d_{\text{marche}}$), va subir une tension élastique opposée colossale $\varepsilon_{\text{el}} \approx -1/\sqrt{2}$, beaucoup plus grande en grandeur que la déformation élastique appliquée en compression. Le champ de contraintes de tension localisées ainsi décrit rendrait la formation de la marche impossible, et cette situation serait non physique ; la marche de cisaillement ne pourrait alors pas être formée à la vitesse du son.

En effet, à la suite de la formation de la marche, une couche de redistribution de contrainte x_{son} se forme dans laquelle les déformations élastiques sont largement assouplies à cause de la traction réduite dans le plan de la bande de cisaillement, de telle façon que la bande reste sous

une contrainte non nulle. Dans ce cas on a : $x_{\text{son}} \approx d_{\text{marche}}/\varepsilon_{\text{el}}^0\sqrt{2}$. Ainsi, le temps nécessaire pour que l'onde de redistribution de contrainte traverse cette distance à la vitesse du son sera $\tau_2 \approx \frac{d_{\text{marche}}}{\sqrt{2}\varepsilon_{\text{el}}^0V_s} \approx 10^{-8}$ s pour une marche de 1 μm .

Nous avons tracé l'équation 3.3 pour les trois temps caractéristiques τ_i . La figure 3.9 présente les courbes de température en fonction de la distance x_{th} à partir du plan de la bande de cisaillement considéré comme une source du flux de chaleur q_s .

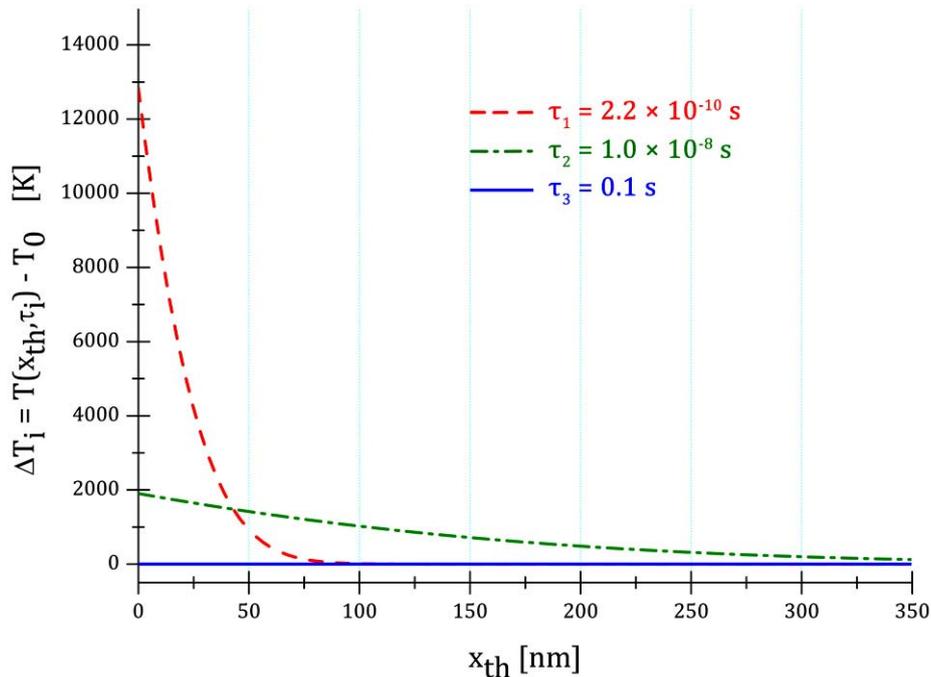


Figure 3.9 : Courbes de température tracées pour les trois temps caractéristiques τ_i par l'équation 3.3

Comme prévu, l'hypothèse irréaliste de la formation de la marche de cisaillement à la vitesse du son ($\tau_{\text{ciss}} = \tau_1 \approx 2.2 \times 10^{-10}$ s) conduit à des valeurs anormalement élevées de la température.

Quand la marche de cisaillement est formée sous une condition de contrainte positive (temps $\tau_{\text{ciss}} = \tau_2 \approx 10^{-8}$ s exigé pour la propagation de contraintes à proximité de la bande afin de maintenir l'équilibre mécanique), le pic de température atteint dans la bande est de 1900 à 2000 K. La largeur de la couche de diffusion atomique $2x_{\text{th}}$ est approximativement de 0.2 μm dans laquelle $T > 1300$ K ce qui est suffisant pour faire fondre un alliage de verre métallique à base de zirconium. Ainsi, à $2x_{\text{th}} = 0.3$ μm la température atteint 1000 K, et à $2x_{\text{th}} = 0.4$ μm la température atteint 800 K qui est de l'ordre de la température de transition vitreuse T_g . Bien qu'il n'y ait pas de correspondance exacte, ces couches de diffusion thermique sont du même ordre de grandeur que d'une marche de cisaillement correspondant à une chute de contrainte en serration (1 μm).

Lorsque la marche de cisaillement est formée durant le temps d'une chute de serration ($\tau_{\text{ciss}} = \tau_3 \approx 0.1 \text{ s}$), la bande de cisaillement ne se réchauffe pas de manière significative. Ceci est en contradiction avec l'observation faite de la fusion sur les marches de cisaillement telle que présentée dans les images MEB ci-dessus, et révèle que le temps de baisse de contrainte par serration n'est pas du même ordre que celui nécessaire pour former l'étape de cisaillement. Plus particulièrement, il indique qu'une correspondance simple d'une serration de contrainte avec la création d'une marche de cisaillement n'est pas établie. En effet, si nous calculons la somme totale $\sum \Delta \varepsilon_{\text{serr}}$ associée à toutes les serrations (valeur moyenne $\Delta \varepsilon_{\text{serr}} = (\Delta \sigma / \sigma_y) \varepsilon_{\text{el}}^0 \approx 2 \times 10^{-4}$ par serration) survenant au cours d'un intervalle $\Delta \varepsilon_{\text{plastique}}$ de la courbe de l'essai mécanique, nous constatons que $\sum \Delta \varepsilon_{\text{serr}} < \Delta \varepsilon_{\text{plastique}}$, de telle sorte qu'une partie importante de la déformation plastique n'est pas associée à la serration. En outre, le phénomène de serration disparaît à basse température et/ou aux vitesses de déformation élevées [138]. Pourtant les bandes de cisaillement continuent d'être le mécanisme de déformation sous ces conditions.

Battezzati et Baldissin [139] ont montré par la méthode des éléments finis une estimation de la hausse de la température dans une bande de cisaillement appartenant à l'alliage amorphe $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ (Vit 1). La figure 3.10 tirée de leur article illustre le profil obtenu de la hausse de température dans et autour la bande après $1.5 \times 10^{-8} \text{ s}$ du cisaillement. Bien que ce temps soit du même ordre du temps caractéristique τ_2 , en accord avec nos résultats, ce profil illustre une zone de dizaine de nanomètres de largeur où la température atteint les 1300 K, et la largeur de la zone au dessus de T_g est de 560 nm.

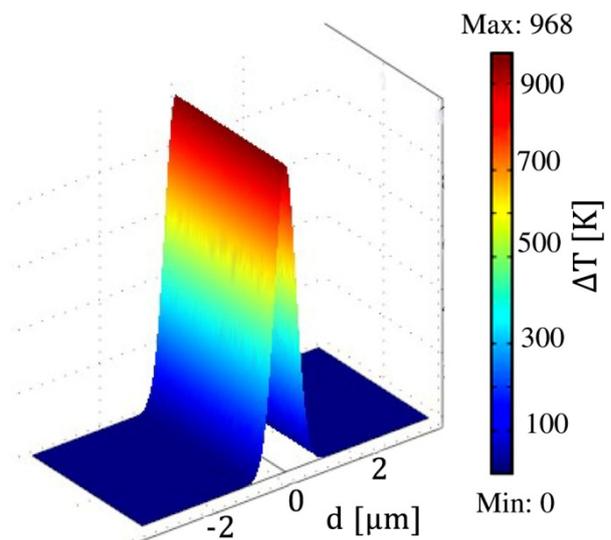


Figure 3.10 : Profil de la hausse de température atteinte dans et autour une bande de cisaillement à 1.5×10^{-8} seconde après le cisaillement [139]

Récemment, Y. Q. Cheng et al. [140] ont repris l'approche initialement utilisée par Kimura et Masumoto [141, 142] pour analyser les serrations observées sur les courbes contrainte-déformation des verres métalliques. Selon cette approche, l'apparition du phénomène de serration est liée à la fois à la hausse de la température, aux dimensions de l'échantillon et à la rigidité de la machine de mesure de la façon suivante : pour les petits échantillons et les rigidités élevées la déformation plastique ne montre pas de serration et l'augmentation de la température dans la bande de cisaillement n'est que de quelques degrés. Par contre, une augmentation importante (en dessus de T_g) est attendue pour les échantillons de grandes dimensions.

Les données expérimentales de ce chapitre viennent des échantillons (diamètre de l'échantillon 2 mm, et rigidité de la machine est 25000 N.mm^{-1}) dans la gamme intermédiaire entre les deux régimes suggérés par Cheng et al.

Conclusion

Les observations MEB de marches de cisaillement sur des alliages de verres métalliques massifs de 2 mm d'épaisseur à base de zirconium déformés en compression simple fournissent des preuves directes de la fusion. Celle-ci résulte d'un dégagement rapide de l'énergie élastique stockée sous forme de chaleur lors de la déformation de cisaillement. On constate à plusieurs reprises que les marches de cisaillement ont été formées par tranches successives, avec beaucoup d'usure. La gamme estimée de températures atteintes, et les morphologies observées sont cohérentes avec la formation de marches de cisaillement à une vitesse limitée par une redistribution locale nécessaire des contraintes microscopiques. Enfin, les dentelures de contrainte ou les serrations observées sur les courbes de contrainte-déformation en fonction de la température et de la vitesse de déformation, ne sont associées qu'à une partie du cisaillement observé (changement global de longueur de l'échantillon).

Chapitre 4.

Mise en forme ; déformation élastique

4.1 Introduction

Nous continuons d'examiner les propriétés mécaniques des verres métalliques et d'étudier leurs modes de déformation. Conformément au plan de déformation de F. Spaepen [93], nous avons vu dans le chapitre 3 qu'aux températures $T \ll T_g$ de transition vitreuse et pour des vitesses de déformation relativement élevées, la déformation plastique est localisée dans les régions minces de bandes de cisaillement, et que le dégagement sous forme de chaleur de l'énergie élastique stockée peut conduire à une fusion locale.

Dans ce chapitre, nous allons passer à une gamme de températures plus proches de T_g et dans la région du liquide surfondu ($T > T_g$). Selon Spaepen [93], dans cette gamme de températures et aux faibles vitesses, la déformation des verres métalliques devient homogène (non-localisée). Nous allons utiliser ce changement pour établir une mise en forme permanente sur des échantillons amorphes principalement sous forme de ruban.

Contrairement aux échantillons massifs, la fabrication des rubans et des fils de verres métalliques par solidification rapide permet de piéger plus de volume libre lors de la trempe, et donne plus de ductilité intrinsèque à l'état brut de trempe (voir chapitre 1). Deux champs d'application sont reconnus pour les alliages amorphes non-massifs :

(i) Les applications qui exploitent les bonnes propriétés magnétiques de certaines compositions à base de fer, cobalt et nickel. Ces propriétés (perméabilité élevée, pertes et champs coercitifs faibles, coefficient de magnétostriction à saturation très faible pour certains alliages, ...) sont d'un grand intérêt pour l'électrotechnique (noyaux de transformateurs de puissance). Dans le cas des applications où le ruban amorphe est enroulé (bobine de transformateur) l'optimisation des propriétés magnétiques n'est obtenue qu'après un recuit de relaxation des contraintes générées par la mise en forme.

(ii) Les applications qui exploitent la haute limite élastique et la déformation élastique record de ces alliages (une haute résilience), permettant de stocker de l'énergie mécanique. Les applications ressorts de précision sont en cours pour ces alliages mis en forme sans perte de ductilité, une nécessité pour la résistance à la fatigue [143].

Une forme est imposée à l'échantillon, avec un profil donné de contraintes externes à ne pas dépasser la limite élastique et afin de ne pas générer des marches de cisaillement sur la surface, site préféré pour la formation des fissures. Ensuite, un traitement thermique est effectué afin d'éliminer les contraintes résiduelles, de redistribuer le champ des contraintes internes de telle sorte que l'échantillon garde la forme imposée après le refroidissement, et de préserver la

structure amorphe. Bien que beaucoup d'études scientifiques portant sur le traitement thermique des alliages amorphes aient indiquées l'apparition du phénomène de fragilisation thermique, dans ce chapitre nous montrons qu'il est possible, avec un bon choix des paramètres de traitement thermique, de réaliser la mise en forme des rubans de verres métalliques en conservant leur ductilité.

4.2 Procédures expérimentales

4.2.1 Échantillons

Des recuits isothermes ont été réalisés sur des rubans amorphes ductiles appartenant à différentes familles d'alliages. Nous avons élaboré les rubans par la technique de melt-spinning. Un équipement DSC a été utilisé comme four de chauffage. L'utilisation de la DSC nous a permis un contrôle précis des températures, et d'effectuer les chauffages/refroidissements avec des vitesses contrôlées et suffisamment élevées sous une atmosphère d'argon. Le choix des compositions à partir desquelles les rubans sont fabriqués est basé essentiellement sur les considérations suivantes :

- des alliages dont la nature chimique est différente.
- des alliages dont certaines données sur leurs propriétés sont disponibles, ce qui permet d'interpréter leur comportement en fonction de leurs propriétés.
- des alliages qui possèdent des aptitudes à la vitrification et des températures caractéristiques (T_g , T_x) différentes, ainsi que des gammes accessibles de températures de recuit différentes.
- des alliages dont les propriétés mécaniques sont différentes.

Ces critères nous ont permis de comparer le comportement de différentes familles d'alliages lors de la mise en forme, d'identifier l'effet de recuit sur leurs propriétés et de les classer selon leur comportement. La liste des compositions traitées et leurs épaisseurs est présentée dans le tableau 4.1. La largeur des rubans varie entre 1.5 et 2 mm.

Composition	Épaisseur [μm]
$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$	40
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	30
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$	20
$\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$	30
$\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$	20
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	25
$\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$	30

Tableau 4.1 : Liste des compositions choisies pour les essais de mise en forme par recuit

4.2.2 Considérations sur les essais de mise en forme

À la température ambiante, lorsqu'on plie un ruban d'une épaisseur "e" avec un diamètre de courbure "D₀" comme le montre la figure 4.1, la déformation sur la surface extérieure du ruban est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{e}{D_0 - e} \quad \text{Équation 4.1}$$

et donc, pour une déformation qui correspond à la limite élastique d'un ruban amorphe ($\varepsilon_{el} \approx 2\%$),

$$D_0 = \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon} \cdot e = 51 \cdot e \quad \text{Équation 4.2}$$

Pour un ruban amorphe donné, en utilisant l'équation 4.2 on peut estimer le diamètre de courbure minimal auquel on peut le plier tout en restant dans le domaine élastique ; autrement dit, sans générer une déformation plastique permanente. Les rubans étudiés sont de l'ordre de 20 à 40 μm d'épaisseur, ce qui donne un diamètre de courbure élastique minimum entre 1.02 et 2.04 mm respectivement. En principe, aucun pliage dont le diamètre est supérieur aux valeurs ci-dessus ne doit générer une déformation plastique. Les observations macroscopiques confirment que les rubans pliés en dehors de ces limites seuils reprennent toujours leur forme rectiligne initiale lorsqu'ils sont relâchés.

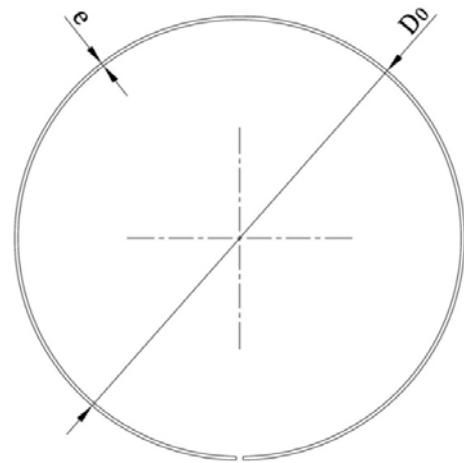


Figure 4.1 : Schématisation d'un essai de pliage circulaire d'un ruban d'épaisseur "e"

Dans nos essais de formage à chaud, nous avons utilisé des creusets en aluminium avec un diamètre intérieur de 6.4 mm bien au-delà du diamètre élastique critique de tous les rubans. Tous les cycles thermiques du recuit avaient la forme illustrée dans la figure 4.2. Les vitesses de chauffage et de refroidissement les plus élevées disponibles ont été choisies pour β_1 et β_2 (500 K.min⁻¹).

Les énergies d'activation de cristallisation et de transition vitreuse ont été estimées par la méthode de Kissinger [144]. Cette méthode provient de

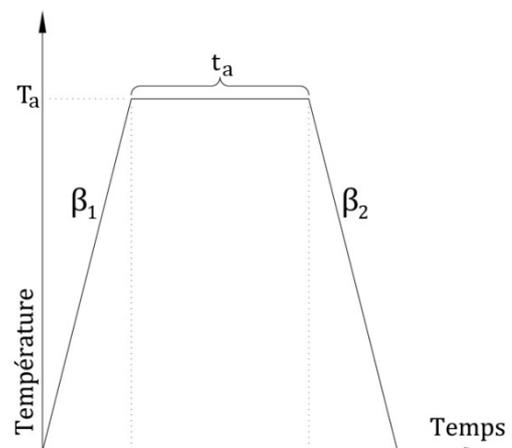


Figure 4.2 : La forme générale du cycle thermique de recuit de la mise en forme

l'équation cinétique fondamentale:

$$\frac{dx}{dt} = K(T)f(x) \quad \text{Équation 4.3}$$

où $\frac{dx}{dt}$ représente le taux de transformation de la fraction transformée "x" et f(x) une fonction caractéristique du processus étudié. K(T) est une constante fonction du temps "t" qui dépend de la température de façon exponentielle de type Arrhenius :

$$K(T) = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 4.4}$$

où K_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation liée à la barrière potentielle du processus et k_B la constante de Boltzmann.

Dans l'hypothèse où le taux de transformation est maximal pour le pic ($\left.\frac{d^2x}{dt^2}\right|_{T=T_p}$) et que la fraction transformée à ce point, x_p , est la même pour toutes les vitesses de chauffage β , l'équation 4.3 donne :

$$\left.\frac{d^2x}{dt^2}\right|_{x=x_p} = K(T_p) \cdot \left.\frac{df(x)}{dt}\right|_{x=x_p} + \left.\frac{dK(T)}{dt}\right|_{x=x_p} \cdot f(x_p) = 0 \quad \text{Équation 4.5}$$

Ce qui donne :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E_a}{k_B T_p} + \ln\left(\frac{k_B K_0}{E_a} (-f'(x_p))\right) \quad \text{Équation 4.6}$$

À x_p , $\ln(f'(x_p)) \ll \frac{E_a}{k_B T_p}$ et l'équation 4.6 devient :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E_a}{k_B T_p} + \ln\left(\frac{k_B K_0}{E_a}\right) \quad \text{Équation 4.7}$$

La méthode de Kissinger consiste à tracer $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ pour des vitesses de chauffage différentes. L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la pente de la courbe de régression linéaire des données expérimentales.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées avec une Perkin Elmer Diamond DSC. Pour chaque composition, deux mesures à deux vitesses de chauffage, 40 et 500 K.min⁻¹, nous ont permis d'utiliser la méthode de Kissinger afin de calculer l'énergie d'activation de la

crystallisation. Nous avons également tiré des extrapolations des T_g par cette méthode bien que sa conception soit pour des transformations de 1^{er} ordre. Des approximations pour ces deux transitions ont ainsi été obtenues pour $\beta_1 \approx 1 \text{ K.min}^{-1}$. En effet, bien que la vitesse de chauffage soit de 500 K.min^{-1} , les températures de recuits choisies sont à comparer aux valeurs de T_g et T_x isothermes ($\beta = 0$). D'autre part, la méthode de Kissinger a montré un très bon accord avec les résultats expérimentaux bien qu'elle donne les températures correspondant aux maxima des réactions et non pas à leur début (onset). Le tableau suivant montre les valeurs mesurées de l'énergie d'activation pour la transition vitreuse et la cristallisation, ainsi que les températures T_g et T_x calculées par la méthode de Kissinger :

Composition	T_{g40} et T_{g500} [K]		T_{x40} et T_{x500} [K]		$E_a(T_g)$	T_{g1} [K]	$E_a(T_x)$	T_{x1} [K]
	40 [K/min]	500 [K/min]	40 [K/min]	500 [K/min]	[eV]	1 [K/min]	[eV]	1 [K/min]
$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$	573	587	673	730	5.13	554	1.76	604
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	645	653	684	707	11.35	634	4.46	653
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$	735	758	776	817	5.14	704	3.23	723
$\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$	627	672	712	768	1.93	571	1.99	643
$\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$	-		682	728	-		2.23	624
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	-		732	761	-		4.05	693
$\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$	-		789	811	-		6.19	759

Tableau 4.2 : Les valeurs mesurées des températures de transition vitreuse et de cristallisation à 40 et 500 K.min⁻¹ pour les alliages étudiés, avec celles calculées par la méthode de Kissinger pour 1 K.min⁻¹

D'après les valeurs du tableau 4.2, on remarque que l'énergie d'activation de la transition vitreuse est généralement supérieure à celle de la cristallisation.

La figure 4.3 présente l'évolution de la région du liquide surfondu $\Delta T_x = T_x - T_g$ en fonction du logarithme décimal de la vitesse de chauffage. Une allure linéaire est constatée venant de l'équation 4.7 du modèle de Kissinger. Ainsi, la différence de variation de T_g et de T_x avec $\ln \beta$ mène à une augmentation ΔT_x lorsqu'on augmente la vitesse de chauffage. En effet, la nature cinétique de la cristallisation liée à la redistribution des atomes est différente de la nature thermodynamique et cinétique (création du volume libre) de la transition vitreuse [30, 145], et

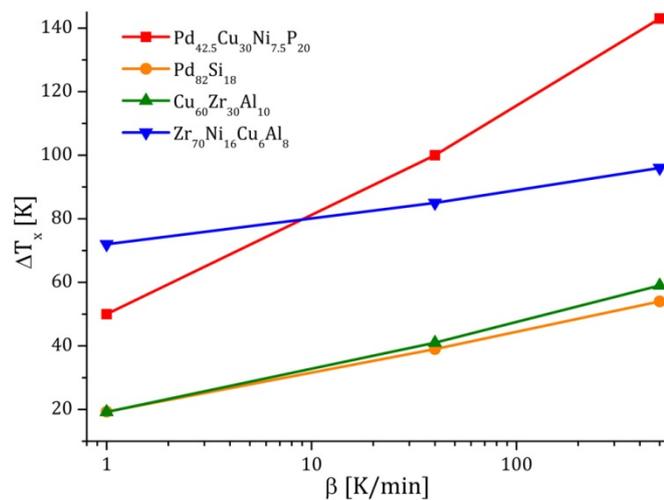


Figure 4.3 : Evolution de la région du liquide surfondu $\Delta T_x = T_x - T_g$ avec la vitesse de chauffage pour les compositions qui manifestent T_g

on peut constater que l'effet de la nature de transformation se traduit par une différence d'énergie d'activation.

4.3 Résultats expérimentaux

Au cours de chaque essai de mise en forme, le ruban est plié et placé dans le creuset en aluminium, la face libre (qui n'était pas en contact avec la roue tournante lors de la trempe) vers l'extérieur. Pour chaque composition, les températures de recuit ont été choisies en fonction de T_{g1} et T_{x1} , calculées par la méthode de Kissinger. Le ruban est considéré ductile si l'essai de pliage franc n'entraîne pas une fracture immédiate. Des portions rectilignes de chaque ruban ont été placées avec le ruban plié au cours de traitement thermique. Ces portions ont été utilisées pour les mesures de dureté et la diffraction des rayons-x après le recuit. Chaque valeur de dureté est la moyenne de dix mesures de dureté Vickers effectuées à 10 secondes d'application de charge. La face libre a été utilisée pour réaliser les mesures de dureté et de diffraction des rubans. Selon la composition, la radiation $K\alpha$ du cuivre ou de cobalt a été utilisée pour identifier la structure atomique par diffraction des rayons-x afin de réduire la diffusion incohérente.

Nous allons présenter les résultats de la mise en forme en fonction de la température de recuit (le temps de recuit " t_a " étant fixé à 2 minutes pour tous les recuits. " D_0 " désigne le diamètre intérieur du creuset en aluminium (6.4 mm) et " D " est le diamètre de courbure du ruban mesuré après le recuit). Dans la présentation de nos résultats, deux groupes de compositions vont être distingués selon la manifestation d'une température de transition vitreuse T_g .

4.3.1 Compositions manifestant une transition vitreuse T_g

Les résultats de mise en forme des rubans $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$, $Pd_{82}Si_{18}$, $Cu_{60}Zr_{30}Al_{10}$ et $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ sont présentés dans le tableau 4.3. Il montre que les rubans perdent leur forme rectiligne et que les diamètres de courbure s'approchent du diamètre du creuset D_0 avec l'augmentation de la température de recuit. À l'exception de la composition $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$, tous les rubans formés gardent leur ductilité à l'état amorphe avec un rapport de mise en forme D_0/D qui dépasse la valeur de 90%, et même la valeur de 100% a été atteinte sans fragilisation. Une tendance à l'augmentation de la dureté est observée en augmentant la température de recuit. Cette augmentation devient plus prononcée avec la cristallisation partielle et complète de l'échantillon.

Composition	T _a [K]	D [mm]	D ₀ /D [%]	Ductilité	Structure	Dureté [Hv]
Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{17.5} P ₂₀ (541 Hv T _{g1} = 554 K T _{x1} = 604 K)	598	6.5	98.46	Fragile	Amorphe	566.5
	563	6.68	95.81	Fragile	Amorphe	557.1
	538	6.75	94.81	Fragile	Amorphe	550.2
	508	7.5	85.33	Fragile	Amorphe	546.0
	473	10.0	64.0	Ductile	Amorphe	543.2
	423	17.3	36.99	Ductile	Amorphe	542.5
Pd ₈₂ Si ₁₈ (545.5 Hv T _{g1} = 634 K T _{x1} = 653 K)	693	6.4	100.0	Fragile	Cristalline	714.4
	679	6.4	100.0	Fragile	Cristalline	714.1
	665	6.4	100.0	Fragile	Cristalline	707.0
	650	6.4	100.0	Fragile	Cristalline	553.9
	636	6.4	100.0	Ductile	Cristalline	509.3
	622	6.4	100.0	Ductile	Amorphe	500.0
	608	6.4	100.0	Ductile	Amorphe	-
	594	6.42	99.69	Ductile	Amorphe	488.9
	580	6.44	99.38	Ductile	Amorphe	-
	566	6.61	96.82	Ductile	Amorphe	-
	530	6.71	95.38	Ductile	Amorphe	-
460	25.3	25.3	Ductile	Amorphe	-	
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Al ₁₀ (635.29 Hv T _{g1} = 704 K T _{x1} = 723 K)	783	6.8	94.1	Fragile	Cristalline	824.9
	750	6.9	92.8	Fragile	Cristalline	766.7
	717	6.9	92.8	Fragile	Amorphe	666.5
	685	6.9	92.8	Ductile	Amorphe	667.0
	652	7.1	90.1	Ductile	Amorphe	647.3
	611	8.0	80.0	Ductile	Amorphe	-
	571	9.4	68.1	Ductile	Amorphe	649.6
	450	17.9	35.8	Ductile	Amorphe	-
Zr ₇₀ Ni ₁₆ Cu ₆ Al ₈ (426.24 Hv T _{g1} = 571 K T _{x1} = 643 K)	738	6.8	94.1	Fragile	Cristalline	590.0
	707	6.8	94.1	Fragile	Cristalline	550.6
	676	6.85	93.4	Ductile	Amorphe	462.2
	645	6.9	92.8	Ductile	Amorphe	453.6
	615	6.95	92.1	Ductile	Amorphe	445.8
	576	7.0	91.4	Ductile	Amorphe	444.4
	538	7.6	84.2	Ductile	Amorphe	443.6

Tableau 4.3 : Résultats de la mise en forme des rubans de toutes les compositions manifestant une transition vitreuse, avec leur ductilité, structure et dureté en fonction de la température de recuit

Dans les figures suivantes nous illustrons les données du tableau 4.3 Pour chaque composition, les températures de transition vitreuse T_{g1} et de cristallisation T_{x1} sont présentées par des segments de type bordure. L'évolution de la microdureté Vickers mesurée à la température ambiante est aussi illustrée. Les clichés de diffraction des rayons-x des rubans bruts de trempe et recuits sont également présentés et les phases cristallines formées à hautes températures sont identifiées.

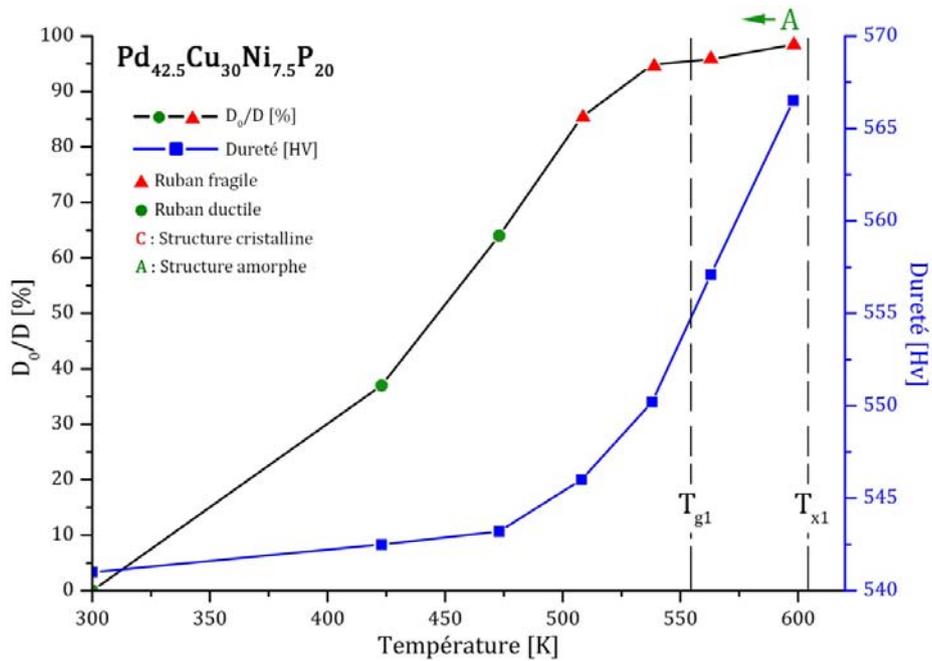


Figure 4.4 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀

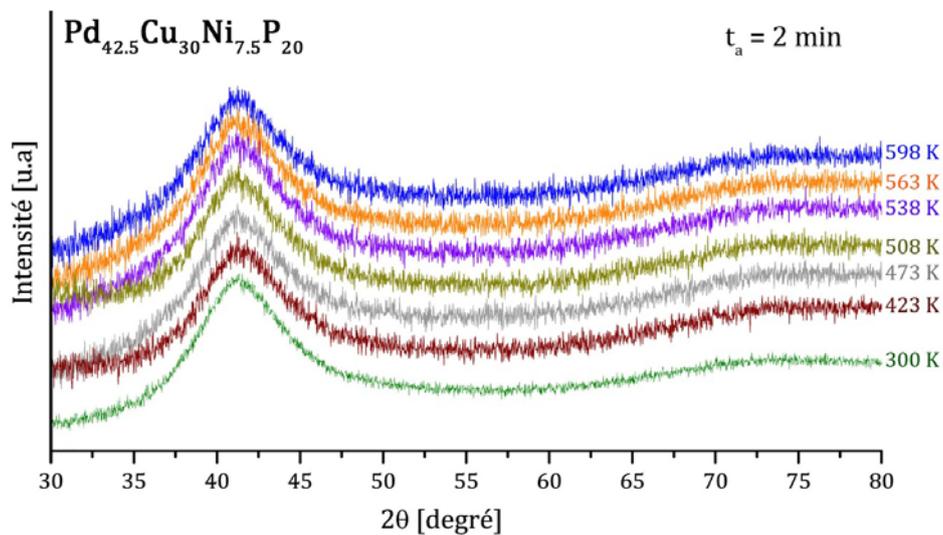


Figure 4.5 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

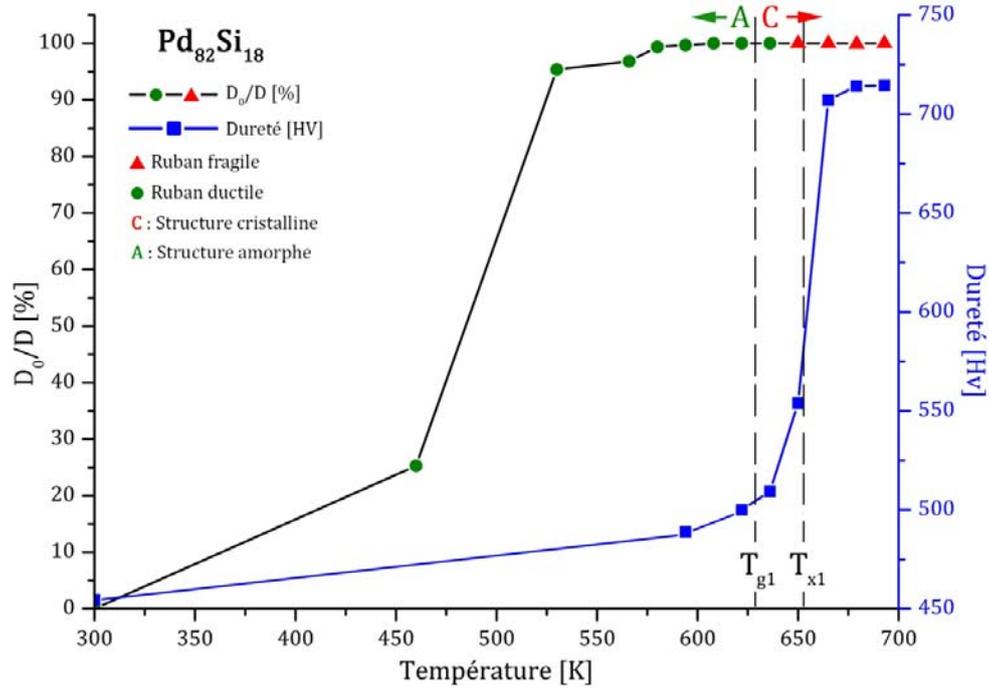


Figure 4.6 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban $Pd_{82}Si_{18}$

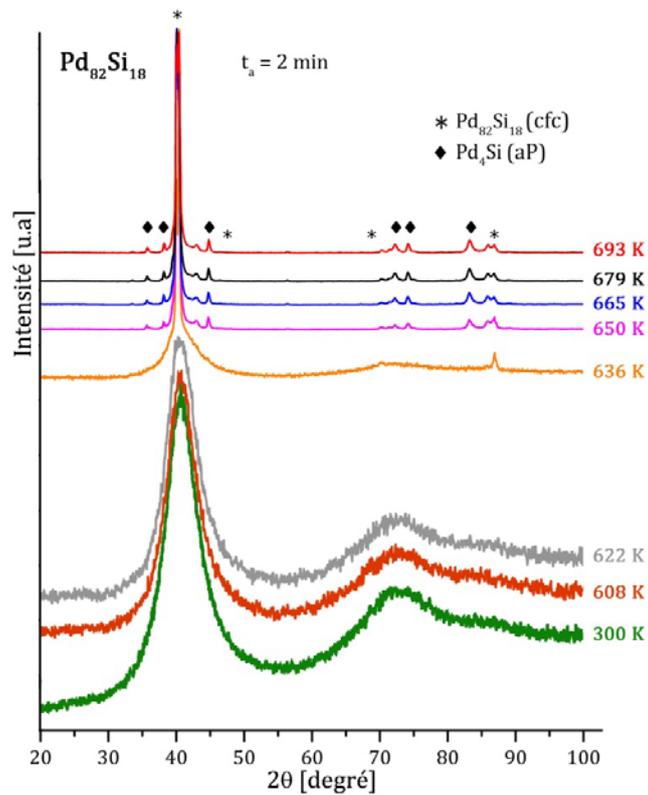


Figure 4.7 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans $Pd_{82}Si_{18}$ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

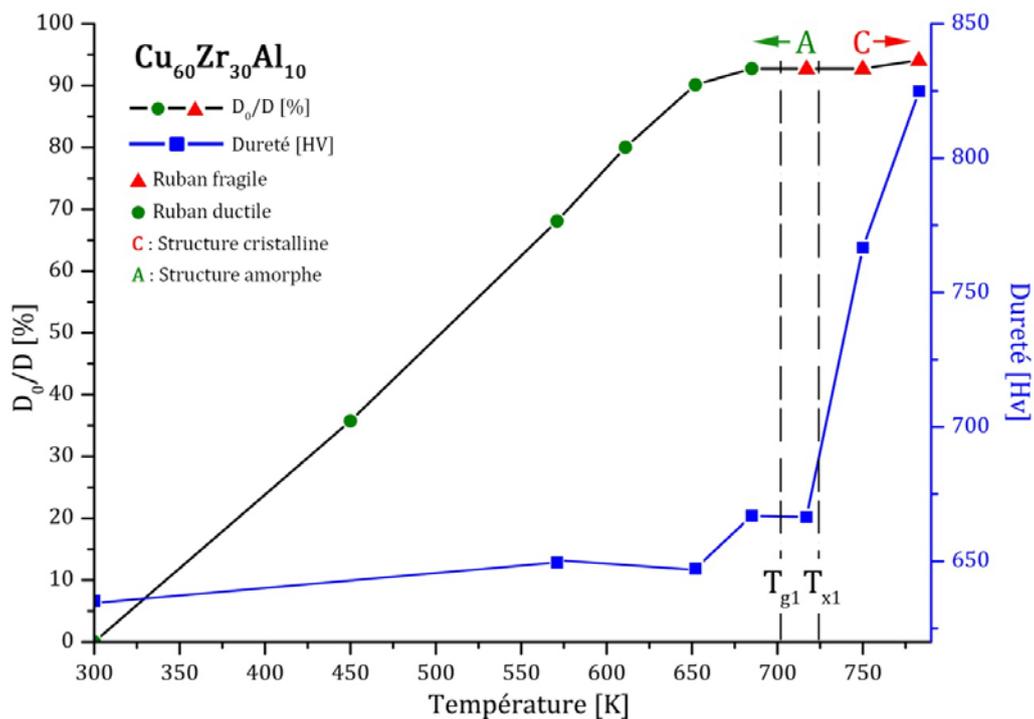


Figure 4.8 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$

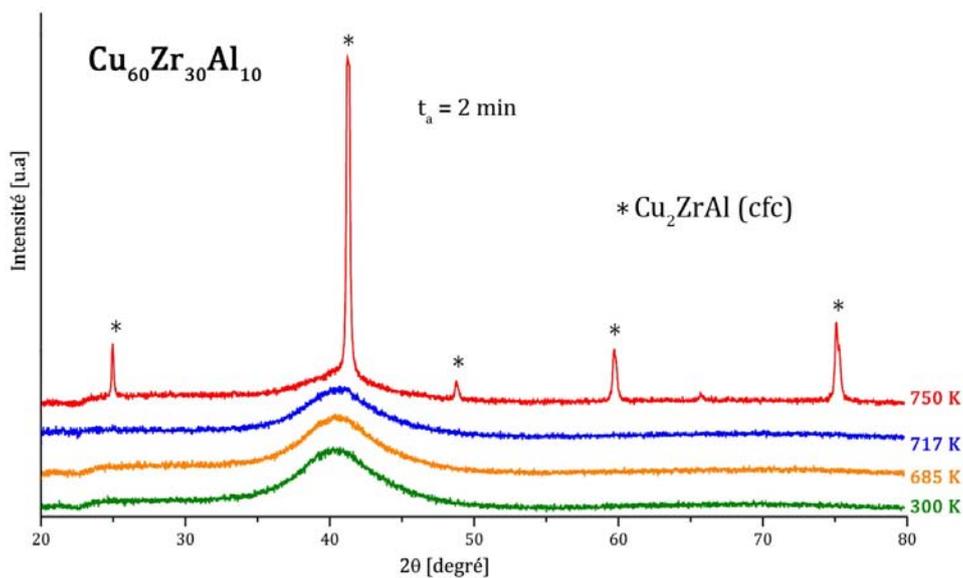


Figure 4.9 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

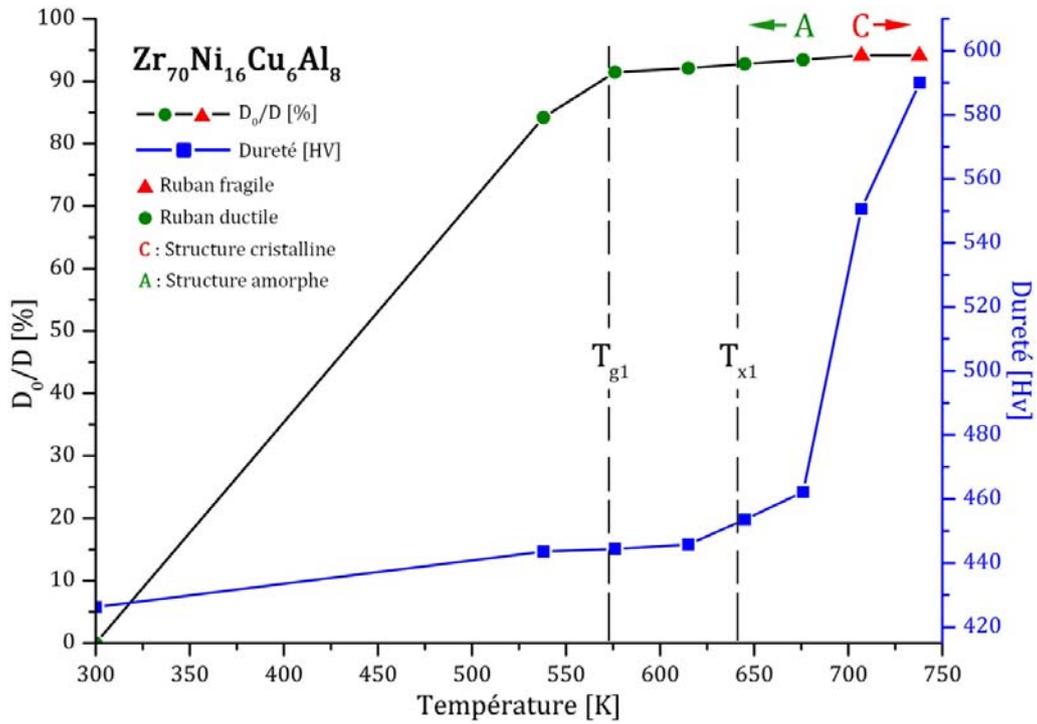


Figure 4.10 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈

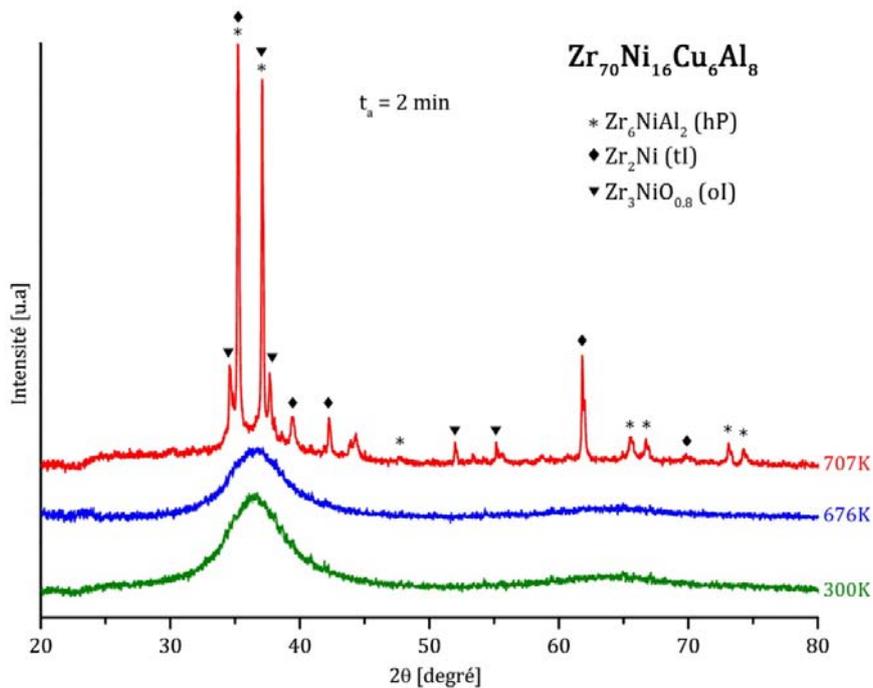


Figure 4.11 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

La figure 4.12 présente des images MEB d'un ruban de $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ après la mise en forme pendant deux minutes à 594 K. La bonne mise en forme est claire dans l'image (a) et la surface du ruban (image (b)) ne montre aucune bande de cisaillement, prouvant que la déformation pendant la mise en forme avant le recuit est purement élastique. Après l'essai de pliage franc (image (c)), la surface du ruban montre l'apparition de bandes de cisaillement (image (d)) signifiant une déformation plastique hétérogène du ruban amorphe.

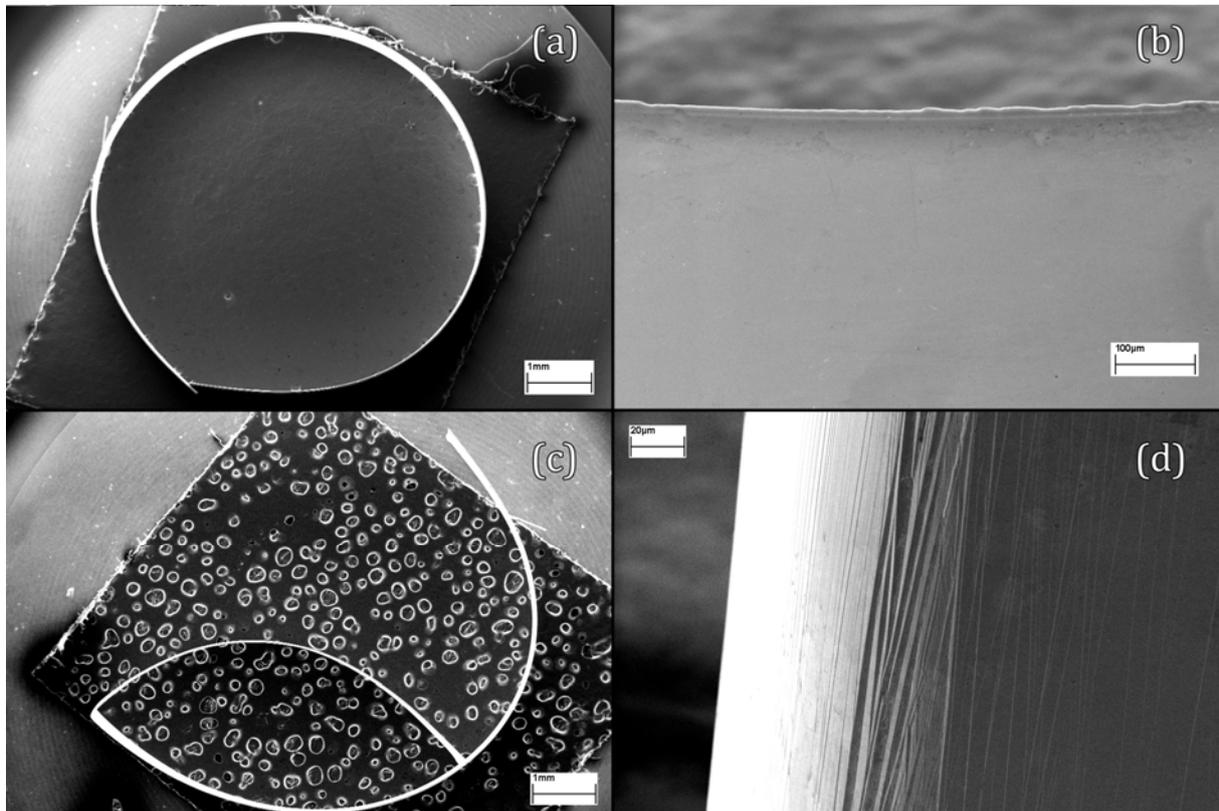


Figure 4.12 : Images MEB du ruban $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ formé à 594 K pendant 2 min (a) ruban avant le pliage (b) surface extérieure avant le pliage (c) ruban après le pliage franc (d) surface extérieure (en tension) du ruban plié

Les images de la figure 4.13 illustrent l'évolution de l'empreinte de micro-indentation effectuée à température ambiante après les recuits à des températures successivement plus élevées. La même charge de 50 g est utilisée pour toutes les mesures, et les températures de recuit sont indiquées sur les images. Nous constatons l'abaissement de la taille de l'empreinte avec l'augmentation de la température de recuit, signifiant l'augmentation de la dureté. Les zones de bandes de cisaillement autour des empreintes continuent de faire leur apparition claire sans fissuration jusqu'à 622 K indiquant une bonne plasticité. Une évolution de la forme des empreintes est constatée à 636 K où les reliefs des zones de bandes de cisaillement deviennent moins claires accompagnant la transformation en structure cristalline. À partir de 650 K, les côtés de l'empreinte deviennent moins courbés et les angles plus pointus révélant une perte en ductilité.

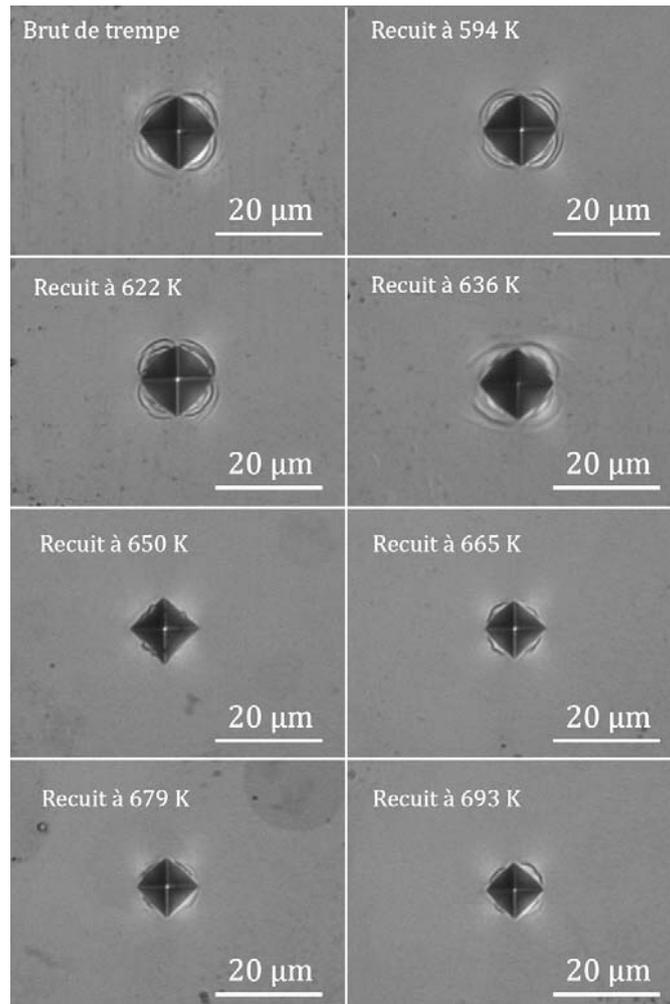


Figure 4.13 : Evolution de l'empreinte de micro-indentation sur la surface des rubans $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ recuits à différentes températures pendant deux minutes

Nous avons effectué des mesures calorimétriques sur des rubans $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ après des recuits de mise en forme à différentes températures. La figure 4.14 montre l'évolution des courbes DSC avant la cristallisation et compare le flux de chaleur d'un ruban brut de trempe avec ceux recuits à 460, 530 K et 636 K. Un événement exothermique assez étendu est observé avant la cristallisation pour le ruban brut de trempe et ceux recuits à 460 K et 530K. De façon approximative, le début de ce "pic" correspondant au début de la relaxation structurale augmente avec la température de recuit. Cette augmentation est attribuée à la chaleur de relaxation " ΔH_r " déjà libérée lors du recuit isotherme.

Le ruban recuit à 636 K ($\approx T_{g1}$) ne montre aucun signal exothermique aux $T < T_g$, ce qui signifie une relaxation complète de la structure amorphe lors du recuit préalable. Cette relaxation structurale et le dégagement de chaleur qui l'accompagne sont en général attribués en grande partie à la disparition du volume libre lors de la trempe [146] mais il faut aussi tenir compte du fait que dans le cas de nos recuits isothermes la rampe de refroidissement est la même que celle du chauffage ($\beta = 500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Ce refroidissement de l'ordre de $8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ est bien plus faible que la

trempe rapide initiale à $\beta \geq 10^5 \text{ K.s}^{-1}$. Néanmoins il est suffisamment rapide pour piéger une faible fraction de volume libre à partir de T_g et dont la disparition ne serait pas détectée avec la précision de notre signal DSC.

Malgré une relaxation structurale complète, cette phase amorphe hypo-eutectique garde toute sa ductilité et ne casse pas lors d'un pliage franc. Nous constatons également que la cristallisation du ruban recuit à 636 K commence à une température inférieure à celles des autres rubans, et cela est attribuable à la présence de la phase cristalline Pd_9Si_2 (Figure 4.7, Page 91) dans la structure amorphe recuite. Les germes cristallins de cette phase créent des sites de croissance cristalline sans la barrière énergétique de germination.

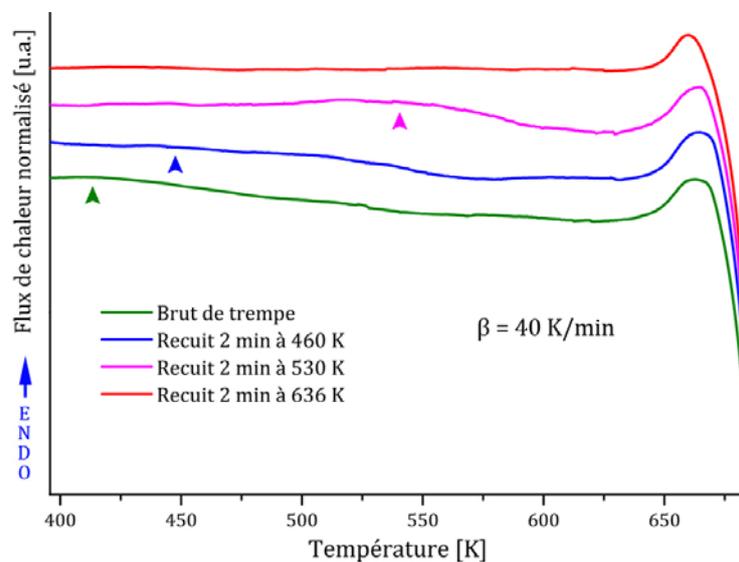


Figure 4.14 : Évolution du flux de chaleur des rubans $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ brut de trempe avec les recuits de mise en forme effectués à 460 K, 530 K et 636 K. La vitesse de chauffage utilisée est de 40 K.min^{-1}

4.3.2 Compositions sans manifestation de transition vitreuse T_g

Le tableau suivant liste les résultats de mise en forme des rubans de verres métalliques de type métal-métalloïde $Co_{80}B_{20}$, $Fe_{83}B_{17}$ et $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$ sans T_g :

Composition	T_a [K]	D [mm]	D_0/D [%]	Ductilité	Structure	Dureté [Hv]
$Co_{80}B_{20}$ (1015.8 Hv $T_{x1} = 624$ K)	699	7.0	91.4	Fragile	Cristalline	1215.6
	670	7.0	91.4	Fragile	Cristalline	1156.4
	641	7.1	90.1	Ductile	Amorphe	1082.9
	612	7.2	88.9	Ductile	Amorphe	1055.0
	583	7.8	82.1	Ductile	Amorphe	1040.8
	546	9.5	67.4	Ductile	Amorphe	1040.8
	510	12.2	52.5	Ductile	Amorphe	1025.6
$Fe_{83}B_{17}$ (903.36 Hv $T_{x1} = 693$ K)	747	6.5	98.5	Ductile	Cristalline	1033.6
	731	6.7	95.5	Ductile	Cristalline	1032.6
	700	6.8	94.1	Ductile	Amorphe	959.11
	670	6.9	92.8	Ductile	Amorphe	952.4
	639	7.0	91.4	Ductile	Amorphe	941.82
	609	7.3	87.7	Ductile	Amorphe	942.8
	571	8.3	77.1	Ductile	Amorphe	933.2
$Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$ (943.6 Hv $T_{x1} = 759$ K)	533	10.5	61.0	Ductile	Amorphe	928.4
	779	6.4	100.0	Fragile	Cristalline	1257.2
	746	6.4	100.0	Fragile	Cristalline	1015.0
	714	6.4	100.0	Ductile	Cristalline	1013.0
	681	6.44	99.38	Ductile	Amorphe	992.8
	649	6.61	96.82	Ductile	Amorphe	969.8
	608	7.1	90.14	Ductile	Amorphe	960.6
	568	8.49	75.38	Ductile	Amorphe	958.4
450	23.0	27.83	Ductile	Amorphe	-	

Tableau 4.4 : Résultats de la mise en forme des rubans de toutes les compositions qui ne manifestent pas une transition vitreuse avec leur ductilité, structure et dureté en fonction de la température de recuit

De façon similaire aux compositions qui manifestent une T_g , le tableau 4.4 montre que les rubans $Co_{80}B_{20}$, $Fe_{83}B_{17}$ et $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$ possèdent une bonne aptitude à la mise en forme. Pour les trois compositions, avec l'augmentation de la température de recuit, les diamètres de courbure après recuit s'approchent du diamètre du creuset D_0 . Les rubans formés gardent à la fois leur ductilité et leur structure amorphe avec un rapport de mise en forme D_0/D qui dépasse les 90%. Une tendance similaire pour les valeurs de dureté est également observée : ces valeurs augmentent avec l'augmentation de la température de recuit et un saut plus prononcé après le début de la cristallisation.

Dans les figures suivantes, nous illustrons les données du tableau 4.4 Pour chaque composition, la température de cristallisation est présentée par des segments de type bordure. L'évolution de la microdureté Vickers mesurée à la température ambiante est aussi illustrée. Les clichés de diffraction des rayons-x des rubans bruts de trempe et recuits sont également présentés et les phases cristallines formées à hautes températures sont identifiées.

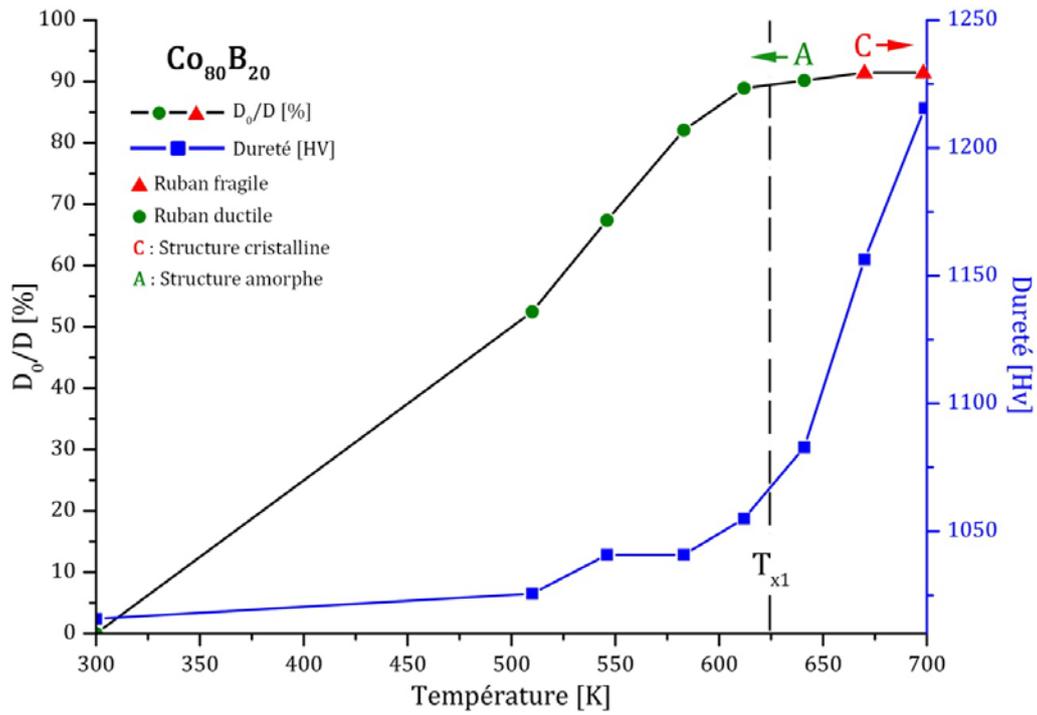


Figure 4.15 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban Co₈₀B₂₀

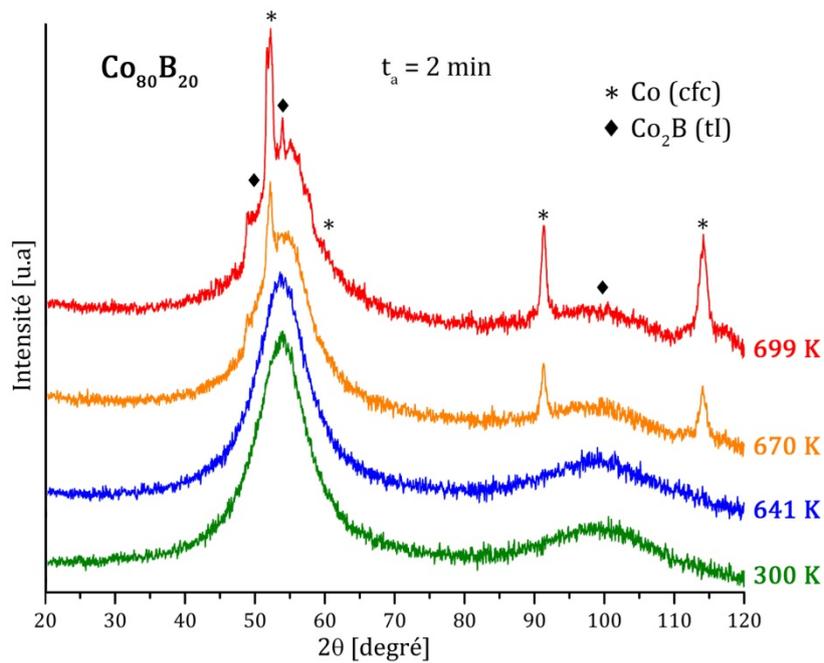


Figure 4.16 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans Co₈₀B₂₀ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

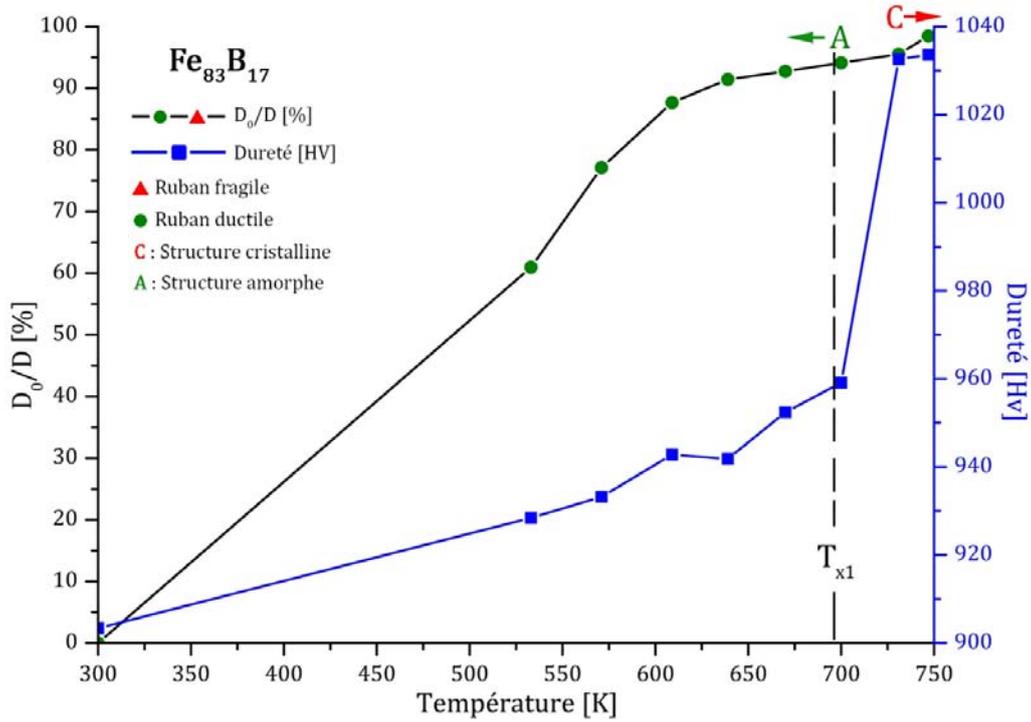


Figure 4.17 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban Fe₈₃B₁₇

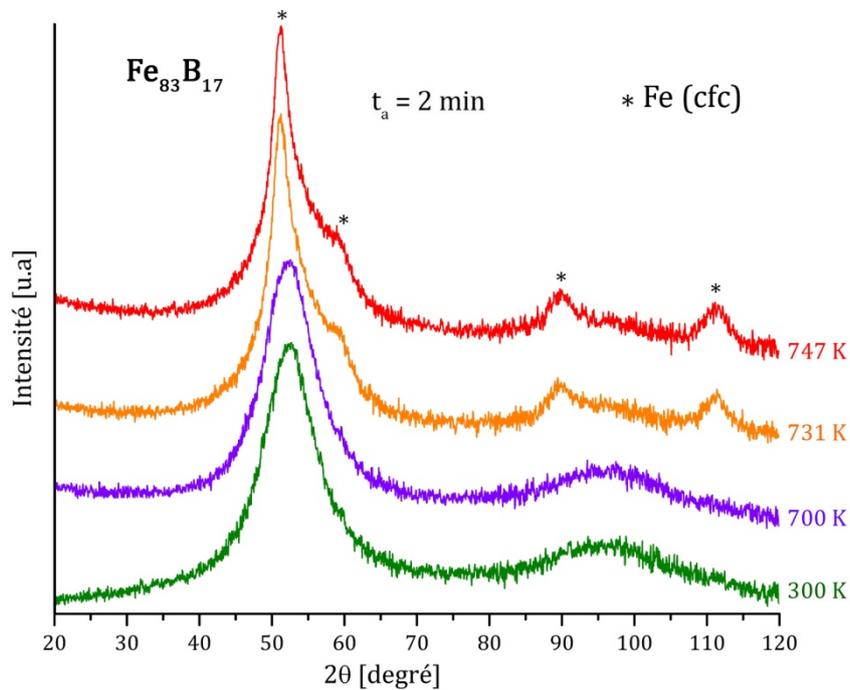


Figure 4.18 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans Fe₈₃B₁₇ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

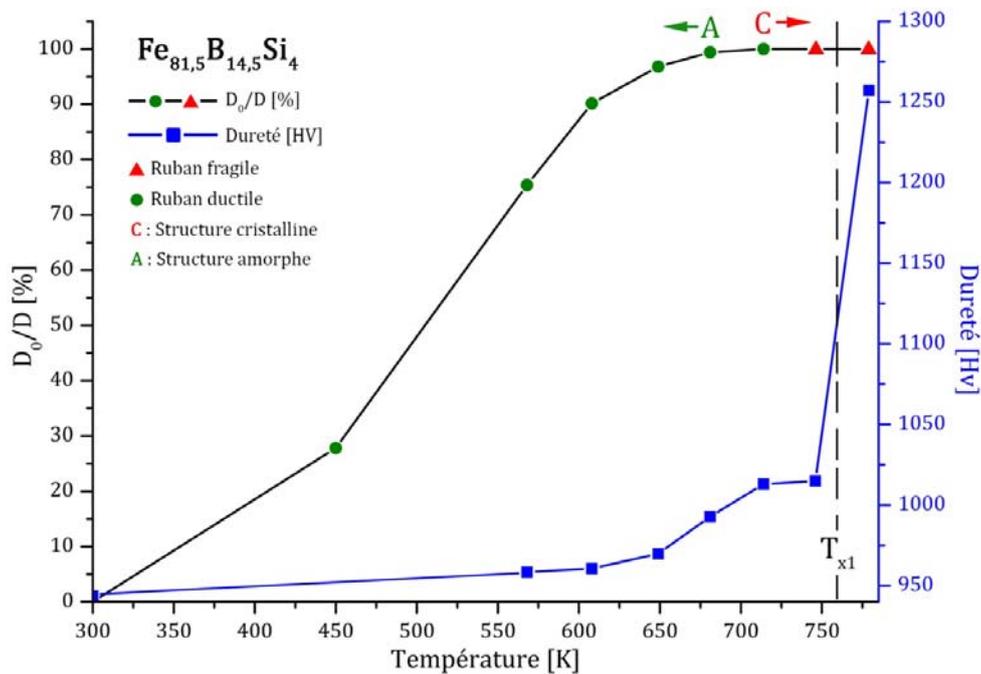


Figure 4.19 : Évolution du ratio de mise en forme et de la microdureté en fonction de la température de recuit pour le ruban $Fe_{81,5}B_{14,5}Si_4$

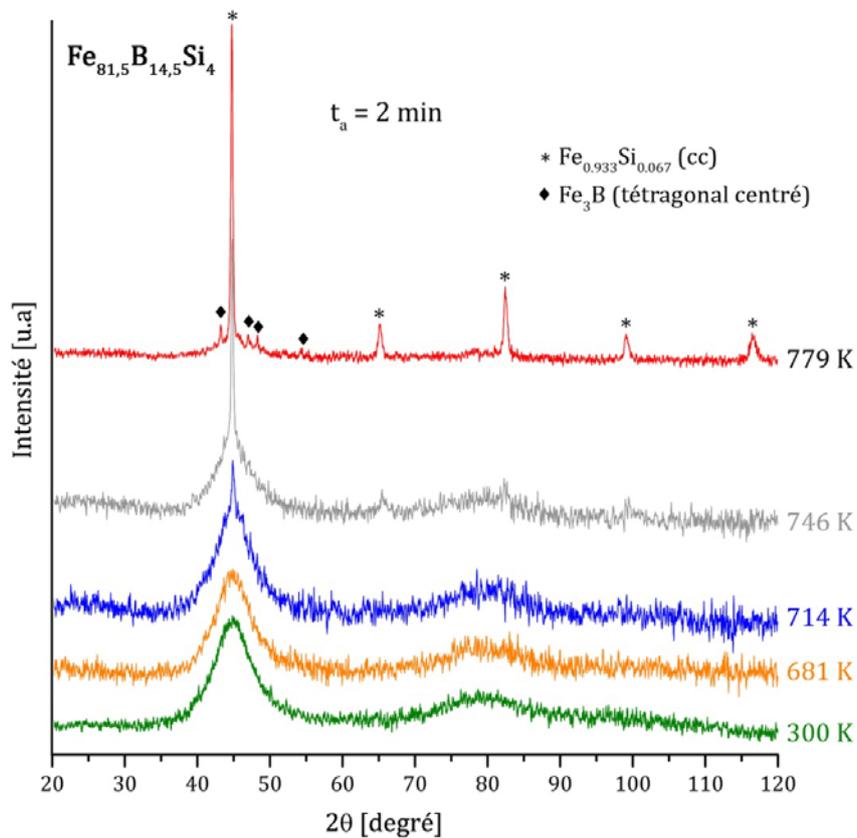


Figure 4.20 : Cliché de diffraction des rayons-x des rubans $Fe_{81,5}B_{14,5}Si_4$ bruts de trempe et de ceux après le recuit en fonction de la température de recuit

Les images MEB de la figure 4.21 montrent un ruban $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$ recuit pendant deux minutes à 649 K. Deux pliages nommés "IN" et "OUT" ont été faits en deux positions différentes du ruban dont la face solidifiée en contact avec le substrat est en compression pour le pliage "IN" et en tension pour le pliage "OUT" (Image (a)). Les images (a – d) de la même figure montrent la formation de bandes de cisaillement sur les zones sollicitées de la surface en deux modes tension/compression sans aucune apparition de fracture.

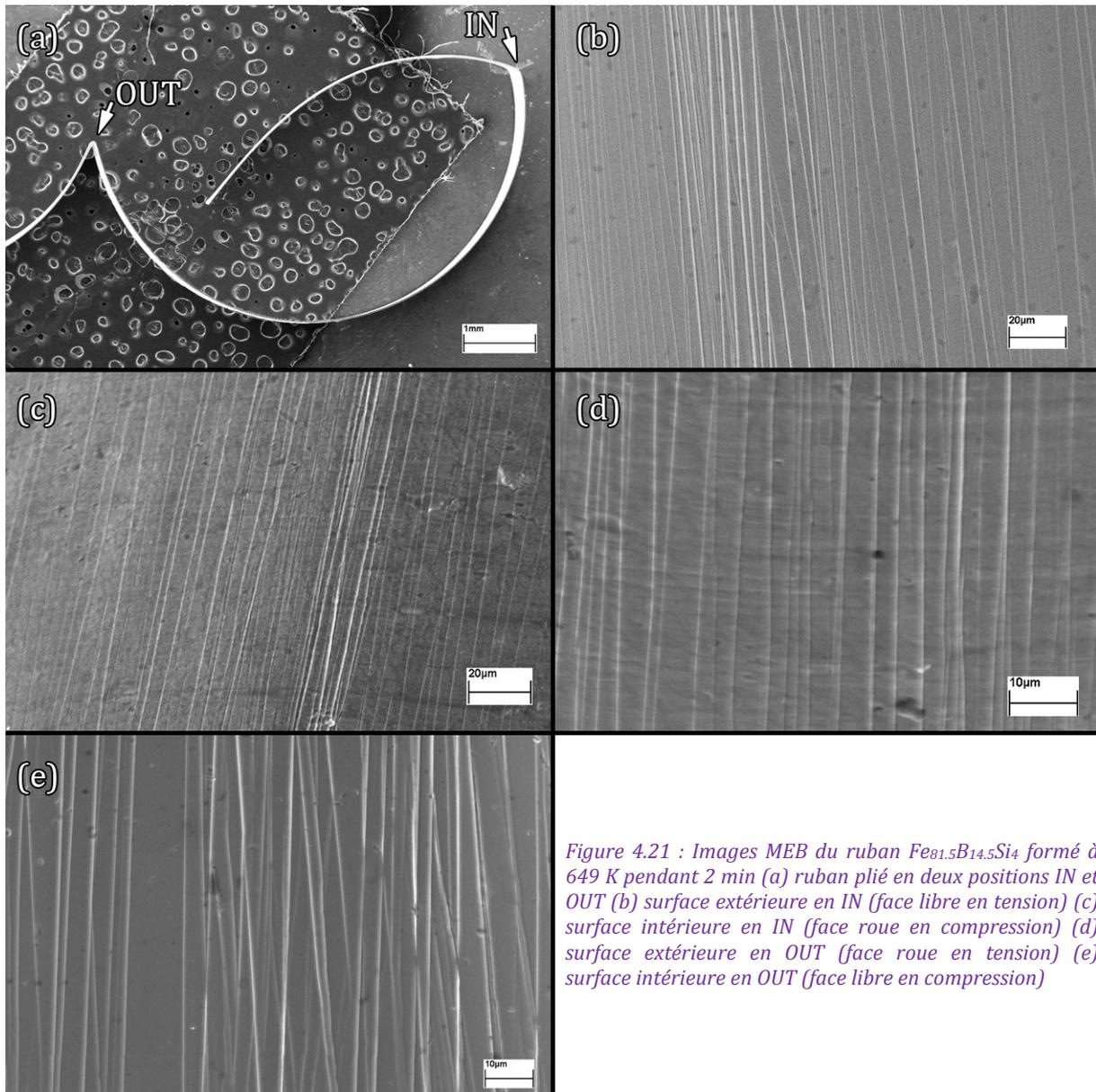


Figure 4.21 : Images MEB du ruban $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$ formé à 649 K pendant 2 min (a) ruban plié en deux positions IN et OUT (b) surface extérieure en IN (face libre en tension) (c) surface intérieure en IN (face roue en compression) (d) surface extérieure en OUT (face roue en tension) (e) surface intérieure en OUT (face libre en compression)

4.3.3 Effet du temps de recuit

Dans la mesure où les résultats des recuits de mise en forme rapportés dans les sections précédentes n'entraînent pas une fragilisation, nous avons effectué des recuits de plus longues durées pour atteindre la fragilisation thermique. Par exemple, pour le ruban de $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ qui se fragilise à l'état cristallin, trois recuits additionnels ont été réalisés à 681 K (78 K en dessous de T_{x1}) pendant 5, 10 et 15 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5.

Composition	t_a [min]	D [mm]	D_0/D [%]	Ductilité	Structure
$\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ ($T_a = 681$ K)	2	6.44	99.38	Ductile	Amorphe
	5	6.4	100	Ductile	Amorphe
	10	6.4	100	Ductile	Principalement amorphe
	15	6.4	100	Fragile	Principalement amorphe
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ ($T_a = 685$ K)	2	6.9	92.8	Ductile	Amorphe
	5	6.7	95.5	Ductile	Amorphe
	10	6.5	98.5	Fragile	Amorphe
	15	6.45	99.2	Fragile	Amorphe

Tableau 4.5 : Résultats de la mise en forme des rubans de $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ et $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ avec leur ductilité et structure en fonction du temps de recuit ; les températures de recuit sont indiquées

Les rubans $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ gardent leur ductilité jusqu'à 10 min de recuit mais avec l'apparition d'une très faible fraction de phase cristalline dans la structure amorphe. Ils deviennent fragiles après 15 min de recuit.

Pour les rubans $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$, la fragilisation intervient à l'état amorphe : bien que les rubans prennent mieux la forme imposée, ils perdent leur ductilité après 10 minutes à 685 K (20 K au dessous de T_{g1}). La figure 4.22 montre les clichés de diffraction des rayons-x obtenus suite aux recuits additionnels.

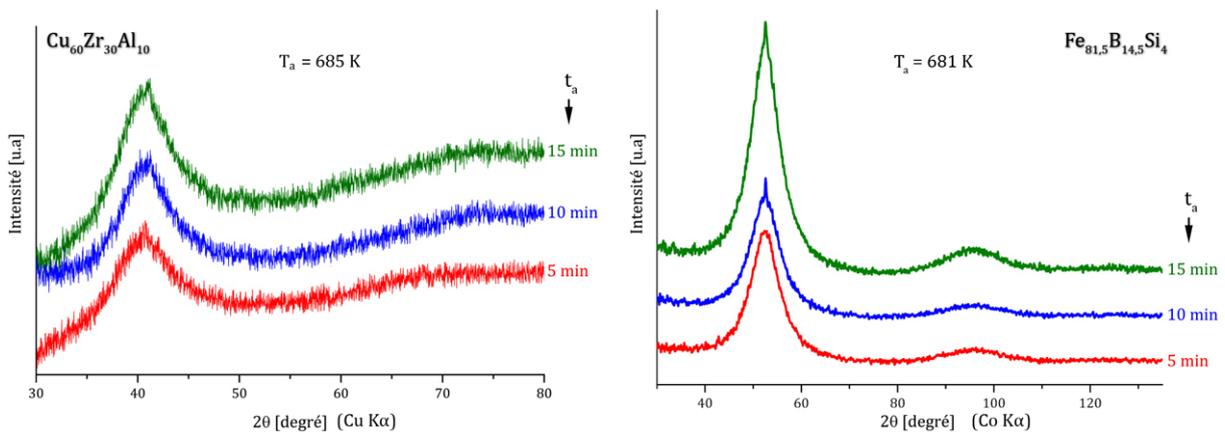


Figure 4.22 : Clichés de diffraction des rayons-x des rubans de $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ recuits à 685 K, et de $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ recuits à 681 K pour trois temps de recuit 5, 10 et 15 min

4.3.4 Réversibilité de la mise en forme

Nous avons vu que tous les alliages traités dans cette étude sont susceptibles d'être mis en forme à chaud. Nous avons examiné la réversibilité de ces opérations en effectuant deux mises en forme successives dans les deux sens de pliage. Un ruban de $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ mis en forme à 608 K pendant deux minutes a subi un deuxième cycle identique de recuit, mais avec la courbure inversée. Le deuxième essai de mise en forme à chaud donne au ruban une courbure inversée avec un diamètre de 7 mm ($D_0/D = 91.43\%$). Le ruban garde sa ductilité et sa structure amorphe (Figure 4.23). Cet essai prouve une très bonne aptitude à la mise en forme et montre une flexibilité importante d'un point de vue technologique.

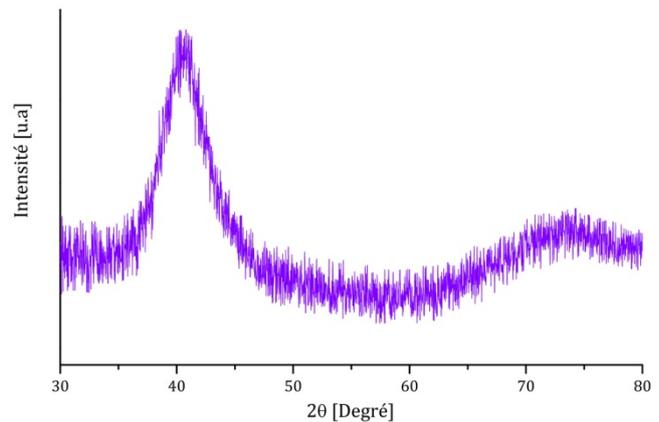


Figure 4.23 : Cliché de diffraction du ruban $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ après la mise en forme à deux sens inversés

Finalement, ayant réussi à mettre en forme sans fragilisation des rubans fabriqués par melt-spinning dans la DSC (sous argon), nous avons reproduit le même effet par des recuits sous air dans un four sur plusieurs types de rubans. La figure 4.24 montre une boucle de ruban $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ (30 μm d'épaisseur, 4.5 mm de largeur et 100 mm de longueur) fabriqué par la technique de l'écoulement planaire (PFC : Planar Flow casting) et formé à chaud par recuit de deux minutes à 570 K. L'image illustre la bonne mise en forme (95%) et la bonne ductilité par pliage franc dans les deux sens.

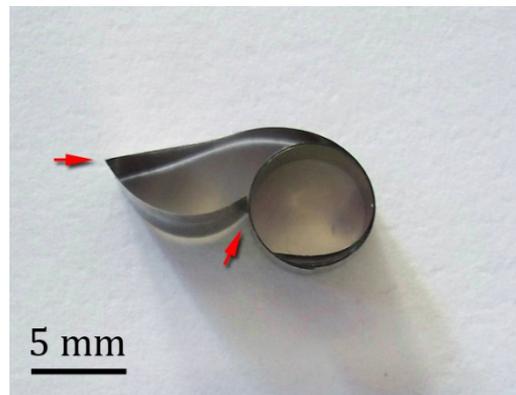


Figure 4.24 : Rubans PFC de $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ formés à chaud dans un four sous air à 570 K

4.4 Analyse des résultats de mise en forme

Dans la partie expérimentale de ce chapitre, nous avons montré que, par un bon choix de la température et du temps de traitement thermique, nous pouvons donner une nouvelle forme courbée aux rubans appartenant à différentes familles d'alliages métalliques amorphes. Nous avons mis en évidence que les deux types de composition des verres métalliques, métal-métal et métal-métalloïde, possèdent cette propriété et que le formage à chaud bien contrôlé maintient la

structure amorphe et la ductilité des rubans. Cette méthode ouvre la porte à plusieurs applications permettant d'exploiter les propriétés exceptionnelles de ces alliages.

Les résultats présentés dans le tableau 4.3 (Page 89) révèlent que, pour toutes les nuances qui manifestent une température de transition vitreuse T_g , les recuits aux $T_a < T_{g1}$ n'induisent aucune cristallinité dans les rubans amorphes. Tous les rubans gardent leur ductilité sauf le ruban $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ qui se fragilise à environ 46 K en dessous de sa T_{g1} . En plus, en étudiant l'effet du temps de recuit (section 4.3.3, Page 102), nous avons vu qu'une bonne mise en forme a été atteinte pour le ruban $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ recuit à environ 20 K en dessous de T_{g1} , et que l'intervention de la fragilisation exigeait un temps de recuit plus long.

Pour les recuits aux températures appartenant à la région du liquide surfondu ($\Delta T_x = T_x - T_g$), où l'écoulement est newtonien visqueux, la mise en forme atteint un niveau encore plus élevé. Comme le temps de recuit est relativement court, ces recuits ne causent pas un flux du liquide surfondu malgré l'abaissement de la viscosité. Cependant, ce temps était suffisant pour l'apparition de phases cristallines dans la structure amorphe du ruban $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ ($T_{g1} = 634$ K). Le recuit à 636 K fait apparaître les premiers pics de cristallisation correspondant à la phase cfc de Pd_9Si_2 dans une structure principalement amorphe comme le montre son cliché de diffraction (Figure 4.7, Page 91). La phase cristalline de Pd_4Si (triclinique primitif) apparaît à partir de 650 K. Bien que la structure partiellement cristalline après le recuit à 636 K garde un comportement ductile, la cristallisation complète de la structure à 650 K rend le ruban fragile.

Dans le chapitre bibliographique, nous avons vu qu'à l'approche de T_g la viscosité de la structure amorphe baisse brusquement qu'avec la relaxation structurale, et le volume libre piégé par la trempe est supprimé. Pour les rubans où la fragilisation thermique intervient dans la phase amorphe ($\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ et $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$), les recuits aux températures dans leurs gammes de ΔT_x les rendent fragiles. Le comportement ductile et la structure amorphe du ruban $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ après le recuit à 676 K bien au-delà de T_{x1} , peuvent être attribués au fait que cette valeur a été estimée approximativement par la méthode de Kissinger.

En ce qui concerne les compositions amorphes qui ne montrent pas une transition vitreuse telles que $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ et $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$, et sous l'approximation des valeurs calculées de T_{x1} , les résultats expérimentaux du tableau 4.4 (Page 97) montrent que l'intervention de la fragilisation est généralement accompagnée par la cristallisation du ruban, à l'exception de la composition $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ où aucune fragilité n'est observée.

En étudiant les valeurs du rapport D_0/D pour tous les rubans traités dans cette étude, nous constatons que ces valeurs augmentent avec la température de recuit. À proximité de la région

du liquide surfondu, ce rapport tend exponentiellement vers l'unité. Dans ces mesures, les valeurs de D_0/D des rubans qui gardent leur structure amorphe après le traitement thermique peuvent être interpolées par une fonction exponentielle étirée de la forme :

$$D_0/D = e^{-(T/T_s)^{-\varphi}} \quad \text{Équation 4.8}$$

En physique, l'exponentielle étirée est souvent utilisée pour décrire la relaxation des systèmes aléatoires en fonction du temps [59, 147, 148]. Elle a été introduite par R. Kohlrausch en 1854 pour décrire la décharge des condensateurs [149], et elle est généralement appelée « fonction de Kohlrausch ». Pour chaque composition étudiée, les valeurs des constantes T_s et φ sont calculées à partir des données expérimentales. Le tableau suivant liste ces valeurs :

Composition	T_s [K]	φ
$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$	440.10	13.68
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	439.23	15.17
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$	512.21	9.06
$\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$	487.65	10.54
$\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$	501.14	10.42
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	508.27	10.02
$\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$	478.25	11.69

Tableau 4.6 : Liste des constantes d'interpolation par fonction exponentielle étirée des ratios de mise en forme des rubans amorphes après le traitement thermique

Dans la figure 4.25 (Page 106) nous avons rassemblé les courbes d'évolution du rapport de mise en forme en fonction de la température de recuit et les courbes d'interpolation de D_0/D par l'équation 4.8.

Physiquement, T_s peut représenter la température seuil à partir de laquelle la mise en forme commence et le ruban perd sa forme rectiligne initiale, mais il n'y a pas de corrélation directe entre T_s , T_g ou T_x . Le facteur φ représente l'aptitude du ruban à prendre la forme imposée ; autrement dit, la rapidité avec laquelle le ruban répond à l'ensemble de la sollicitation et prend la forme exigée. Pour un dimensionnement initial similaire, une valeur de φ plus grande signifie une aptitude supérieure à la mise en forme par recuit. Cependant, φ est de l'ordre de 10 pour la majorité des compositions testées à l'exception des alliages riches en palladium qui montrent des valeurs plus importantes (14-15) [150].

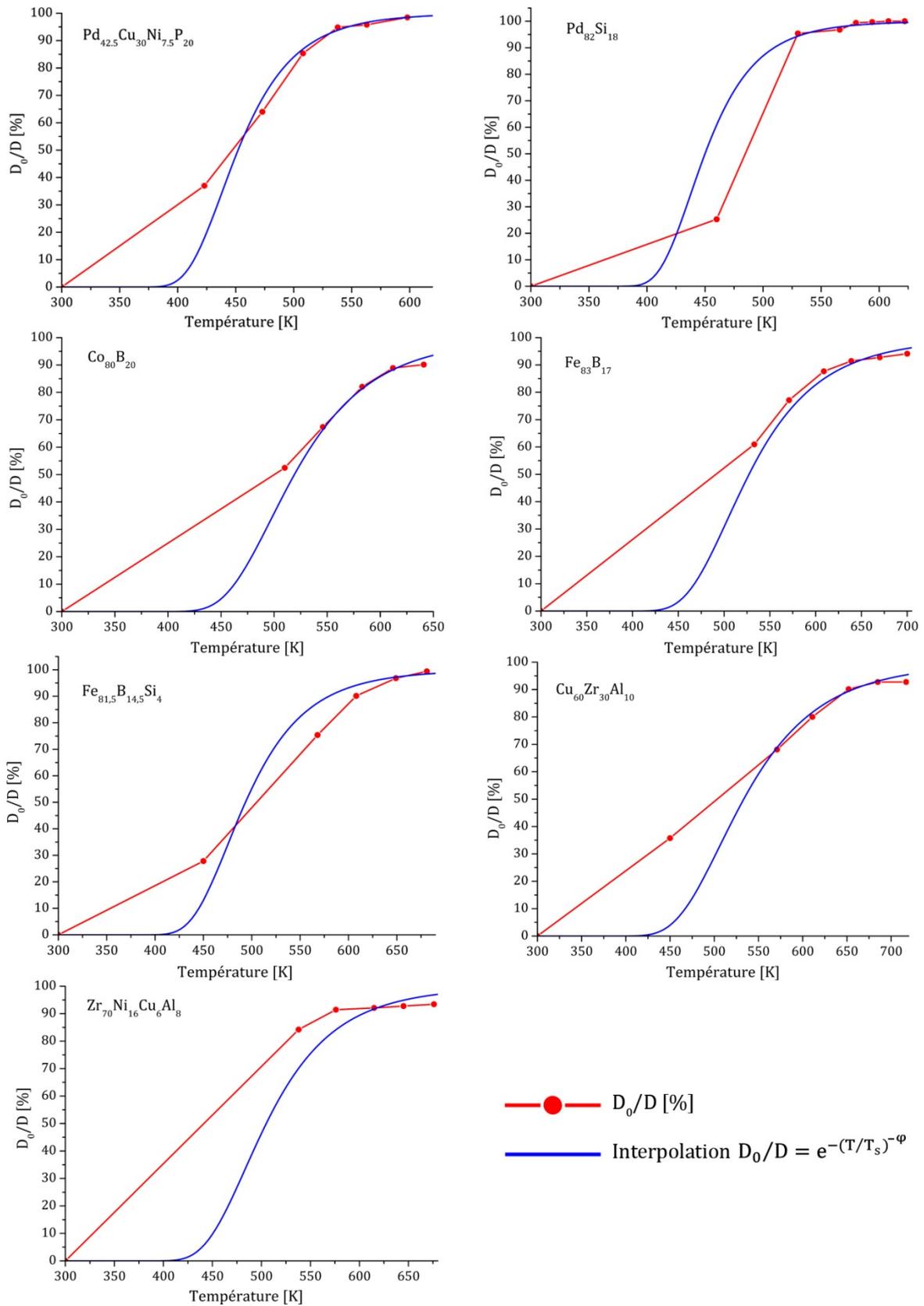


Figure 4.25 : Courbes d'évolution du rapport de mise en forme D_0/D en fonction de la température de recuit, et leurs courbes d'interpolation par fonction exponentielle étirée

4.5 Discussion des résultats

4.5.1 Cinétiques de la mise en forme

Dans la littérature scientifique, les études de la mise en forme de rubans amorphes ne sont pas nombreuses. Le phénomène de fragilisation thermique a été observé après des recuits isothermes de longues durées et aux températures bien en dessous de la transition vitreuse à T_g .

D.G. Ast et al. [151] ont modélisé la relaxation structurale dans les rubans $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ mis en forme à chaud. Leurs calculs sont basés sur des recuits faits à différentes températures (423-523 K) $T_a \ll T_g = 659$ K [152]. Le but de leur étude était d'évaluer la dépendance temporelle (de 0.1 à 1000 heures) de la distribution des contraintes dans les rubans recuits. Une analyse similaire a été faite par A.I. Taub et al. [153] et le rayon de courbure des rubans Fe-Ni-P-B et Pd-Cu-Si a été exprimé en termes de temps, viscosité et contraintes de cisaillement appliquées.

A.I. Taub [154] a analysé les cinétiques d'élimination des contraintes dues à une courbure imposée par un traitement thermique en se focalisant sur l'intérêt technologique de ce processus pour les propriétés magnétiques des rubans amorphes de $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$. Taub impose une contrainte $\tau = \mu \cdot \gamma$ en courbant le ruban, puis le chauffe à T_a et attend que la contrainte se relaxe par fluage : $\tau = \eta(T_a, t) \dot{\gamma}$. Dans le cas de recuit isotherme, l'équation d'une telle relaxation des contraintes décrite par Taub est :

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{-E}{3} \frac{\tau - \tau_0}{\eta(t)} = \frac{-E}{3} \frac{\tau - \tau_0}{\eta(0) + \dot{\eta}t^n} \quad \text{Équation 4.9}$$

où τ_0 est le seuil de fluage du verre métallique, E le module de Young, $\eta(0)$ la viscosité au début du recuit et $\dot{\eta}$ le taux de changement de la viscosité. L'exposant de la relaxation de viscosité "n" est approximativement égal à l'unité pour tous les alliages [155]. En intégrant l'équation 4.9, Taub obtient :

$$\frac{\tau(t)}{\tau(0)} = \begin{cases} \frac{\tau_0}{\tau(0)} + \left[1 - \frac{\tau_0}{\tau(0)}\right] \left[1 + \frac{\dot{\eta}t}{\eta(0)}\right]^{\frac{-E}{3\dot{\eta}}} & \text{pour } \tau > \tau_0 \\ 1 & \text{pour } \tau \leq \tau_0 \end{cases} \quad \text{Équation 4.10}$$

Ce développement dépend des résultats expérimentaux qui indiquent que, pour une histoire thermomécanique donnée, la viscosité augmente de façon linéaire avec le temps t au cours d'un recuit isotherme de relaxation :

$$\eta(t) = \eta(0) + \dot{\eta}t \quad \text{Équation 4.11}$$

Ce qui signifie que la relaxation structurale est une conséquence inévitable des recuits de mise en forme. Par ailleurs, afin de décrire quantitativement l'élimination des contraintes résiduelles, Taub [154] définit une fonction intitulée « fraction d'élimination de contraintes » (SRF : Stress Relief Fraction) par :

$$\text{SRF} = \frac{\tau(t) - \tau_0}{\tau(0) - \tau_0} \quad \text{Équation 4.12}$$

La figure 4.26 montre les courbes d'évolution temporelle de la relaxation des contraintes (image (a)) exprimée par la fonction SRF, et la relaxation structurale (image (b)) représentée par la viscosité, pour trois températures de recuit différentes.

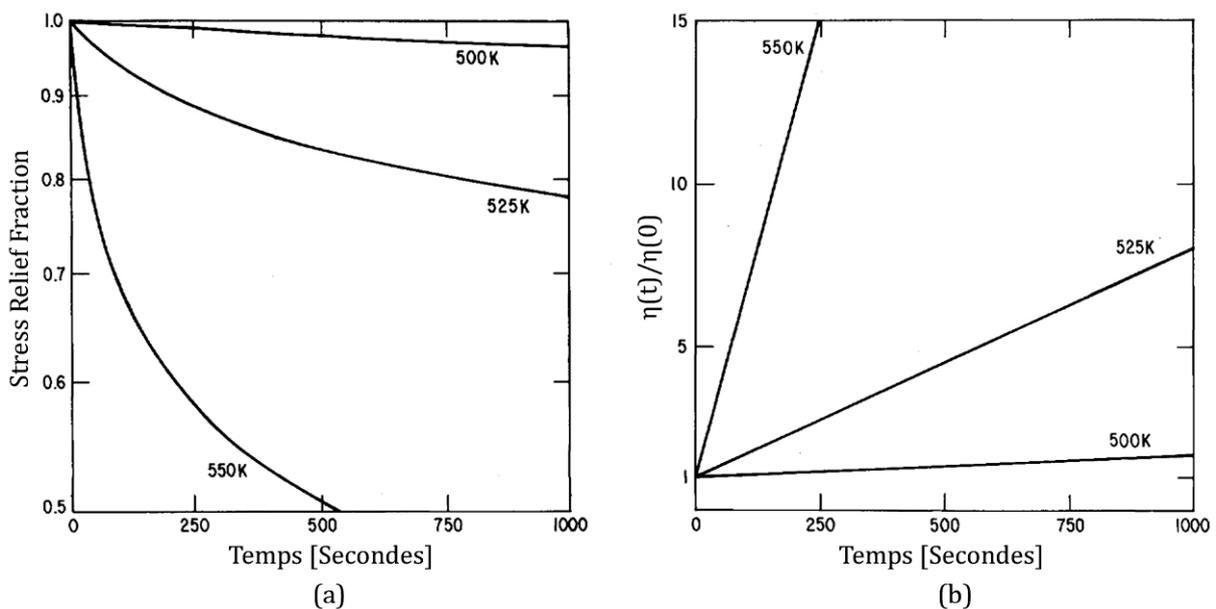


Figure 4.26 : Evolution temporelle de la fonction SRF et de la viscosité pour trois températures de recuit différentes des rubans $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ [154]

Nous constatons que le taux d'élimination des contraintes résiduelles et l'augmentation avec le temps de la viscosité dépendent de la température de recuit. Nous soulignons ici que, par la définition de $\eta(0)$, la viscosité initiale pour un état isoconfigurationnel n'est pas constante : $\eta(0)$ est plus faible pour une température de recuit plus élevée. Pour cette raison, Taub a utilisé des valeurs relatives de la viscosité.

En résolvant l'équation 4.10 pour comparer les deux mécanismes, Taub obtient [154]:

$$\log\left(\frac{\eta(t)}{\eta(0)}\right) = -\left(\frac{3\dot{\eta}}{E}\right) \log(\text{SRF}) \quad \text{Équation 4.13}$$

L'équation 4.13 exprime le taux de relaxation de contraintes en fonction d'une constante élastique (module de Young), du niveau de la contrainte imposée et de la viscosité. Taub [154]

trace les courbes de l'équation 4.13 pour trois températures de recuit (Figure 4.27). Ces courbes démontrent que plus la température de recuit est élevée, moins la viscosité augmente pour le même taux d'élimination des contraintes résiduelles. Il en déduit qu'avec un chauffage rapide à une température plus élevée (et un petit temps de recuit), on peut réduire la fragilisation (si on croit en la dépendance de la ductilité sur la viscosité), l'anisotropie magnétique et les contraintes résiduelles.

Nos résultats de mise en forme vont dans le même sens que l'analyse de Taub. En effet, la meilleure redistribution des contraintes imposées, et donc le meilleur formage sans fragilisation, ont été obtenus pour les températures les plus élevées. Nos mesures ont un temps de recuit relativement court et une vitesse de chauffage très élevée dans une gamme de température plus étendue que celle de Taub.

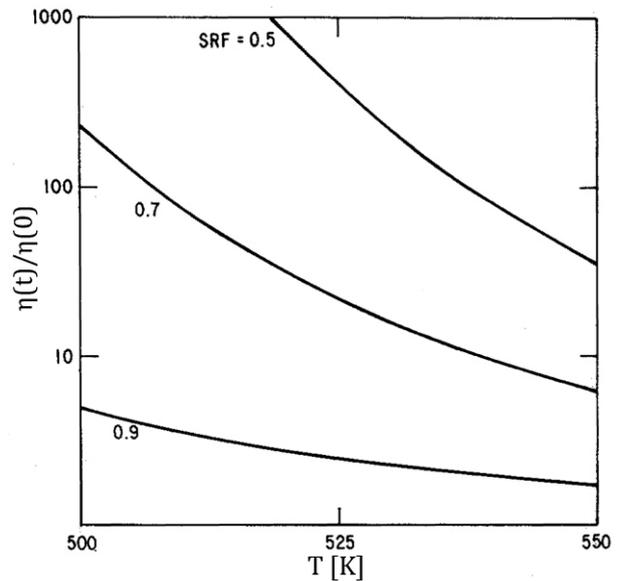


Figure 4.27 : Évolution de la viscosité en fonction de la fraction d'élimination de contraintes et la température de recuit calculée par Taub [154]

Nous allons utiliser le modèle de Taub pour calculer les fractions d'élimination de contraintes correspondant à nos recuits de mise en forme. En effet, notre rapport de mise en forme D_0/D peut être lié à la fonction SRF par l'expression [154]:

$$\frac{D_0}{D} = 1 - \frac{\tau(t)}{\tau(0)} \approx 1 - \text{SRF} \quad \text{Équation 4.14}$$

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que, pour un état vitreux isoconfigurationnel, la viscosité est une fonction de la température de type Arrhenius. Les expressions de $\eta(0)$, $\dot{\eta}$ et des valeurs des paramètres du matériau utilisées sont données par :

$$\eta(0) = N_0 \exp(Q_{\text{iso}}/k_B T) \quad \text{Équation 4.15}$$

$$\dot{\eta} = \dot{N}_0 \exp(Q_{\dot{\eta}}/k_B T) \quad \text{Équation 4.16}$$

avec $E = 1.6 \times 10^{11}$ Pa, $N_0 = 10^{-11}$ Pa.s, $Q_{\text{iso}} = 250$ kJ.mole⁻¹, $\dot{N}_0 = 5 \times 10^6$ Pa et $Q_{\dot{\eta}} = 50$ kJ.mole⁻¹ pour les rubans Fe_{81.5}B_{14.5}Si₄ [154].

En utilisant ces équations, nous avons calculé $\eta(0)$ et $\dot{\eta}$ de nos rubans Fe_{81.5}B_{14.5}Si₄ pour chaque température de recuit en dessous de T_{x1} . Ensuite, la valeur de la viscosité $\eta(t)$ après recuit de 120 secondes et celle de la fonction SRF sont calculées par les équations 4.11 et 4.13

respectivement, et enfin, le rapport D_0/D est calculé par l'équation 4.14. Les valeurs obtenues à partir du modèle de Taub sont présentées dans le tableau suivant :

T_a [K]	$\eta(0)$ [Pa.s]	$\dot{\eta}$ [Pa]	$\eta(120)$ [Pa.s]	SRF	D_0/D [%]
746	3.20×10^6	1.58×10^{10}	1.90×10^{12}	3.65×10^{-20}	100.0
714	1.95×10^7	2.27×10^{10}	2.73×10^{12}	8.48×10^{-13}	100.0
681	1.50×10^8	3.42×10^{10}	4.10×10^{12}	1.20×10^{-07}	100.0
649	1.32×10^9	5.29×10^{10}	6.34×10^{12}	1.93×10^{-04}	100.0
608	3.00×10^{10}	9.87×10^{10}	1.19×10^{13}	3.96×10^{-02}	96.0
568	9.78×10^{11}	1.98×10^{11}	2.48×10^{13}	0.419	58.1
450	1.04×10^{18}	3.18×10^{12}	1.04×10^{18}	1.0	0.0

Tableau 4.7 : Valeurs calculées à partir du modèle de Taub de la fonction SRF et du rapport D_0/D correspondant pour les rubans amorphes $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$

Dans la figure 4.28 nous comparons les valeurs expérimentales du rapport D_0/D des rubans amorphes $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$ (Page 97) et celles du tableau 4.7 obtenues en utilisant le modèle développé par Taub.

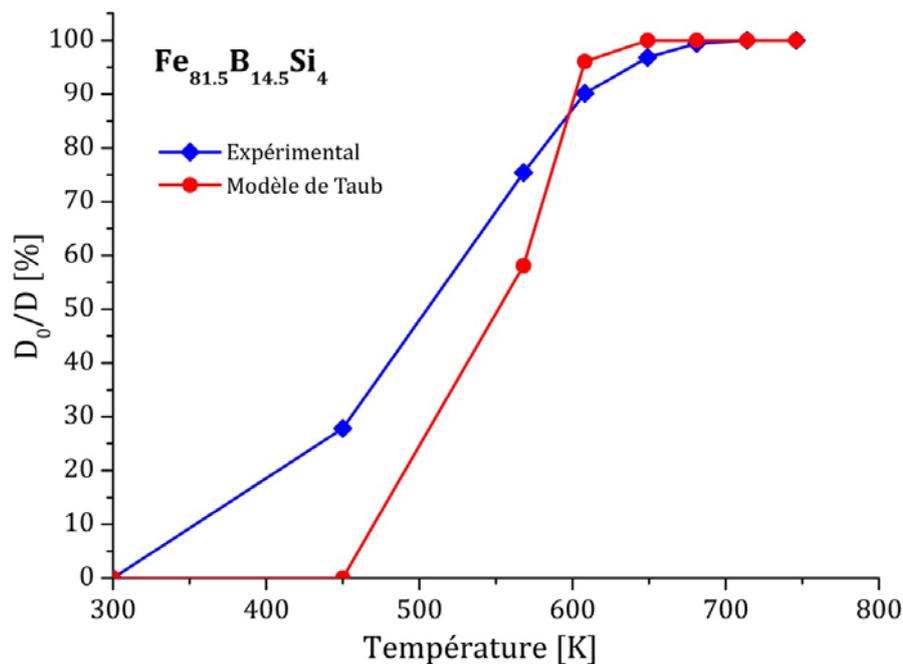


Figure 4.28 : Comparaison entre les valeurs expérimentales du rapport de mise en forme, et celles obtenues à partir du modèle de Taub pour les rubans amorphes $Fe_{81.5}B_{14.5}Si_4$

Une bonne concordance existe entre les deux courbes de la figure 4.28, surtout aux plus hautes températures de recuit, en considérant que :

- Dans le modèle de Taub, seule les contraintes appliquées ont été modélisées. Les contraintes résiduelles de trempe sont supposées à décroître au même rythme.

- Nous avons considéré une énergie d'activation invariante pour toutes les températures de recuit. Cependant, une augmentation considérable de cette énergie a été rapportée en fonction de la température [49, 156, 157].
- Pour simplifier, le seuil de fluage $\tau_0(T)$ a été éliminé dans le modèle de Taub et le module de Young est supposé inchangé après le recuit.

4.5.2 Fragilisation thermique

Au regard des résultats de la mise en forme des rubans des sept compositions étudiées, nous constatons que tous ces rubans de verres métalliques possèdent une très bonne aptitude à la mise en forme à chaud tout en gardant leur ductilité. Par ailleurs, trois comportements peuvent être distingués à propos de l'intervention de la fragilité après recuit :

- rubans où la fragilisation thermique intervient à l'état amorphe : $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ et $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ aux températures proches de T_g .
- rubans où la fragilisation thermique accompagne la cristallisation : $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$, $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$, $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$, et $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$.
- rubans où aucune fragilisation n'est détectée : $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$.

En considérant une bande de cisaillement comme un début de fissuration, un mécanisme de fragilisation thermique basé sur des modèles structuraux et des mesures de densité dans les alliages amorphes de type FeB a été avancé par Yavari [62]. Selon ce modèle, comme pour les matériaux cristallins, le comportement ductile du matériau amorphe nécessite l'intervention d'un écoulement plastique autour de la "pointe" de la fissure afin de retarder la propagation de la fissure « crack blunting ».

La contrainte critique nécessaire pour la propagation de la fissure a été exprimée par :

$$\sigma_{\text{critique}} \approx \sqrt{(E\gamma_p/a)(R/b)} \quad \text{Équation 4.17}$$

où E est le module de Young, γ_p l'énergie consommée par la déformation plastique par unité de surface de fissuration, " a " la longueur de la fissure, " R " le rayon de la pointe de la fissure et " b " la distance interatomique moyenne. Selon cette approche, un écoulement plastique plus important devant la fissure fait augmenter la valeur de γ_p et donc augmente σ_{critique} .

Dans cette perspective, selon le niveau de déformation plastique atteint dans le matériau, un critère de fragilisation peut être décrit :

- Si $\sigma_{\text{plastique}} < \sigma_{\text{critique}}$: un comportement ductile est observé.
- Si $\sigma_{\text{plastique}} \geq \sigma_{\text{critique}}$: un comportement fragile est observé.

Le critère décrit ci-dessus peut être appliqué à la fois aux échantillons bruts d'élaboration et à ceux après le traitement thermique.

Nous avons montré qu'un recuit de plus longue durée du ruban $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ peut faire intervenir la fragilisation à l'état amorphe. À ce propos, comme déjà décrit dans l'étude bibliographique du chapitre 1, lors de la trempe rapide d'amorphisation d'un alliage liquide, l'état du liquide surfondu se gèle en piégeant une quantité de volume libre d'excès ΔV_f . Cette quantité se rajoute à la quantité de volume libre structural ΔV_{st} correspondant à l'état vitreux complètement relaxé. Pendant le chauffage, la quantité totale de volume libre augmente d'abord par dilatation thermique et ensuite baisse par la perte progressive du volume libre d'excès ΔV_f pendant le recuit isotherme en fonction du temps et de la température du recuit. L'annihilation du volume libre de trempe ΔV_f par recuit augmente la viscosité et la contrainte critique pour l'écoulement plastique [62]. Cette augmentation est censée réduire la zone plastique autour de la pointe de la fissure et faciliter la propagation de la fissure.

Une étude de P. S. Steif [158] intègre cet écoulement plastique à travers une loi de comportement basée sur le modèle du volume libre afin d'analyser les contraintes autour d'une fissure elliptique. Utilisant une contrainte critique pour le clivage et une contrainte macroscopique critique pour la ductilité, Steif a montré qu'une augmentation de la viscosité favorise la rupture fragile. Il n'est donc pas surprenant qu'un certain nombre de corrélations entre la relaxation structurale impliquant l'annihilation du volume libre, et la fragilisation aient été rapportées [62, 159]. L'effet des changements structuraux dans la phase amorphe sur la ductilité est également illustré par l'augmentation de la ductilité accompagnant l'augmentation de volume libre à la suite d'irradiation aux neutrons [160].

D'un autre côté, $\sigma_{\text{plastique}}$ est lié aux constantes élastiques ($\sigma_{\text{plastique}} \approx E \cdot \varepsilon_{\text{el}}$ où ε_{el} est la déformation élastique). Il a été rapporté, pour plusieurs familles d'alliages de verres métalliques, que les constantes élastiques telles que le module de Young E augmentent avec le traitement thermique [161, 162]. Cette augmentation de E qui augmente $\sigma_{\text{plastique}}$ favorise le comportement fragile du métal amorphe après le recuit selon le critère de fragilité déjà proposé dans cette section. Il est à

noter que l'augmentation de E fait augmenter aussi σ_{critique} (Équation 4.17) mais à une puissance plus faible $E^{1/2}$.

L'absence du phénomène de fragilisation thermique dans certains alliages à base de fer a également été rapportée par Yavari [163]. Des rubans amorphes de $\text{Fe}_{1-c}\text{B}_c$ où $c = 17, 20$ et 25 at.% ont été recuits à 553 K pendant deux heures. Ensuite, pour chaque composition, le ruban a été déformé en flexion à deux points aux différentes températures T_a sous vide. La déformation à la fracture ($\varepsilon_r = e / \{D_r(T) - e\}$) est mesurée, et le ruban est considéré fragile pour $\varepsilon_r < 1$ et ductile pour $\varepsilon_r = 1$. En définissant la température de transition ductile-fragile " T_{df} " comme la température

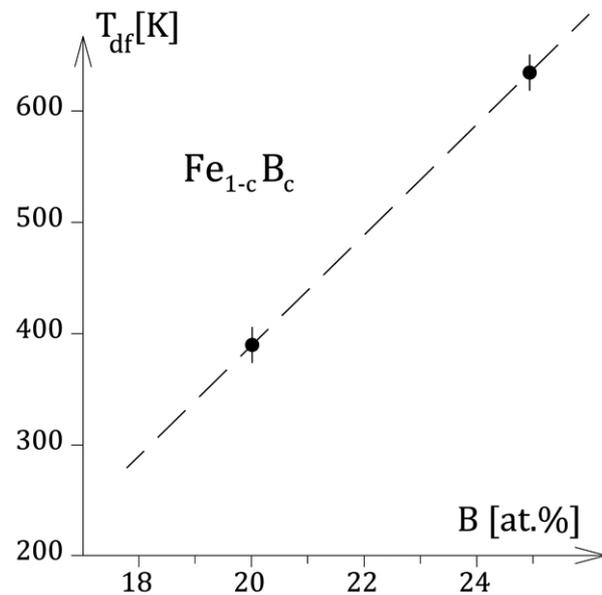


Figure 4.29 : Température de transition ductile-fragile T_{df} en fonction de la teneur en bore des rubans amorphes $\text{Fe}_{1-c}\text{B}_c$ après recuit à 553 K [163]

d'essai au dessus de laquelle le ruban pré-recuit reste ductile, la figure 4.29 montre l'évolution de T_{df} en fonction de la teneur en bore [163]. Il est clair que T_{df} est très sensible à la teneur en métalloïde et diminue avec cette teneur de telle sorte que T_{df} de l'alliage hypo-eutectique $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ devient inférieure à la température ambiante, et que le ruban garde sa ductilité après le recuit. Nos résultats de mise en forme de la composition $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ confirment l'observation de Yavari au vue de l'absence totale de fragilisation après le traitement thermique signifiant une ductilité intrinsèque.

Une hypothèse est que la structure atomique de ces verres métalliques hypo-eutectiques ($\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$...) possède des sites vides pouvant incorporer d'autres atomes métalloïdes et le fait qu'ils restent inoccupés aux compositions hypo-eutectiques leur permet d'agir comme du volume libre structural de type quasi-lacunes qui facilitent la déformation. Cette hypothèse, initialement inspirée par le modèle des sphères dures de Bernal [66], peut être intégrée au modèle plus récent de Miracle [44] pour les verres métalliques.

Dans ce contexte, on peut noter que la ductilité intrinsèque de $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ est touchée par l'ajout de silicium ou par sa substitution au bore tel que dans la composition $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ pour laquelle la température ductile-fragile T_{df} augmente par rapport à celle de la composition $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ (l'atome de silicium ayant un rayon métallique plus grand que celui du bore).

Macroscopiquement, plusieurs études montrent que la relaxation structurale des verres métalliques massifs conduit à une évolution des valeurs des constantes élastiques et notamment une augmentation du module de Young et du module de cisaillement accompagnée d'une baisse du coefficient de Poisson [161, 162, 164, 165].

Actuellement, la relation entre l'évolution des constantes élastiques et la perte de volume libre par recuit n'est pas connue mais les deux phénomènes sont censés gouverner les mécanismes du comportement ductile-fragile dans les métaux amorphes. Par exemple, Yokoyama [114] a démontré les comportements mécaniques différents de deux verres métalliques massifs du système Zr-Cu-Al : la composition hypo-eutectique $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ est plus ductile que l'eutectique $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ alors que ce dernier contient plus de volume libre d'excès piégé lors de la coulée tel que déterminé par des mesures de densité avant et après recuit. Par contre, la composition hypo-eutectique possède également un coefficient de Poisson plus élevé favorisant un comportement plus ductile, sans doute lié à sa structure atomique et électronique et la nature de ses liaisons atomiques.

4.5.3 Le recuit de mise en forme et la dureté

Les mesures de la dureté par micro-indentation à la température ambiante montrent une augmentation avec la température de recuit. L'augmentation devient plus prononcée avec la cristallisation de l'échantillon. Ce comportement a été rapporté dans plusieurs études de la relaxation thermique à l'état vitreux [161, 166, 167] et après cristallisation [168, 169]. En revanche, les mesures de Yokoyama et al. [170] sur des échantillons amorphes de composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ recuits à différentes températures ne montrent aucune évolution de la dureté après le traitement thermique.

L'augmentation de la dureté par cristallisation a été attribuée à la formation de précipités fins et durs de phases intermétalliques (effet Hall-Petch) dans la matrice amorphe et au durcissement structural dû aux interactions des dislocations avec la déformation des phases cristallines [168, 169].

De façon générale, la dureté évaluée par des essais d'indentation peut être utilisée comme une mesure indicative de la limite élastique du matériau. En effet, il a été empiriquement observé que, lorsque la contrainte effective appliquée sous l'indenteur atteint une valeur constante pour une charge suffisante (régime plastique), la dureté "H" est directement proportionnelle à la limite élastique " σ_y " obtenue par des essais de compression uniaxiale. Autrement dit, $H = c \cdot \sigma_y$,

où c est le facteur de contrainte de Tabor [171]. La valeur $c = 3$ est couramment utilisée comme une bonne approximation pour les métaux amorphes [172], bien que V. Keryvin ait émis des doutes à ce propos à cause de leur grande valeur de déformation élastique ($\epsilon_{el} \approx 2\%$) [120].

Mécaniquement, nous avons vu que la déformation plastique des verres métalliques à la température ambiante se fait par une série d'événements discrets de localisation du cisaillement dans des bandes de cisaillement très fines. Une des conséquences importantes de la formation de bandes de cisaillement dans les verres métalliques est que la déformation plastique se produit sans écrouissage [96]. Les verres métalliques sont considérés comme des matériaux parfaitement plastiques [172] et plusieurs modèles basés sur la théorie du champ de glissement (Slip-line field theory) sont disponibles pour l'indentation des matériaux rigides parfaitement plastiques par des indenteurs de géométries différentes [173]. Le point commun de ces modèles est qu'ils prédisent tous une relation linéaire simple entre H et σ_y , offrant un soutien théorique à la forme de l'équation de Tabor appliquée aux verres métalliques.

La dépendance de σ_y , et donc de la dureté H , sur la relaxation structurale peut être comprise par le fait que les initiateurs de la plasticité dans les matériaux amorphes sont les zones de transformation de cisaillement (STZs : Shear Transformation Zones) [96], dont le fonctionnement nécessite une dilatation significative de la matrice qui les entoure (voir Page 50 du chapitre 1). L'existence ou la création du volume libre est essentielle pour germer ou activer les STZs. Par conséquent, les STZs se trouvent préférentiellement dans des configurations atomiques moins denses, qui ont une teneur en volume libre plus élevée où la dilatation supplémentaire nécessaire de la matrice est relativement faible. Il est bien connu que le recuit conduit à une réduction, voire une annihilation de volume libre d'excès, piégé lors de la trempe à partir de l'état liquide, et à une densification du verre métallique [57]. Cette densification rend le fonctionnement des STZs plus difficile, ce qui se traduit par une résistance à la déformation plastique plus importante, et donc par l'augmentation de la limite d'élasticité et de la dureté du métal amorphe.

Dans son travail de thèse à Barcelone effectué dans le cadre du réseau européen « Ductile BMG Composites » (MRTN-CT-2003-504692 coordonné par A. R. Yavari), N. Van Steenberge [174] explique ce phénomène en reliant la dureté à la quantité de volume libre présente dans l'échantillon moyennant le modèle de l'écoulement plastique proposé par Spaepen [93, 175]. Selon ce modèle, la vitesse de déformation en cisaillement peut-être exprimée par :

$$\dot{\gamma} = 2c_f \Delta f k \frac{\epsilon_0 V_0}{\Omega} \sinh\left(\frac{\tau \epsilon_0 V_0}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 4.18}$$

où c_f est la concentration de défauts (volume libre), Ω le volume atomique, Δf la fraction des atomes participant à l'écoulement ($\Delta f = 1$ et $\Delta f \ll 1$ pour la déformation homogène et hétérogène respectivement), κ la fréquence de vibration atomique (fréquence de Debye), $\varepsilon_0 v_0$ le volume d'activation pour un saut atomique en cisaillement, τ la contrainte de cisaillement, k_B la constante de Boltzmann, ΔG^m la barrière énergétique d'activation et T la température en Kelvin (l'obtention de cette équation est illustrée dans le chapitre 1, Page 48-49).

En première approximation, la dureté est proportionnelle à la contrainte de cisaillement avec $H = 3\sqrt{3}\tau$, une relation qui est valide si la plasticité dans le verre métallique suit le critère de Von Mises. Sous cette condition, l'équation 4.18 devient :

$$H \approx \frac{6\sqrt{3}k_B T}{\varepsilon_0 v_0} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\gamma} \Omega}{2\varepsilon_0 v_0 c_f \Delta f \kappa} \exp \left(\frac{\Delta G}{k_B T} \right) \right) \quad \text{Équation 4.19}$$

Cette équation prévoit que, pour une vitesse de déformation en cisaillement donnée, la dureté croît lorsque la concentration de volume libre diminue.

La vitesse de déformation pendant l'indentation est calculée à partir de l'expression $\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ où h est le déplacement de l'indenteur pendant la pénétration, et $\dot{\varepsilon}$ directement proportionnelle à $\dot{\gamma}$ [176, 177]. En mesurant la vitesse de déformation pendant l'indentation, Van Steenberge et al. montrent que cette vitesse est similaire pour l'échantillon brut de trempe et l'échantillon relaxé par recuit (Figure 4.30). Cette similarité permet de confirmer le lien entre l'augmentation de la dureté et l'annihilation du volume libre par l'équation 4.19.

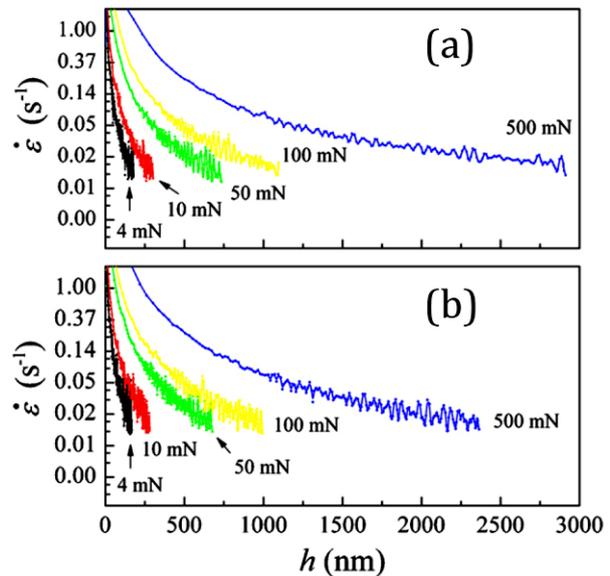


Figure 4.30 : Dépendance de la vitesse de déformation à la profondeur de pénétration pendant l'indentation pour (a) l'échantillon brut de trempe et (b) l'échantillon relaxé [174]

Par ailleurs, dans une étude récente, Kato et al. [178] montrent les courbes contrainte-déformation des échantillons massifs du même alliage $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ sollicités en compression uniaxiale à plusieurs températures entre la température ambiante et T_g . Ils mesurent le module de Young, et la contrainte à la limite élastique $\sigma_{plastique}$ en fonction de la température d'essai. Ainsi, bien que la contrainte limite $\sigma_{plastique}$ et le module élastique diminuent avec la température, leur rapport, c'est à dire la déformation élastique maximum $\varepsilon_{el} \approx 2\%$ est relativement constante

(Figure 4.31). Il est raisonnable de penser que l'invariance de la déformation élastique, et l'augmentation du module de Young à la température ambiante après le recuit, rapportées pour la même composition [161] feraient augmenter la limite élastique $\sigma_{\text{plastique}}$. Par rapport au comportement ductile ou fragile, il serait alors possible qu'une augmentation critique de la dureté corresponde à un seuil $\sigma_{\text{plastique}} \geq \sigma_{\text{critique}}$ pour un comportement fragile et donc la propagation facile des fissures existantes (voir la section 4.5.2, Page 111).

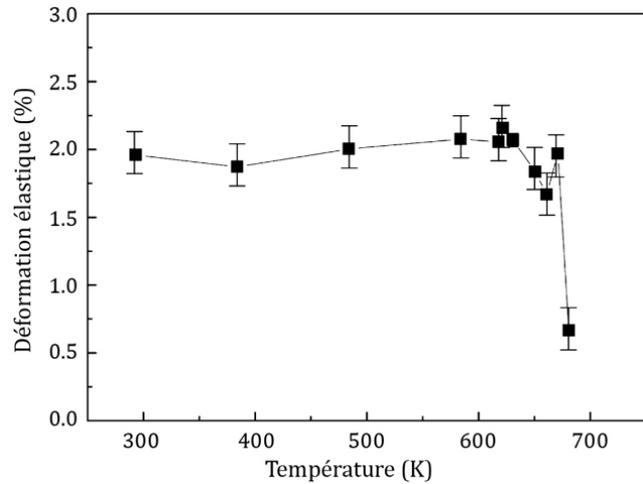


Figure 4.31 : Évolution de la déformation élastique avec la température de l'essai en-dessous de T_g [178]

En conclusion, si on néglige par manque de compréhension théorique rigoureuse, l'interdépendance entre la diminution du volume libre et l'augmentation des constantes élastiques (et la baisse du coefficient de Poisson), laquelle serait la cause principale d'une fragilisation thermique d'un verre métallique n'est pas prévisible à présent.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la mise en forme par recuit des rubans amorphes appartenant à différentes compositions d'alliages amorphes de types métal-métal et métal-métalloïde. Nous avons examiné leur capacité à la mise en forme, l'influence du traitement sur leur ductilité et sur leur dureté. Nous avons mis en évidence pour la première fois que la capacité de mise en forme sans fragilisation est générale pour les rubans initialement ductiles de verres métalliques avec une aptitude variant selon la composition de l'alliage et son dimensionnement initial et imposé. Ces résultats permettent la mise en forme sans la fragilisation thermique de la structure amorphe par des cycles thermiques bien conçus. Nous avons suggéré un processus consistant à traiter l'alliage de telle sorte que le mécanisme de redistribution des contraintes imposées soit plus rapide que les mécanismes responsables de la fragilisation. Nous avons suivi le modèle d'A. Taub pour les cinétiques de redistribution des contraintes internes et imposées. Les valeurs tirées par ce modèle sont en accord avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons discuté de la fragilisation thermique de la structure amorphe, qui peut intervenir selon la composition et le cycle thermique, en termes de relaxation structurale et de l'évolution des constantes élastiques telles que le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Ainsi, ces deux changements microscopiques et macroscopiques accompagnent l'augmentation de la dureté d'environ 10% par recuit.

La technique étudiée dans ce chapitre fournit un nouvel espace technologique aux verres métalliques sous forme de rubans et fils pour fabriquer des ressorts, bobinages, montages, etc. Un brevet pour certaines de ces applications vient d'être déposé en collaboration avec un fabricant de montres mécaniques [143]. Malheureusement il nous est interdit pour le moment d'en dire plus sur ces applications liées aux travaux présentés dans ce chapitre.

Chapitre 5.

Composites métal-verre métallique

5.1 Composites à matrice métallique comme matériaux de structure

La réduction de la consommation d'énergie et des émissions de gaz du secteur des transports (automobiles, poids-lourds, trains, avions) sont des exigences prioritaires pour un développement durable. L'utilisation de nouveaux matériaux performants et plus légers dans la construction des véhicules est une voie explorée dans les laboratoires de recherche et des grandes industries. Plusieurs critères guident ce développement. Dans les secteurs automobile et aéronautique, quatre critères gouvernent le choix des matériaux : la légèreté par rapport aux aciers, la haute performance mécanique, la fiabilité et le coût. Les alliages à base de magnésium et d'aluminium sont légers et peu coûteux par rapport à ceux de titane. Comme les alliages légers actuellement commercialisés ne sont pas aussi performants que les aciers, l'élaboration des composites à matrice d'alliage léger avec de nouveaux types de phases de renforcement est d'actualité.

Par conséquent, de nombreuses études ont été faites pour examiner l'aptitude à l'amorphisation des alliages à base de ces éléments légers. Les verres métalliques massifs à base de magnésium possèdent une bonne aptitude à l'amorphisation avec un diamètre critique qui atteint 25 mm, et une limite élastique de l'ordre de 1 GPa [10]. Le plus grand diamètre critique, récemment rapporté, d'un alliage amorphe à base d'aluminium est de 1 mm seulement, avec 1050 MPa de limite élastique [4]. L'augmentation remarquable de la résistance mécanique de ces alliages, par rapport à leurs homologues cristallins, est toujours accompagnée par une perte importante de ductilité.

Dans les chapitres précédents, nous avons discuté du comportement quasi-fragile des verres métalliques sous sollicitation mécanique. Le problème de fragilité dans les verres métalliques vient du mécanisme de leur déformation plastique : la génération et la propagation des bandes de cisaillement. La localisation de la déformation plastique est la cause de l'adoucissement structural et de la rupture catastrophique prématurée. Pour cela, l'amélioration de la plasticité de ces alliages passe par la modification de leur mécanisme de déformation plastique. L'objectif est de délocaliser cette déformation vers un volume de matière plus grand et d'éviter l'adoucissement structural par l'introduction d'une seconde phase qui affecte le mécanisme en question.

Dans cette optique, plusieurs composites ont été conçus avec comme principe la dispersion des particules cristallines dans la matrice amorphe [179-181]. Ces dispersions sont réalisées, soit "in situ" par dévitrification partielle [182] ou par cristallisation partielle [183], soit "ex situ" par l'addition de la phase de renforcement (fibres ou particules de tungstène, acier, Nb, Ti, ZrC, ...) à

l'alliage amorphisable avant la trempe [184-186]. Ces composites montrent une amélioration importante de la ductilité traduite par une déformation plastique plus significative au détriment de la résistance mécanique. Cependant, la fabrication de composites dont la matrice est une phase amorphe est très influencée par la méthode d'élaboration et la composition chimique de cette phase. En plus, la nécessité du refroidissement rapide pour maintenir la structure amorphe de cette phase limite la production massive de ces composites.

Traditionnellement, le renforcement des matériaux composites à matrice métallique est fait par des dispersions de céramiques introduites par frittage ayant pour rôle d'augmenter la ténacité, la dureté et la résistance à l'usure [187, 188]. Cependant, le grand contraste en coefficient de dilatation thermique entre les métaux et les céramiques produit un haut niveau de contraintes résiduelles après le frittage. En plus, la faible mouillabilité entre les phases est souvent une source de porosité locale au niveau des interfaces matrice-renfort. Bien que beaucoup d'efforts visent à améliorer la répartition des phases de renforcement dans la matrice, le problème d'agglomération ou de regroupement de particules de renforcement est encore présent. À des teneurs élevées il devient encore plus difficile de maintenir une distribution uniforme des inclusions dans la matrice [189].

Pour surmonter les inconvénients ainsi décrits, il faut disposer d'une phase de renforcement ayant une aptitude au compactage dans la même gamme de température que la matrice métallique afin d'éliminer toute porosité. Dans cette optique, des composites à base de magnésium et d'aluminium, renforcés par un autre métal ou alliage possédant de meilleures propriétés mécaniques, par exemple des composites à base de magnésium renforcés par le titane [190] et par le nickel [191] et à base aluminium renforcés par le titane [192] ont été développés.

Récemment, une nouvelle catégorie de composites de type métal-verre métallique a attiré l'attention [193, 194].

Dans ce chapitre, nous allons présenter des nouveaux composites dont la matrice est un alliage métallique commercial, renforcée par des particules de verres métalliques.

5.2 Conception de composites métal-verre métallique

D'après les considérations précédemment mentionnées, les verres métalliques semblent être une alternative prometteuse pour renforcer une matrice métallique à base de métaux à faible température de fusion tels que l'aluminium et le magnésium. En effet, en dessus de leur

température de transition vitreuse T_g , les particules de verre métallique se ramollissent, agissant comme un liant et supprimant la porosité, semblablement à ce qui se passe dans la boue semi-solide.

La figure 5.1 schématise l'évolution de la limite élastique en fonction de la température pour un verre métallique et un alliage de magnésium ou d'aluminium. On constate que la limite élastique du verre baisse rapidement à l'approche de sa T_g , en parallèle avec l'abaissement plus lent de celle du métal cristallin. Les particules visqueuses de verre aux $T \geq T_g$ accélèrent les cinétiques du compactage et l'élimination de la porosité. Après le compactage et le refroidissement en dessous de T_g et jusqu'à la température ambiante, les particules amorphes regagnent leur niveau de dureté pour renforcer la matrice.

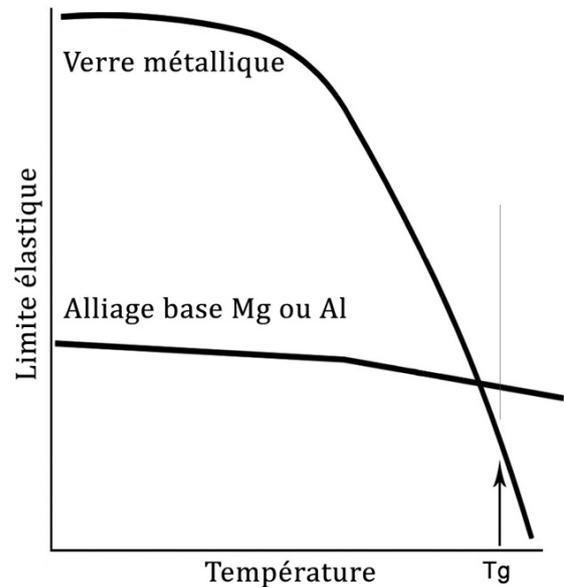


Figure 5.1 : Schéma de variation de la limite élastique en fonction de la température pour un verre métallique et un alliage commercial à base de Mg ou d'Al

Le choix de la phase amorphe, telle qu'une phase de renforcement, dépend de sa métastabilité puisqu'elle cristallise à une certaine température T_x . Pour cela, les constituants de composite doivent être sélectionnés de telle sorte que la fenêtre temps-température du processus de compactage ne mène pas à la cristallisation du verre métallique dans sa région du liquide surfondu $\Delta T_x = T_x - T_g$, tout en étant à proximité de la température du solidus T_{solidus} de l'alliage matrice.

Nous avons élaboré trois composites dont la matrice est un alliage métallique commercial à base de magnésium ou d'aluminium, renforcée par des particules métalliques amorphes. Selon les propriétés de la matrice, le choix de l'alliage amorphe de renfort est basé essentiellement sur deux critères :

- L'alliage doit avoir une bonne aptitude à l'amorphisation (GFA) représentée par une large région du liquide surfondu $\Delta T_x = T_x - T_g$.
- Sa transition vitreuse T_g doit être proche et plus basse que la température du solidus de la matrice.

Le tableau suivant liste les matrices et les verres métalliques de renfort, ainsi que leurs températures caractéristiques [195]:

Composite	Alliage matrice	Plage de fusion [K]	Alliage amorphe	T _g [K]	T _x [K]	ΔT _x [K]
{Mg Zr-a}	Alliage de Mg : AZ91	741 - 871	Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	687	750	63
{Al Cu-a}	Alliage d'Al : 520.0	723 - 878	Cu ₅₄ Zr ₃₆ Ti ₁₀	715	760	45
{Al FeCo-a}	Alliage d'Al : 6061	853 - 923	[(Fe _{1/2} Co _{1/2}) ₇₅ B ₂₀ Si ₅] ₉₆ Nb ₄	821	861	40

Tableau 5.1 : Liste des températures caractéristiques des alliages matrice et des verres métalliques de renfort

5.3 Processus expérimental

5.3.1 Élaboration des matériaux

Pour les trois composites, la technique de melt-spinning a été utilisée pour produire des rubans amorphes ainsi que pour produire les alliages matrices sous forme de rubans puisque cette forme est plus appropriée pour leur transformation en petits morceaux. Les températures T_g et T_x des rubans amorphes sont déterminées par la calorimétrie DSC à une vitesse de chauffage de 10 K.min⁻¹. La technique de broyage à billes sous argon a été employée, d'une part pour mouler les morceaux coupés des rubans des deux phases constituantes, et d'autre part pour mélanger les matières broyées avant le compactage. Lors du mélange, la teneur en phase amorphe a été fixée à 15% volumique.

5.3.2 Production de composite par compactage à chaud

Le compactage des poudres composites a été réalisé sous vide lors de chauffage par induction. Le dispositif de compactage est illustré dans la figure 5.2. Toutes les pièces du moule utilisé pour l'expérience sont fabriquées en acier inoxydable. Le diamètre intérieur du moule est de 10 mm. L'atmosphère d'argon a été créée par plusieurs cycles de pompage au moyen d'une pompe à vide.

Pour éviter l'oxydation des poudres fines, l'opération de chargement des poudres dans le moule a été effectuée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le compactage a été réalisé par l'application d'une pression de 50 à 70 MPa un recuit de 2 minutes à la température de compactage atteinte par un chauffage à 100 K.min⁻¹, avant un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante. Le refroidissement a été réalisé par une circulation interne d'eau (Figure 5.2). La température a été mesurée par un thermocouple fixé au niveau de la matière compactée.

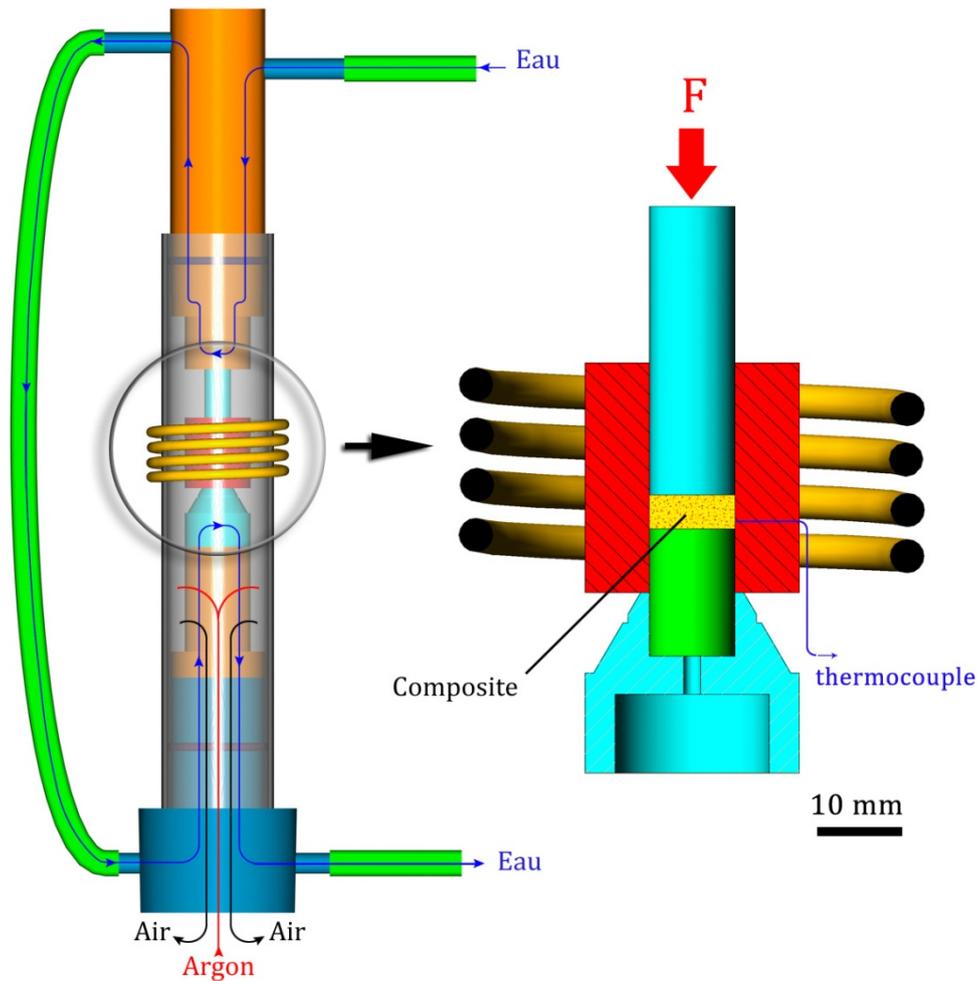


Figure 5.2 : Schéma descriptif du dispositif utilisé pour le compactage des composites

La méthode de compactage lors du chauffage par induction à haute fréquence sous pression, permet d'effectuer le processus de façon rapide afin de contrôler le cycle de traitement thermique avec précision et d'éviter la cristallisation des particules de verre métallique.

5.3.3 Caractérisation des composites

L'analyse des phases a été réalisée par diffraction des rayons-x (DRX) en utilisant le rayonnement $K\alpha$ de cuivre. La microstructure des composites a été étudiée sur un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre de microanalyse-x à dispersion d'énergie (EDS). Les essais de compression uniaxiale ont été effectués sur des échantillons de 4 mm de longueur et $2 \times 2 \text{ mm}^2$ de section. La vitesse de déformation a été fixée à 10^{-3} s^{-1} .

5.4 Résultats expérimentaux

5.4.1 Composite {Mg|Zr-amorphe}

Parmi les alliages commerciaux à base de magnésium, l'alliage AZ91 est connu pour sa bonne résistance à température ambiante, sa coulabilité et sa résistance à la corrosion [195]. Nous avons préparé la composition $Mg_{91.4}Al_{8.1}Zn_{0.4}Mn_{0.1}$ % at. proche de la composition commerciale [195]. Le lingot est coulé par melt-spinning et les rubans obtenus (30 μm d'épaisseur) sont coupés en petits morceaux d'un millimètre. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement n'est pas un paramètre critique puisque le melt-spinning est effectué seulement pour donner une forme convenable pour le broyage.

L'alliage $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ (Vitaloy 6 (ici Zr-a)) a été élaboré au laboratoire et amorphisé sous forme de rubans par melt-spinning, puis les rubans sont coupés en morceaux avant d'être broyés 15 heures dans un broyeur à bille en acier inoxydable sous argon. Ensuite, la poudre fine obtenue a été mêlée aux morceaux de l'alliage Mg-AZ91 de sorte que la fraction volumique de la poudre amorphe soit de 15%. Le mélange a été ensuite broyé pendant 7 heures.

Les mesures calorimétriques à $10 K.min^{-1}$ sur des rubans amorphes $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ donnent 687 K et 750 K pour les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_x respectivement. En outre, la température du solidus de l'alliage matrice Mg-AZ91 étant de 741 K, la poudre composite a été compactée 2 minutes à 713 K dans le dispositif illustré par la figure 5.2 (Page 125). La pression appliquée pendant tout le cycle de compactage a été 50 MPa.

La figure 5.3 montre le cliché de diffraction du composite compacté. Le halo de diffraction à environ $2\theta \approx 37^\circ$ indique la préservation de la nature amorphe des particules de renfort après le compactage. La matrice est constituée de Mg et d'inclusions de l'intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$. L'importance relative de l'intensité des halos amorphes par rapport à son ratio de 15% en volume est due à la plus grande densité d'électrons de $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ par rapport à la matrice.

La microstructure du composite compacté est présentée dans la figure 5.4. Les zones claires de l'image en mode rétrodiffusé correspondent aux particules de verre métallique ; leur distribution dans la matrice métallique est relativement uniforme, avec une distribution de tailles qui va de l'échelle submicronique jusqu'à environ 50 μm . Aucune indication de porosité n'est constatée, ni dans la matrice, ni dans les zones adjacentes entre les deux phases. Aucune réaction n'est visible au niveau des couches interfaciales à ce niveau de résolution : cela indique le succès de la densification du composite, sans effets indésirables de changement de phase.

La comparaison entre les comportements mécaniques en compression du composite {Mg|Zr-a} et de l'alliage matrice Mg-AZ91 est présentée dans la figure 5.5. Les propriétés mécaniques des deux matériaux sont rassemblées dans le tableau suivant :

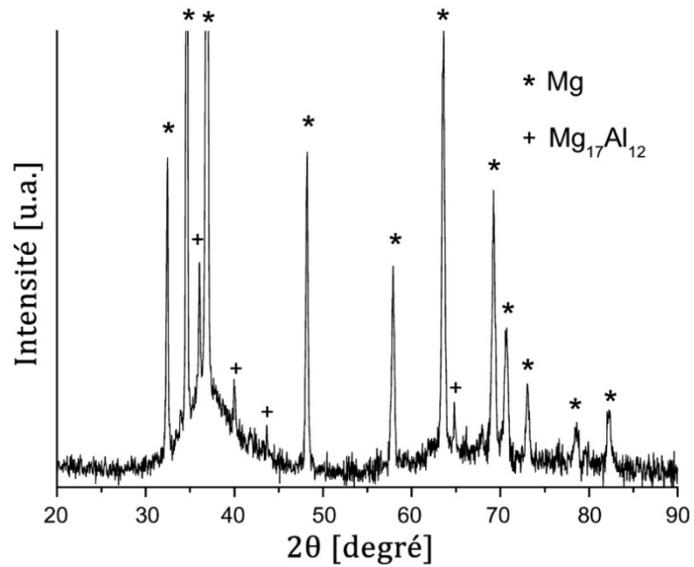


Figure 5.3 : Cliché de diffraction du composite de Mg-AZ91 renforcé par des particules amorphes de $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$

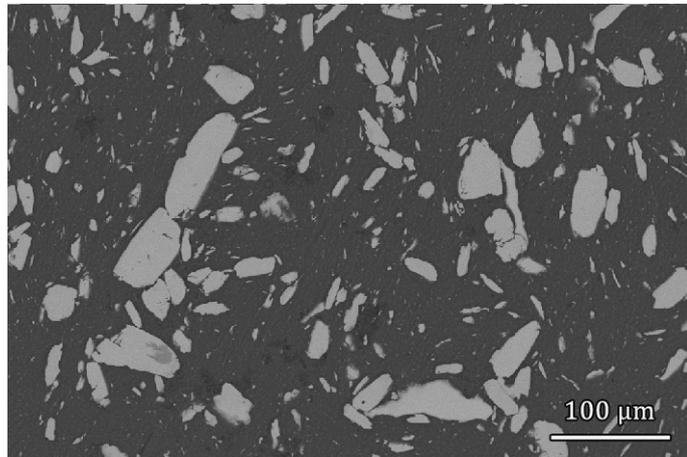


Figure 5.4 : Image MEB en mode rétrodiffusé du composite Mg-AZ91 renforcé par des particules amorphes de $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$

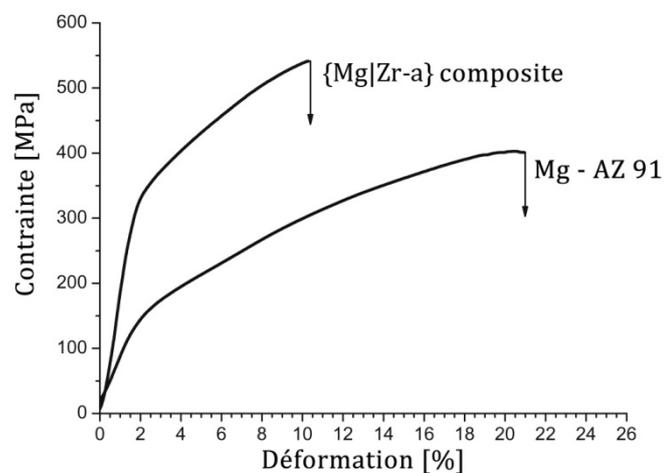


Figure 5.5 : Courbes contrainte-déformation en compression du composite {Mg|Zr-a}, et de l'alliage matrice Mg-AZ91 seul

Matériaux	Limite élastique [MPa]	Limite à la rupture [MPa]	Déformation à la rupture [%]
Mg-AZ91	155	404	21.0
{Mg Zr-a}	325	542	10.5

Tableau 5.2 : Comparaison des propriétés mécaniques en compression entre l'alliage matrice Mg-AZ91 et le composite {Mg|Zr-a}

D'après les valeurs du tableau 5.2, le matériau composite montre un gain appréciable en résistance mécanique : la limite élastique augmente de 227% et la limite à la rupture de 134%. Cependant, la déformation à la rupture baisse. Malgré l'abaissement de la déformation plastique, la déformation à la rupture du composite {Mg|Zr-a} est considérée comme relativement élevée.

5.4.2 Composite {Al|Cu-amorphe}

En raison de ses bonnes propriétés mécaniques, l'alliage Al-520.0 est largement utilisé dans la fabrication des accessoires d'aéronefs, de camions et des composants de châssis d'autobus (les leviers et les supports) [195]. Nous avons préparé l'alliage (Al + 10% en masse en Mg) proche de la composition nominale de Al520.0 [195], puis le lingot a été coulé par melt-spinning, et les rubans obtenus (30 μm d'épaisseur) ont été coupés en petits morceaux de l'ordre d'un millimètre.

Les rubans amorphes $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{10}$ (Cu-a) produits par melt-spinning, dont l'épaisseur est de 50 à 60 μm , ont été coupés en morceaux, avant d'être broyés pendant 24 heures dans un broyeur à bille en acier inoxydable sous argon. Ensuite, la poudre fine obtenue a été mêlée aux morceaux de l'alliage Al-520.0 de telle sorte que la fraction volumique de la poudre amorphe soit 15%. Le mélange a ensuite été broyé 8 heures sous les mêmes conditions.

La température de transition vitreuse T_g et celle de la première étape de la cristallisation T_x des rubans amorphes $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{10}$ sont mesurées par DSC, leurs valeurs sont de 715 K et 760 K respectivement. La température du solidus de l'alliage Al-520.0 est à 723 K

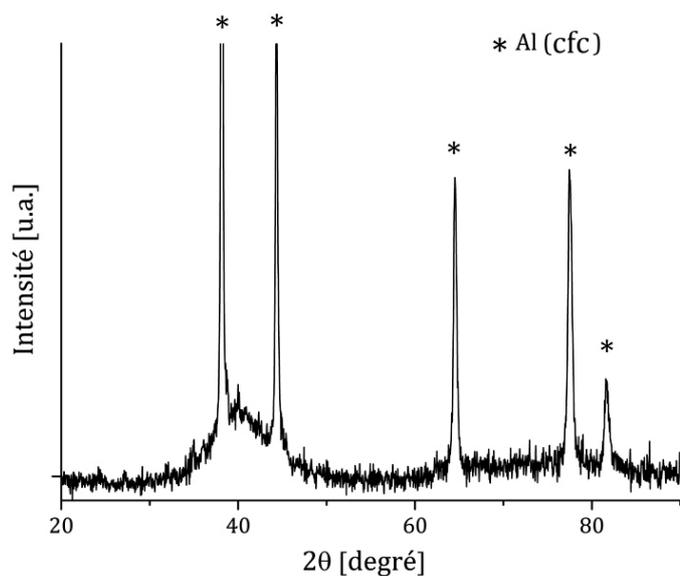


Figure 5.6 : Cliché de diffraction du composite de Al-520.0 renforcé par des particules amorphes de $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{10}$

et le compactage à chaud a été réalisé durant deux minutes à 720 K, correctement situé dans la région du liquide surfondu du verre. La pression de compactage a été de 50 MPa.

Après le compactage, la phase de renforcement possède encore sa structure amorphe, comme le confirme la présence des halos de diffraction dans le cliché DRX dans la figure 5.6. Le halo principal est centré à $2\theta \approx 41^\circ$, et la phase matrice est une solution solide d'aluminium cfc.

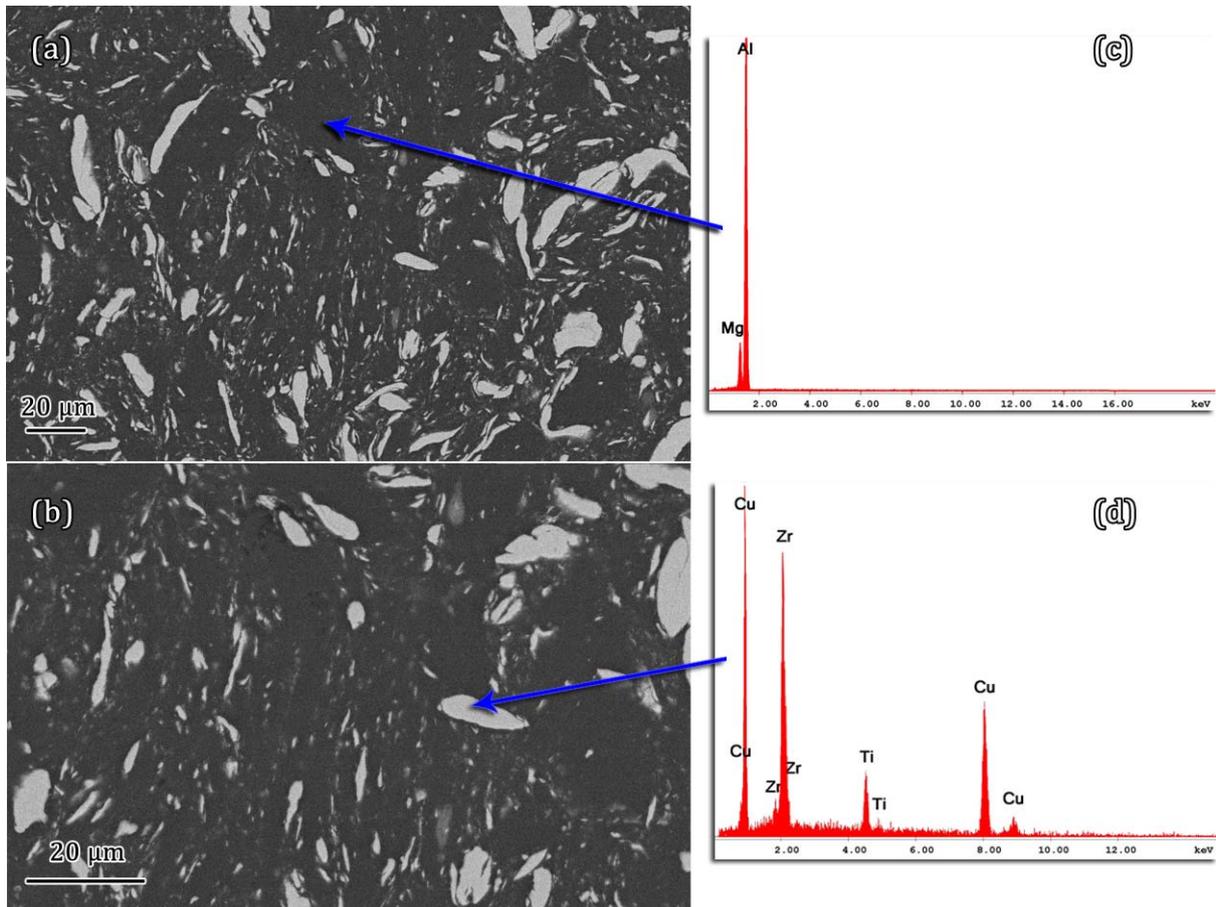


Figure 5.7 : Image MEB en mode rétrodiffusé de la section du composite {Al|Cu-a}, avec analyse EDX des deux zones correspondant à la matrice au renfort

La figure 5.7 montre des images de la section MEB en mode rétrodiffusé du composite {Al|Cu-a}, et l'analyse EDX de deux zones, l'une claire l'autre sombre, présentes dans la structure. Aucune porosité n'est détectée, et une distribution homogène des particules amorphes (zones claires) dans la matrice (zone sombre) sans orientation préférée indique un bon compactage. La taille des particules de verre est plus petite que celle du composite {Mg|Zr-a} et varie de sous-micronique à 20 µm.

Les courbes de contrainte-déformation du composite {Al|Cu-a} et de l'alliage matrice Al-520.0, sollicités en compression, sont présentées dans la figure 5.8. Les propriétés mécaniques des deux matériaux sont regroupées dans le tableau 5.3.

Comme nous l'avons vu pour le composite {Mg|Zr-a}, les valeurs du tableau 5.3 montrent une évolution très importante des propriétés

mécaniques par le renforcement en verre métallique. Nous constatons aussi que ce gain est accompagné par un certain abaissement de la ductilité par rapport à l'alliage matrice.

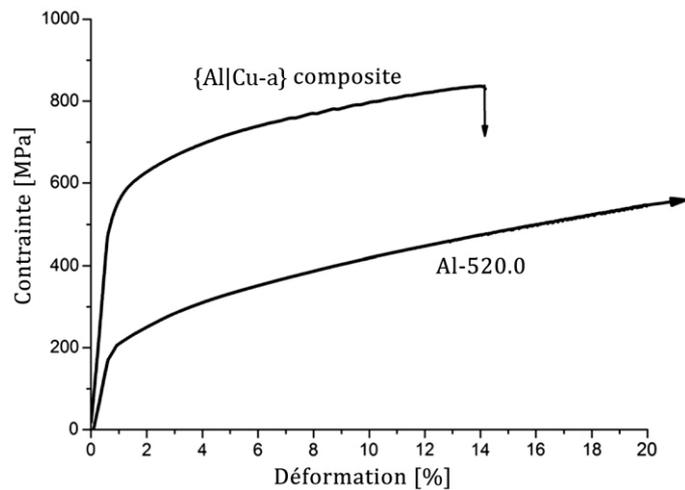


Figure 5.8 : Courbes contrainte-déformation en compression du composite {Al|Cu-a}, et de l'alliage matrice Al-520.0 seul

Matériaux	Limite élastique [MPa]	Limite à la rupture [MPa]	Déformation à la rupture [%]
Al-520.0	190	> 550	> 20.0
{Al Cu-a}	580	840	14.0

Tableau 5.3 : Comparaison des propriétés mécaniques en compression entre l'alliage matrice Al-520.0 et le composite {Al|Cu-a}

5.4.3 Composite {Al|FeCo-amorphe}

Le troisième alliage matrice choisi pour être renforcé est l'alliage Al6061-T6 (composition dans le tableau 5.4). Cet alliage est couramment utilisé dans les structures lourdes nécessitant une bonne résistance à la corrosion : véhicules de chemin de fer, camions, bateaux, pipelines et aussi les meubles [195]. Un lingot de cet alliage commercial est coulé par melt-spinning, donnant des rubans de 30 μm d'épaisseur. Ces rubans sont coupés en morceaux, et cette fois broyés pendant 48 heures afin de produire une poudre fine.

Composition [% en masse]									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres éléments	Aluminium
0.40 - 0.8	0.7	0.15 - 0.4	0.15	0.8 - 1.2	0.04 - 0.35	0.25	0.15	0.15	Reste

Tableau 5.4 : Composition de l'alliage commerciale Al6061-T6 en pourcentage massique [195]

Les rubans amorphes $[(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_{75}\text{B}_{20}\text{Si}_5]_{96}\text{Nb}_4$ (ici FeCo-a) de 25 μm d'épaisseur sont coupés en morceaux, mais à cause de leur haute dureté supérieure à celle de l'acier inox, les morceaux ont été moulus dans un broyeur en agate avec une bille en agate sous argon.

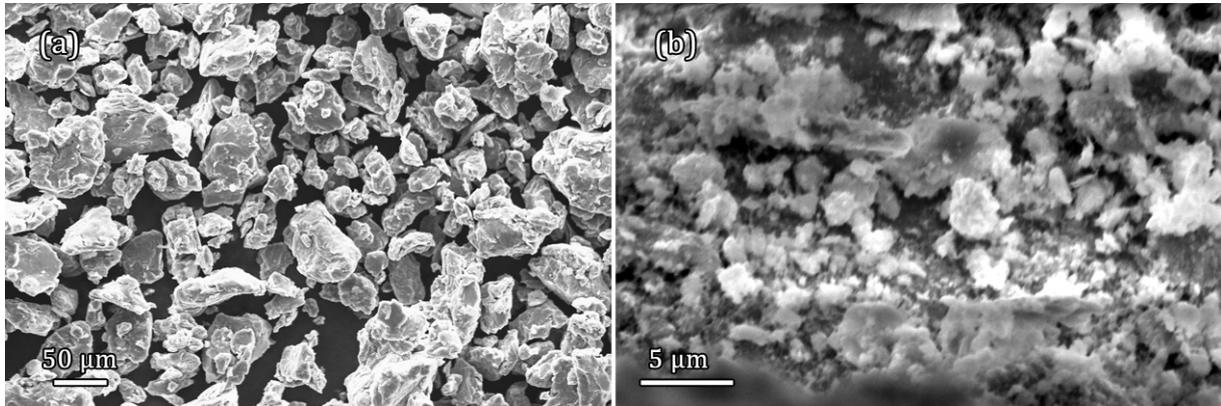


Figure 5.9 : Images MEB des particules de poudre (a) de l'alliage Al6061-T6 et (b) des rubans amorphes $[(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_{75}\text{B}_{20}\text{Si}_5]_{96}\text{Nb}_4$ produits par broyage

La figure 5.9 montre des images MEB des particules de poudre des deux phases constitutives du composite {Al|FeCo-a}. Nous constatons sur l'image (a) que la taille des particules de l'alliage Al6061-T6 varie entre 5 et 50 μm , signifiant une agglomération des particules au cours du broyage puisque les grandes tailles dépassent l'épaisseur du ruban avant le broyage. Par contre, la taille des particules de la poudre de $[(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_{75}\text{B}_{20}\text{Si}_5]_{96}\text{Nb}_4$ est de l'ordre du micron.

Ensuite, les deux poudres sont mélangées toujours avec une fraction volumique de 15% pour la phase amorphe. Le mélange est broyé pendant trois heures dans un broyeur en acier inoxydable sous argon afin de produire une mixture homogène.

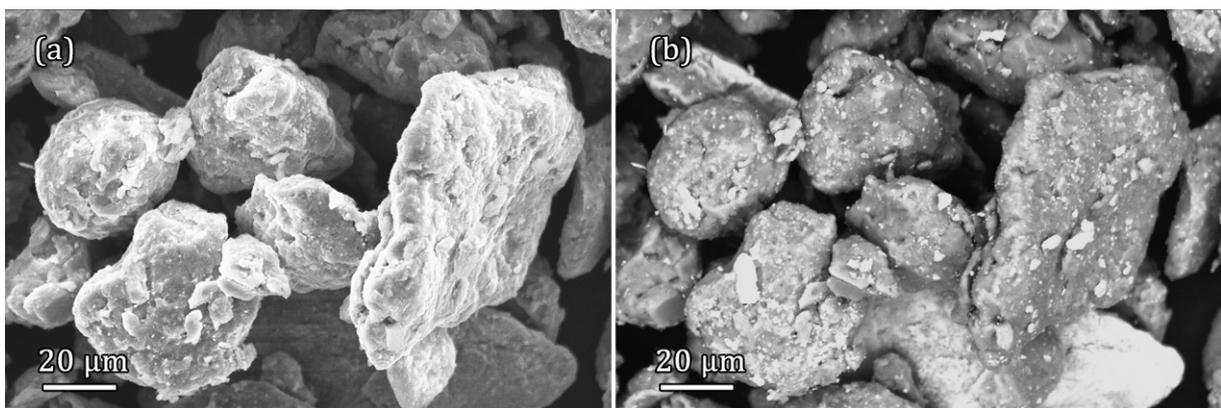


Figure 5.10 : Images MEB de poudre mélangée du composite {Al|FeCo-a} avant le compactage (a) en mode d'électrons secondaires et (b) en mode d'électrons rétrodiffusés

La figure 5.10 montre deux images MEB de la poudre mélangée. Sur l'image (a) nous constatons la même forme que les amas de particules de la figure 5.9.a. Pour identifier la présence de chaque phase, l'image (b) prise en mode rétrodiffusé, montre le contraste en composition pour

les mêmes particules que celles de l'image (a). Nous constatons que les particules du verre (zones claires) sont bien distribuées sur la surface des agglomérés d'aluminium (zones sombres).

Par mesure DSC, les rubans $[(\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_{75}\text{B}_{20}\text{Si}_5]_{96}\text{Nb}_4$ manifestent la transition vitreuse à 821 K, et la cristallisation à 861 K. Le mélange de poudres est donc compacté sous une pression de 70 MPa, durant deux minutes à 828 K, en dessous du solidus de la matrice (853 K) et correctement situé dans la région du liquide surfondu du verre.

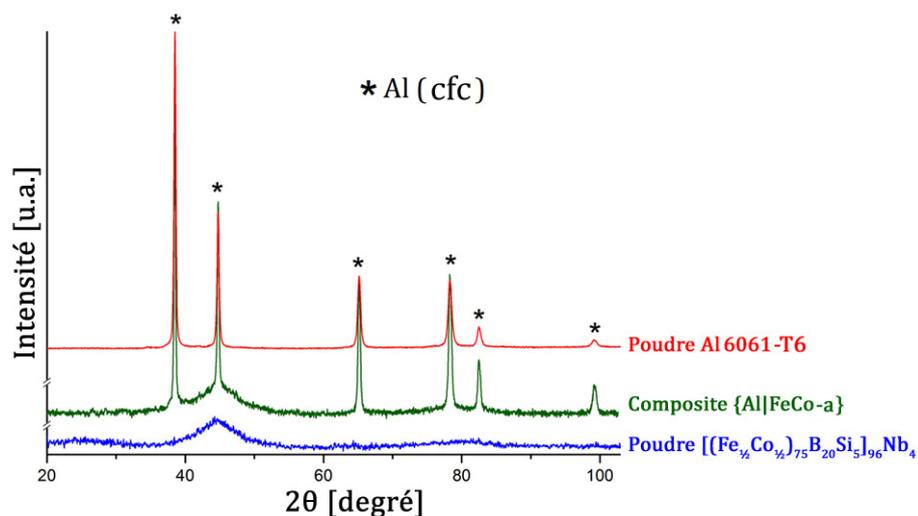


Figure 5.11 : Clichés de diffraction-x pour les poudres constituantes et le composite {Al|FeCo-a}

Les clichés de diffraction-x des poudres constituantes et du composite {Al|FeCo-a} sont présentés dans la figure 5.11. Les pics cristallins correspondant à la solution solide cfc d'aluminium sont présents sur le cliché du composite, superposé sur la diffraction de la structure amorphe, dont le halo principal est centré à $2\theta = 45^\circ$.

La distribution des phases dans le composite a été examinée. La figure 5.12 montre une image MEB en mode rétrodiffusé de la surface d'une section du composite. Deux aspects distinguent la microstructure du composite {Al|FeCo-a} de celle des composites précédents ({Al|Cu-a} et {Mg|Zr-a}) : (i) la phase amorphe a une distribution inter-particulaire aux zones de contact des particules de la matrice d'aluminium, ce qui réduit son effet en tant que phase de renfort ; (ii) la distribution de taille des particules de la phase amorphe FeCo-a semble être bimodale avec une majorité de taille micronique ou en dessous et une minorité de fragments peu broyé d'épaisseur proche du ruban mère issu du melt-spinning.

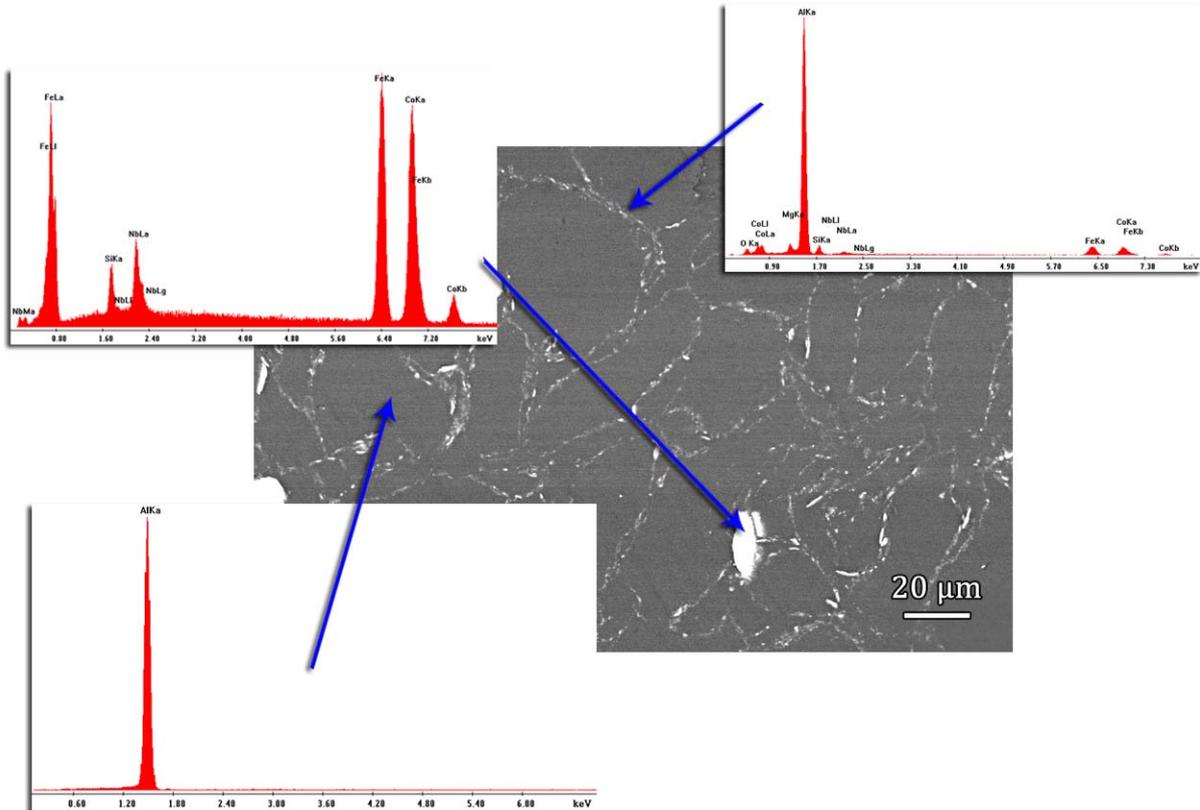


Figure 5.12 : Image MEB en mode rétrodiffusé de la section du composite {Al|FeCo-a} avec analyse EDX des trois zones : matrice, renfort et interface

La figure 5.13 montre les courbes de déformation-contrainte en compression pour un échantillon du composite {Al|FeCo-a}, et un autre de l'alliage de la matrice Al6061-T6. Un comportement mécanique similaire à ceux des deux composites précédents est observé sauf que l'écroutissage de l'alliage de la matrice cfc est nettement plus faible. Une amélioration importante des propriétés mécaniques est observée suite à la présence des particules amorphes de renfort par rapport à celles de l'alliage matrice. Le tableau suivant résume ces propriétés pour les deux matériaux.

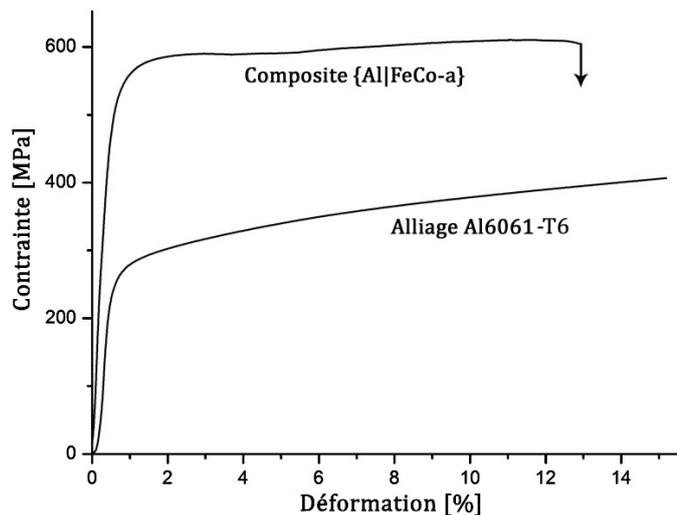


Figure 5.13 : Courbes contrainte-déformation en compression du composite {Al|FeCo-a}, et de l'alliage matrice Al6061-T6 seul

Matériaux	Limite élastique [MPa]	Limite à la rupture [MPa]	Déformation à la rupture [%]
Al6061-T6	240	> 400	> 14.0
{Al CoFe-a}	550	600	13.0

Tableau 5.5 : Comparaison des propriétés mécaniques en compression entre l'alliage matrice Al6061-T6 et le composite {Al|FeCo-a}

D'après les valeurs du tableau 5.5, une augmentation de 230% est apportée à la limite élastique mais contrairement aux autres composites, nous constatons que la ductilité de la matrice n'est pas sensiblement touchée par la présence de la phase du amorphe [196].

5.5 Analyse des résultats

Le développement d'une nouvelle classe de composites se servant des verres métalliques comme phase de renforcement a l'objectif d'apporter une combinaison de bonne résistance mécanique par rapport à celle de la matrice, et une bonne ductilité par rapport à celle des verres métalliques. En exploitant les propriétés thermomécaniques des particules déjà vitrifiées, l'amélioration des propriétés mécaniques apportée par les dispersions de particules de verres métalliques est remarquable et parmi les meilleures rapportées dans la littérature pour une matrice métallique légère à base de magnésium ou d'aluminium. Les tableaux 5.6 et 5.7 comparent les propriétés mécaniques de quelques composites sélectionnés dont la matrice est un alliage à base de magnésium ou d'aluminium :

Alliage Mg	Renforcement*	Teneur de renforcement [% vol.]	Vitesse de déformation [s ⁻¹]	Limite élastique [MPa]	Limite à la rupture [MPa]	Déformation à la rupture [%]	Référence
Mg	Ti _p	4	1.7 × 10 ⁻⁴	154	239	9.5	[190]
Mg	Ni _p	3.2	1.7 × 10 ⁻⁴	370	389	3.1	[197]
ZK51	Ti-6Al-4V	10	-	295	386	5.6	[198]
ZK51	SiC _p	10	-	302	355	3.2	
Mg	W ₁₄ Al ₈₆	10	6.7 × 10 ⁻³	402	458	5.7	[199]
AZ91	SiC _p	2	4.0 × 10 ⁻⁴	280	470	-	[200]
AZ91	SiC _w	20	5.6 × 10 ⁻⁴	220	355	1.38	[201]
AZ91	Cu _p	3.59	1.7 × 10 ⁻⁴	299	382	6.0	[202]
AZ91	(SiC + Si) _p	10 + 3	3.3 × 10 ⁻⁵	180	300	12.0	[203]
AZ91	VM à base de Zr	15	1 × 10 ⁻³	325	542	10.5	Ce travail

Tableau 5.6 : Propriétés mécaniques des composites de matrice de magnésium avec différents renforcements (* : w = whiskers (ou trichites), p = particules)

Alliage Al	Renforcement*	Teneur de renforcement [% vol.]	Vitesse de déformation [s ⁻¹]	Limite élastique [MPa]	Limite à la rupture [MPa]	Déformation à la rupture [%]	Référence
356	Ni-Nb-Ta	20	4 × 10 ⁻³	163	320	16.0	[204]
2024	SiC _p	40	1 × 10 ⁻³	350-400	450	6.6	[205]
8090	SiC _p	12	1 × 10 ⁻³	381	740	25.1	[206]
Al-Mg	Fibres de carbone	30	1 × 10 ⁻³	350-450	520-550	18-20	[207]
520.0	VM à base de Cu	15	1 × 10 ⁻³	580	840	14.0	Ce travail
6061-T6	VM à base de Fe/Co	15	1 × 10 ⁻³	500	600	13.0	

Tableau 5.7 : Propriétés mécaniques des composites de matrice d'aluminium avec différents renforcements (* : p = particules)

5.5.1 Propriétés mécaniques des composites ; Règle de mélange

La règle de mélange est largement utilisée pour estimer les propriétés mécaniques des composites telle que la limite élastique [208]. La figure 5.14 schématise le principe des deux modèles d'application de la règle de mélange pour les matériaux composites à deux phases constituantes. Dans le premier modèle (Figure 5.14.a), appelé modèle de Voigt [209], la charge est alignée perpendiculairement aux couches du matériau composite. Dans ce cas, la contrainte est la même pour les deux phases, et le modèle est donc appelé "iso-contrainte". Par contre, dans le modèle de Reuss [210] (Figure 5.14.b), les deux phases subissent la même déformation ; une raison pour l'appeler modèle de "iso-déformation".

L'application de la règle de mélange pour les deux modèles donne les expressions suivantes, représentant les deux bornes, inférieure (iso-contrainte) et supérieure (iso-déformation) de la limite élastique du composite en fonction des fractions volumiques de chaque phase :

$$\sigma_{y,\min} = \left(V_m/\sigma_{y,m} + V_r/\sigma_{y,r} \right)^{-1} \quad (\text{iso-contrainte}) \quad \text{Équation 5.1}$$

$$\sigma_{y,\max} = V_m\sigma_{y,m} + V_r\sigma_{y,r} \quad (\text{iso-déformation}) \quad \text{Équation 5.2}$$

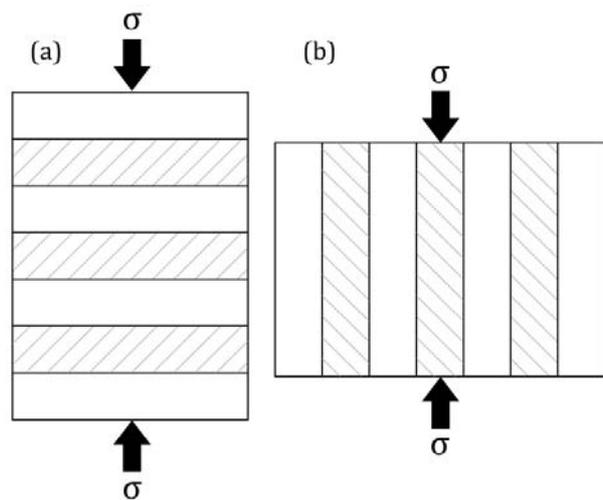


Figure 5.14 : Schéma représentatif des méthodes (a) iso-contrainte, et (b) iso-déformation

où $\sigma_{y,m}$ et $\sigma_{y,r}$ sont les limites élastiques et V_m et V_r les fractions volumiques des phases matrice et renfort respectivement. Nous avons utilisé ces équations pour estimer les deux bornes de la limite élastique de nos composites et les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Composite	$\sigma_{y,m}$ [MPa]	V_m [%]	$\sigma_{y,r}$ [MPa]	V_r [%]	σ_y mesurée [MPa]	$\sigma_{y,min}$ [MPa] (iso-contraainte)	$\sigma_{y,max}$ [MPa] (iso-déformation)
{Mg Zr-a}	155	85	1600 [180]	15	325	179.3	371.8
{Al Cu-a}	190		1800 [105]		580	219.4	431.5
{Al FeCo-a}	55		4070 [211]		550	64.6	657.3

Tableau 5.8 : Comparaison entre les valeurs de la limite élastique minimale et maximale calculées par la règle de mélange, et celle mesurée dans cette étude, pour les trois composites de cette étude

Les calculs du tableau 5.8 montrent que, pour les deux composites {Mg|Zr-a} et {Al|FeCo-a}, la limite élastique mesurée est bien dans les bornes d'estimation. Pourtant, pour le composite {Al|Cu-a} la limite élastique dépasse la borne supérieure. Nous soulignons ici que la valeur de la limite élastique de la phase matrice Al6061 utilisée dans les calculs du tableau 5.8 est celle du métal recuit Al6061-O (55 MPa [195]), et non pas celle de l'alliage commercial Al6061-T6 utilisé pour la comparaison des propriétés mécaniques (Figure 5.13, Page 133).

Des déviations à la règle de mélange ont été rapportées pour plusieurs composites [193, 194, 203] et la raison possible derrière ces déviations est le fait que cette règle suppose que les propriétés d'un matériau composite sont pondérées par les fractions volumiques des composants, sans prendre en compte les interactions entre la matrice et la phase de renforcement, ou le durcissement de la phase matrice par les "obstacles" représentés par les particules de renfort (mécanisme d'Orowan).

5.5.2 Mécanismes de durcissement dans les composites métal-verre métallique

Bien que les processus d'élaboration (melt-spinning et broyage) du métal matrice puissent durcir par la génération additionnelle de dislocations et l'abaissement de taille de grains à causes des fortes déformations, le recuit de compactage à des températures proches de celle du solidus est censé éliminer la microstructure de l'écrouissage.

L'augmentation de la résistance mécanique du composite métal-verre métallique peut être attribuée à plusieurs mécanismes :

- Le transfert de la charge appliquée de la matrice aux particules de verres métalliques plus durs. Cette transformation peut déplacer (retarder) la limite élastique de la matrice vers des valeurs plus élevées.
- La diffusion atomique des éléments constituant du verre métallique dans la matrice, à travers les interfaces. Cette diffusion généralement favorisée par la température pourrait contribuer à l'augmentation de la résistance mécanique par la formation de solutions solides dures dans la structure de la matrice [212].

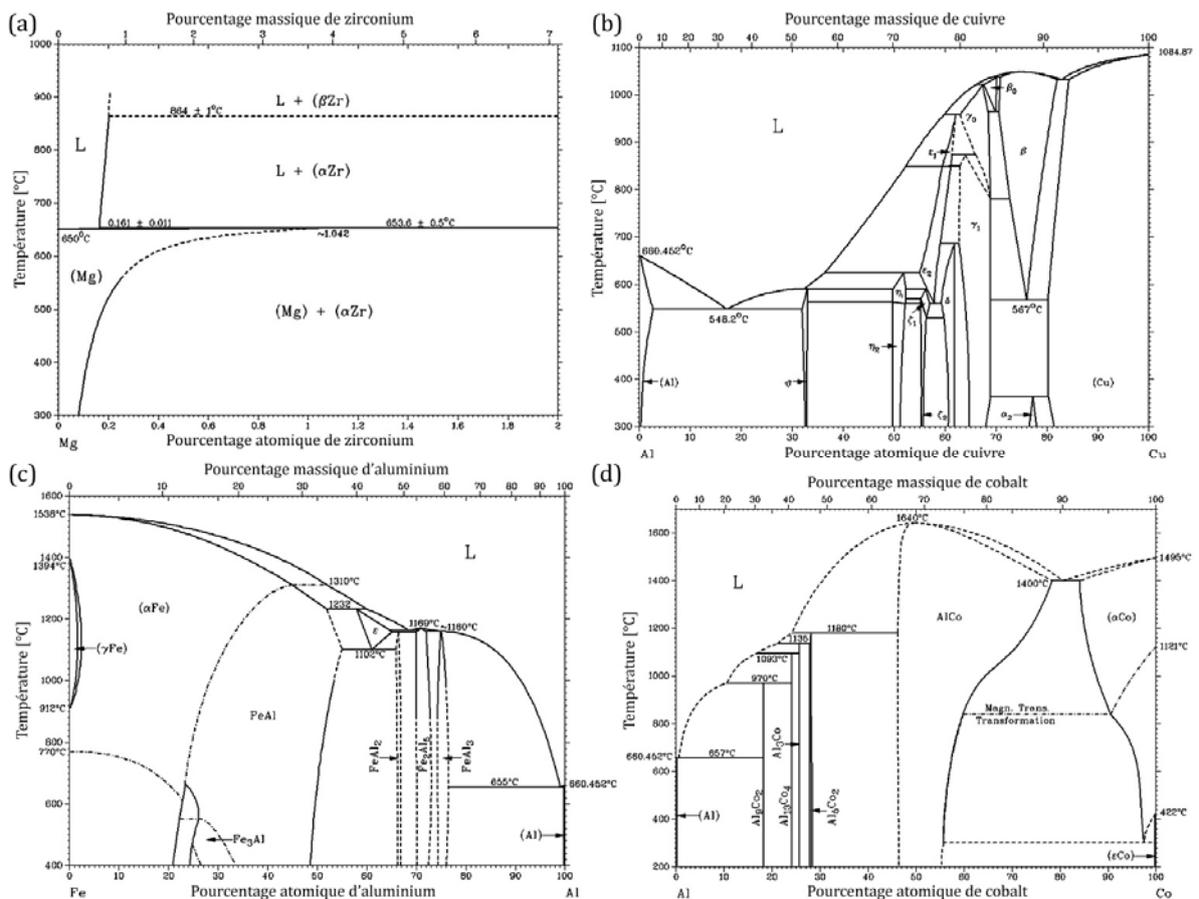


Figure 5.15 : diagrammes de phases binaires de (a) Mg-Zr, (b) Al-Cu, (c) Fe-Al et de (d) Al-Co

La figure 5.15 présente les diagrammes de phases binaires des éléments principaux des alliages amorphes avec les éléments de la matrice métallique de nos trois composites. D'après ces diagrammes, la solubilité des éléments tels que le zirconium dans le magnésium et le fer ou le cobalt dans l'aluminium est très limitée aux $T \leq T_{\text{compactage}}$.

La petite solubilité du cuivre dans l'aluminium et la diffusion des atomes du cuivre venant des particules amorphes dans la matrice cfc de l'aluminium pourrait contribuer au durcissement du métal matrice et expliquer la déviation de la résistance mécanique du composite {Al|Cu-a} à la règle de mélange (Tableau 5.8, Page 136).

La contribution de couches interfaciales de solutions solides ou d'intermétalliques dans les zones de contact matrice-renfort aux propriétés mécaniques des composites nécessite une étude approfondie en MET (Microscopie Électronique en Transmission).

- Le mécanisme d'Orowan par lequel les particules de renfort se comportent comme des obstacles au déplacement des dislocations dans la matrice [213].

Selon ce mécanisme, les obstacles (ici les particules amorphes) exercent chacun une force sur la dislocation. Cette force va courber la dislocation jusqu'à finalement se décrocher de l'obstacle lorsque la force motrice devient supérieure à une valeur critique [91]. À cause de la haute résistance des particules amorphes, le franchissement de ces particules par une dislocation qui glisse va probablement se dérouler par contournement. Dans ce cas, le durcissement de la matrice peut être exprimé par [91]:

$$\Delta\tau \approx \frac{\mu b}{\Lambda} \quad \text{Équation 5.3}$$

où μ est le module de cisaillement, b la magnitude du vecteur de Burgers (de l'ordre d'une distance interatomique) et Λ l'espacement moyen entre particules.

On va évaluer la distance moyenne entre obstacles en fonction de leur fraction volumique et de leur taille en supposant qu'ils sont répartis d'une manière homogène dans le matériau. Considérons pour cela que la matrice est constituée de cellules cubiques de côté "m" et qu'une particule de côté "p" occupe le centre de chaque cellule de la matrice (Figure 5.16). On en déduit la fraction volumique f_v :

$$f_v = \left(\frac{p}{m}\right)^3 \quad \text{Équation 5.4}$$

L'équation 5.3 devient :

$$\Delta\tau \approx \frac{\mu b}{m - p} = \frac{\mu b}{p \left(\frac{1}{\sqrt[3]{f_v}} - 1 \right)} \quad \text{Équation 5.5}$$

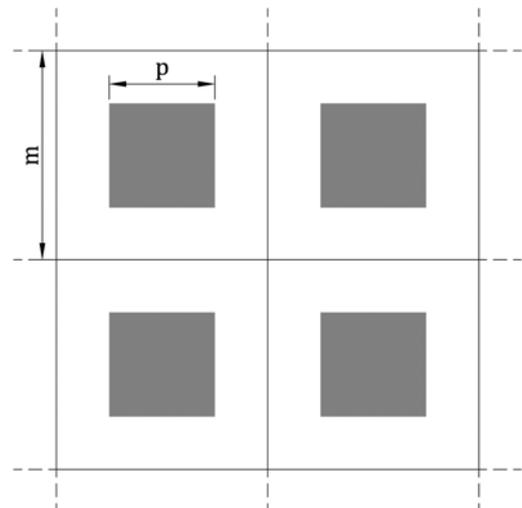


Figure 5.16 : Schématisation de la répartition des particules de renfort dans la matrice

Nous avons tracé la courbe de l'équation 5.5 pour une fraction volumique de particules de renfort $f_v = 15\%$ dispersées dans une matrice l'aluminium pur ($\mu = 26.2$ GPa, $b = 2.86$ Å [214]). La figure 5.17 montre que le durcissement de la matrice en aluminium baisse rapidement en augmentant la taille de particules, et que pour $f_v = 15\%$ le durcissement atteint ne dépasse pas les 100 MPa pour une taille moyenne de particules de $0.1 \mu\text{m}$.

Prenons une taille moyenne de particules de $0.5 \mu\text{m}$, nous avons tracé également la courbe de l'équation 5.5 en fonction de la fraction volumique de la phase de renfort. La figure 5.18 montre que le durcissement est proportionnel à la fraction volumique, et que le maximum atteint est de l'ordre de 60 MPa pour $f_v = 50\%$.

L'application numérique ainsi présentée montre qu'à fraction volumique donnée, plus les phases sont fines, plus l'espacement inter-particulaire est faible et plus l'effet durcissant est élevé. Cependant, elle révèle que le niveau de durcissement obtenu est faible par rapport à celui atteint expérimentalement. Cela prouve que le mécanisme d'Orowan semble être le moins prononcé parmi les mécanismes de durcissement traités.

Enfin, par rapport au composite {Al|Cu-a}, le gain sur les propriétés mécaniques du composite {Al|FeCo-a} n'est pas substantiel, bien que les particules de renfort soient beaucoup plus dures. Ceci est sans doute à cause de leurs tailles bimodales et leur distribution inhomogène. En fait, la résistance mécanique des verres métalliques étant largement plus élevée que celle de la matrice, lorsque le composite est sollicité mécaniquement, la déformation plastique se produit uniquement dans la matrice et les particules de verre bien plus résistantes ne sont déformées qu'élastiquement. Ainsi, si nous regardons les mécanismes de durcissement précédemment

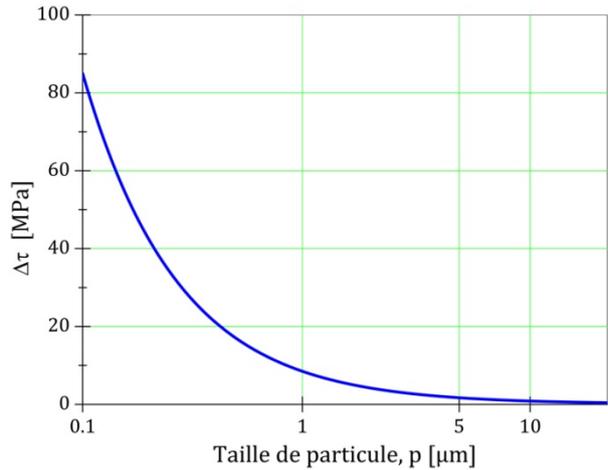


Figure 5.17 : Évolution du durcissement d'une matrice en Al en fonction de la taille des particules de renfort pour $f_v = 15\%$

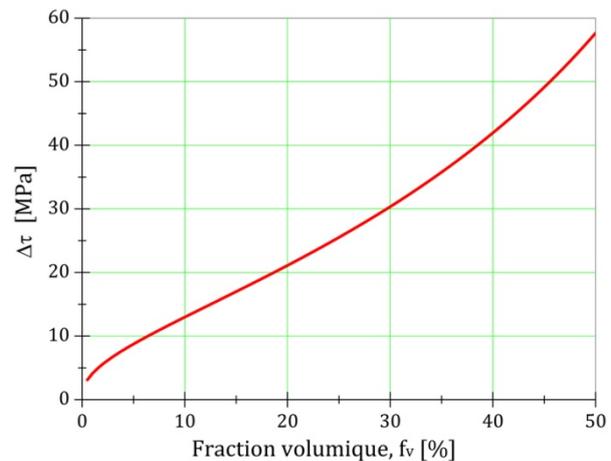


Figure 5.18 : Évolution du durcissement d'une matrice en Al en fonction de la fraction volumique des particules de renfort pour une taille moyenne de particule de $0.5 \mu\text{m}$

discutés, nous constatons qu'à partir d'un certain niveau ($\sigma_{y,r} \gg \sigma_{y,m}$), la dureté des particules de verre (et donc leur composition) n'a pas un d'impact majeur sur la résistance du composite.

5.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement de nouveaux matériaux composites par l'introduction des dispersions de particules de verres métalliques dans les matrices métalliques à base d'aluminium et de magnésium. L'élaboration des composites est faite par compactage à une température située dans la région du liquide surfondu ($\Delta T_x = T_x - T_g$) de l'alliage amorphe de renfort. Le comportement visqueux du verre métallique dans la zone ΔT_x permet d'effectuer le compactage sans apparition de porosité.

Par ce renforcement, une amélioration très importante des propriétés mécaniques est obtenue, au prix d'une légère augmentation en densité et une réduction tolérable de la déformation à la rupture. Ainsi, les nouveaux matériaux composites montrent un domaine plastique assez large avant la rupture, représentant une combinaison remarquable de résistance et de ductilité. Les impacts possibles de ces améliorations sur l'environnement ont été présentés dans l'annexe III (Page 168). Ces résultats prouvent que les alliages de verres métalliques sont des alternatives prometteuses pour le renforcement des matrices métalliques commerciales, et donnent un nouveau champ d'applications industrielles de ces alliages.

Nous avons estimé la résistance spécifique des composites développés et la réduction de masse conséquente (Annexe II, Page 167), et nous avons discuté les mécanismes du durcissement de la matrice métallique par la présence des particules amorphes. Ces mécanismes sont le transfert de charge appliquée, la diffusion des atomes du verre dans le métal de la matrice et le durcissement par l'effet d'Orowan.

Le travail présenté dans ce chapitre a été effectué à la fin de la thèse et mérite d'être approfondi en vue des bons résultats obtenus. Nous recommandons quelques démarches pour mieux comprendre les mécanismes de durcissement dans ces composites et améliorer les résultats :

- Produire des particules plus fines de verre métallique et de la matrice. Le cryo-broyage avec l'azote liquide est une des méthodes efficaces.
- Améliorer l'homogénéité du mélange de poudre par le cryo-broyage.

- Étudier la microstructure des zones de contact matrice-renfort par microscopie électronique en transmission (MET).
- Examiner le rôle de la fraction volumique de la phase amorphe dans les propriétés mécaniques des composites.
- Étudier le comportement de ces composites en traction et en flexion.

Conclusion générale

Ce travail effectué au cours des trois années de thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude du comportement mécanique des alliages métalliques amorphes. Il est focalisé sur les mécanismes gouvernant les deux modes de déformation de ces matériaux : homogène et hétérogène, afin d'exploiter leurs propriétés dans de nouvelles applications. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes basés sur la carte de déformation de Frans Spaepen qui stipule le mode de déformation en fonction de la température d'essai et du niveau des contraintes appliquées. Nous nous sommes servis de plusieurs techniques de caractérisation mécanique et structurale pour examiner les échantillons préparés, et corrélés leurs propriétés macroscopiques à leur structure microscopique.

Dans la première partie de la thèse, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour examiner la surface des échantillons massifs de verres métalliques à base de zirconium après déformation en compression à température ambiante. La déformation plastique est hétérogène et se manifeste par la formation et l'opération de bandes de cisaillement qui se révèlent par la création de marches de cisaillement (shear step ou shear offset) sur la surface de l'échantillon. Grâce aux images MEB à haute résolution, nous avons mis en évidence l'échauffement intense que génère la localisation de la déformation plastique par la fusion du métal amorphe au niveau de certaines marches de cisaillement. L'augmentation de la température dans ces zones est attribuée à la chaleur dégagée par la libération de l'énergie élastique stockée dans l'échantillon.

Les mécanismes de la formation hétérogène et la propagation des bandes de cisaillement ne sont que partiellement compris et contrôlés. En l'absence d'outils technologiques à résolution temporelle et spatiale suffisante pour effectuer des mesures fiables de température dans les zones de déformation, nous avons utilisé un modèle analytique pour évaluer le profil de température dans une bande de cisaillement d'un verre métallique massif. Dans ce modèle nous avons considéré que la bande de cisaillement dégage un flux constant de chaleur dans les deux sens d'un plan d'épaisseur nulle qui modélise la bande.

Ce modèle analytique nous a permis d'examiner trois scénarios de dégagement de l'énergie élastique, caractérisés par trois temps de dégagement différents. Le scénario qui suppose qu'une marche de cisaillement (de par exemple 1 μm de longueur) se forme à la vitesse du son dans le métal (durée de 0.2 nanosecondes) donne une augmentation irréaliste de la température, de l'ordre de 10000 K, dans la bande de cisaillement. Comme la formation d'une telle marche peut causer une serration (une petite chute de contrainte) sur la courbe de déformation-allongement mesurée sur pression uniaxiale, un deuxième scénario qui présume que le temps nécessaire pour le dégagement de l'énergie est de 0.1 seconde, correspondant au temps de cette chute de

contrainte telle que « ressentie » par la sonde de la presse, a été considéré. Ce "temps" expérimental, de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-6} s suivant la sensibilité de la sonde et la rigidité de la machine ne permet aucune augmentation significative de la température locale au niveau de la bande de cisaillement et de la marche qui en émerge sur la surface. Ce dernier résultat prouve qu'il n'est pas établi que chaque serration sur la courbe de contrainte-déformation correspondrait à la formation d'une marche ou vis versa.

Nous avons donc proposé un scénario où la propagation élastique d'une onde de redistribution de contrainte au niveau du front de la bande de cisaillement est nécessaire afin d'éviter une contrainte locale nulle voir négative qui empêcherait la formation de la marche. Cette redistribution de contrainte nécessite un temps de l'ordre de 10^{-8} seconde et donne un profil de température dont le maximum est de 2000 K avec une largeur de la zone au dessus de la température de transition vitreuse de l'ordre de $0.4 \mu\text{m}$. Ce mécanisme et son échauffement sont raisonnablement en accord avec nos observations morphologiques et les rapports faisant état d'apparition de nano-cristaux dans la zone déformée.

Depuis l'achèvement de cette partie du travail en 2008, la communauté scientifique a proposé l'idée que l'échauffement atteint dans les bandes de cisaillement qui opèrent lors de la déformation hétérogène dépend également des interactions mécaniques éprouvette-machine et notamment de la rigidité de la presse et des dimensions du verre métallique. De futures recherches dans ce domaine doivent donc établir l'évolution des conditions de cisaillement dans un espace multidimensionnel dépendant de la taille du verre métallique, de la rigidité de la machine de déformation, du mode de déformation, de la température d'essai et de la vitesse de déformation.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés au mode homogène de déformation dans la gamme de température d'essai en dessous de la température de cristallisation. Nous avons exploré la mise en forme de rubans amorphes ductiles de différents types d'alliages (métal-métal, métal-métalloïde) de différents systèmes (binaires, ternaires et quaternaires). Une courbure est initialement imposée et la capacité de mise en forme est mesurée par le rapport entre le diamètre de courbure D_0 avant et D après un recuit isotherme de deux minutes. La courbure initiale D_0 , faite à température ambiante, a été calculée pour ne pas provoquer une déformation plastique (hétérogène) telle que nous l'avons déjà évoquée afin de ne pas créer des marches et des irrégularités de surface qui servent de sites préférés de fissuration. La calorimétrie DSC a été utilisée pour effectuer les cycles thermiques, ce qui a permis un meilleur contrôle des paramètres du traitement (température, temps, atmosphère et vitesse de chauffage/refroidissement).

De façon générale, une très bonne aptitude à la mise en forme est observée pour toutes les compositions étudiées, et le degré du changement de forme est constaté être une fonction exponentielle de la température de recuit. Une fonction de type exponentielle étirée est utilisée pour interpoler les données expérimentales avec une bonne concordance pour la majorité des compositions. Nous avons comparé les résultats de mise en forme de la composition $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ avec les valeurs calculées à partir d'un modèle proposé par Alan Taub qui a étudié les cinétiques d'élimination de contraintes dans les rubans amorphes de la même composition. Un bon accord est obtenu sous certaines considérations.

D'un point de vue technologique, le pliage franc est utilisé pour évaluer la ductilité des rubans avant et après le recuit de mise en forme. Pour un temps de recuit fixé à deux minutes, nous avons montré que même après un changement de forme qui dépasse $D_0/D \approx 90\%$, et parfois 100% pour certaines nuances, les rubans gardent leur ductilité et subissent, sans fracture, des pliages francs. Nos résultats montrent pour la première fois qu'un bon choix de la fenêtre temps-température du cycle thermique permet une mise en forme sans l'intervention de la fragilisation. Cette fenêtre d'opportunité vient du fait que les cinétiques de la relaxation des contraintes de la mise en forme (et donc la prise de la nouvelle forme) sont accélérées par la contrainte appliquée alors que celles de la relaxation structurale en générale, c'est-à-dire de la perte du volume libre d'excès et de l'augmentation de la viscosité, sont insensibles à la contrainte appliquée.

Depuis la découverte des alliages métalliques amorphes, le phénomène de fragilisation thermique a souvent été considéré comme inévitable et la recherche d'une méthode de mise en forme sans fragilisation, pourtant très intéressante pour les applications industrielles, a été négligée.

La maîtrise du procédé de mise en forme sans fragilisation des rubans amorphes donne une nouvelle dimension technologique à ces matériaux qui possèdent des propriétés mécaniques, chimiques et magnétiques particulières. Parmi les applications potentielles nous avons participé à la fabrication de ressorts de montres mécaniques. Selon la composition, la force et les dimensions exigées, le bon choix des dimensions du "moule" de mise en forme peut compenser toute différence de courbure ($D_0/D > 1$) avant et après le recuit.

Un brevet industriel basé sur nos recherches a été conjointement déposé avec un grand fabricant de montres mécaniques haut de gamme.

En reliant la ductilité de la matière amorphe à l'existence d'une zone plastique autour de la pointe de la fissure, nous avons discuté le comportement ductile-fragile. Deux mécanismes

gouvernant ce comportement ont été évoqués : la relaxation structurale (l'annihilation du volume libre d'excès et l'augmentation de la viscosité) pendant le recuit, et l'évolution des constantes élastiques (augmentation du module de Young et celui de cisaillement et la baisse du coefficient de Poisson). Ces mécanismes sont les principaux responsables de l'augmentation de la dureté après le recuit, mais la relation entre ces deux mécanismes qui accompagnent le recuit des verres métalliques n'est pas encore comprise sur le plan théorique de façon quantitative.

Ensuite, nous avons proposé et exploré une autre application importante des métaux amorphes : les composites à matrices métalliques légers renforcés par des particules de verres métalliques. Nous avons profité de l'écoulement visqueux homogène des particules amorphes dans leur gamme de température du liquide surfondu $\Delta T_x = T_x - T_g$ pour fabriquer ces composites à matrice métallique à base d'aluminium ou de magnésium.

La conception de ces nouveaux matériaux composites est basée sur le critère que la température de compactage (proche du solidus de l'alliage servant de matrice) soit dans la gamme de températures $T_x > T > T_g$ du verre métallique de renfort. De cette façon, lors du compactage à chaud, les particules de verres métalliques se ramollissent et servent de liants dans la matrice en supprimant la porosité. Ensuite, après refroidissement à température ambiante, ces mêmes particules de verres métalliques regagnent leur dureté supérieure à celle de la matrice pour renforcer la résistance mécanique de celle-ci.

La technique de broyage à bille a été employée pour produire les particules amorphes à partir de rubans fabriqués par le procédé melt-spinning ainsi que pour assurer l'homogénéisation du mélange des phases constituantes avant le compactage à chaud. Ensuite, les paramètres de compactage tels que le temps et l'atmosphère ont été choisis pour éviter la cristallisation de la phase amorphe.

Nous avons fabriqué trois composites métal-verre métallique à partir de trois matrices métalliques et trois alliages amorphes différents. La variation des propriétés des alliages amorphes de renfort et de la taille de leurs particules nous a permis d'examiner l'impact de ces propriétés sur la résistance mécanique des composites. Il faut noter que la résistance mécanique des particules amorphes est de façon approximative proportionnelle au T_g en degré Kelvin, dans notre cas de 2 à 5 GPa à comparer à celles des matrices qui sont de l'ordre de 100 à 200 MPa. Ainsi, le composant verre métallique ne sera sollicité que dans sa gamme de déformation élastique, ce qui permet de choisir sa composition en fonction de la température de compactage et de son aptitude à chimiquement garder son intégrité.

Les résultats d'essais de compression montrent une limite élastique plus que doublée par transfert de charge de la matrice vers les particules amorphes élastiques ainsi qu'une résistance mécanique à la rupture sensiblement augmentée avec une déformation à la rupture qui reste supérieure à 10%.

Néanmoins, cette étude effectuée en fin de thèse ne peut être considérée que comme un essai de faisabilité d'un nouveau matériau. La ductilité en tension, un meilleur contrôle de la distribution de taille des particules de verres métalliques ainsi que l'optimisation (réduction) de cette taille doivent encore être réalisés.

Références

1. Klement, W., R.H. Willens, and P. Duwez, *Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys*. *Nature*, **1960**. 187(4740): p. 869-870.
2. Chen, H.S. and D. Turnbull, *Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses*. *Acta Materialia*, **1969**. 17(8): p. 1021-1031.
3. Chen, H.S., *Thermodynamic considerations on formation and stability of metallic glasses*. *Acta Metallurgica*, **1974**. 22(12): p. 1505-1511.
4. Yang, B.J., et al., *Developing aluminum-based bulk metallic glasses*. *Philosophical Magazine*, **2010**. 90(23): p. 3215-3231.
5. Park, E.S. and D.H. Kim, *Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold*. *Journal of Materials Research*, **2004**. 19(3): p. 685-688.
6. Men, H., S.J. Pang, and T. Zhang, *Effect of Er doping on glass-forming ability of $Co_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ alloy*. *Journal of Materials Research*, **2006**. 21(4): p. 958-961.
7. Xu, D.H., G. Duan, and W.L. Johnson, *Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper*. *Physical Review Letters*, **2004**. 92(24): p. 245504.
8. Jia, P., et al., *A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility*. *Scripta Materialia*, **2006**. 54(12): p. 2165-2168.
9. Shen, J., et al., *Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy*. *Applied Physics Letters*, **2005**. 86(15): p. 151907.
10. Ma, H., et al., *Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space*. *Applied Physics Letters*, **2005**. 87: p. 181915.
11. Inoue, A., N. Nishiyama, and H. Kimura, *Preparation and thermal stability of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter*. *Materials Transactions Jim*, **1997**. 38(2): p. 179-183.
12. Schroers, J. and W.L. Johnson, *Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system*. *Applied Physics Letters*, **2004**. 84(18): p. 3666-3668.
13. Guoa, F.Q., et al., *Ductile titanium-based glassy alloy ingots*. *Applied Physics Letters*, **2005**. 86(9): p. 091907.
14. Peker, A. and W.L. Johnson, *A highly processable metallic glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$* . *Applied Physics Letters*, **1993**. 63(17): p. 2342-2344.
15. Guo, F.Q., S.J. Poon, and G.J. Shiflet, *Metallic glass ingots based on yttrium*. *Applied Physics Letters*, **2003**. 83(13): p. 2575-2577.
16. Tan, H., et al., *Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system*. *Acta Materialia*, **2003**. 51(15): p. 4551-4561.
17. Schroers, J., et al., *Gold based bulk metallic glass*. *Applied Physics Letters*, **2005**. 87(6): p. 061912.
18. Abraham, F.F., *Homogeneous nucleation theory*. Academic Press, New York and London, **1974**.
19. Turnbull, D., *Formation of crystal nuclei in liquid metals*. *Journal of Applied Physics*, **1950**. 21: p. 1022-1028.
20. Gebert, A., J. Eckert, and L. Schultz, *Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{7.5}Ni_{10}$ metallic glass*. *Acta Materialia*, **1998**. 46(15): p. 5475-5482.
21. Duhamel, C., et al., *Influence of fluxing in the preparation of bulk Fe-based glassy alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**. 483(1-2): p. 243-246.
22. Kolmogorov, A.N., *A statistical theory for the recrystallization of metals*. *Akad. nauk SSSR, Izv., Ser. Matem*, **1937**. 1: p. 355.
23. Johnson, W.A. and R.F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, **1939**. 135: p. 416.
24. Avrami, M., *Kinetics of phase change*. *Journal of chemical physics*, **1939; 1940; 1941**(7; 8; 9): p. 1103; 212; 177.
25. Davies, H.A., J. Aucote, and J.B. Hull, *The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses* *Scripta Metallurgica*, **1974**. 8(10): p. 1179-1189.
26. Uhlmann, D.R., *A kinetic treatment of glass formation*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1972**. 7(4): p. 337-348.

27. Loffler, J.F., J. Schroers, and W.L. Johnson, *Time-temperature-transformation diagram and microstructures of bulk glass forming Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀*. Applied Physics Letters, **2000**. 77(5): p. 681-683.
28. Yavari, A.R., P. Hicter, and P. Desre, *The effect of fusion volume on the kinetics of formation of metallic glasses by liquid-quenching*. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, **1982**. 79(7-8): p. 579-582.
29. Turnbull, D., *The undercooling of liquids*. Scientific American, **1965**. 212(1): p. 38-46.
30. Vandenbeukel, A. and J. Sietsma, *The glass-transition as a free-volume related kinetic phenomenon*. Acta Metallurgica Et Materialia, **1990**. 38(3): p. 383-389.
31. Clavaguera, N. and M.T. Clavaguera-Mora, *Critical cooling rate vs. reduced glass transition: Scaling factors and master curves*. Bulk Metallic Glasses, **1999**. 554: p. 237-242.
32. Davies, H.A., *The formation of metallic glasses*. Phys. Chem. Glasses, **1976**. 17: p. 159-173.
33. Angell, C.A., *Formation of glasses from liquids and biopolymers*. Science, **1995**. 267(5206): p. 1924-1935.
34. Busch, R., E. Bakke, and W.L. Johnson, *Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} bulk metallic glass forming alloy*. Acta Materialia, **1998**. 46(13): p. 4725-4732.
35. Turnbull, D., *Under what conditions can a glass be formed?* Contemporary Physics, **1969**. 10(5): p. 473-488.
36. Davies, H.A. and B.G. Lewis, *Generalized kinetic approach to metallic glass formation*. Scripta Metallurgica, **1975**. 9(10): p. 1107-1112.
37. Yavari, A.R., *Small volume change on melting as a new criterion for easy formation of metallic glasses*. Physics Letters A, **1983**. 95(3-4): p. 165-168.
38. Yavari, A.R. and A. Inoue, *Volume effects in bulk metallic glass formation*. Materials Research Society Symposium Proceedings, **1999**. 554: p. 21-30.
39. Yavari, A.R., J.L. Uriarte, and A. Inoue, *Volume effects in amorphisation by rapid solidification and solid state reaction and in bulk glass-forming alloys*. Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials, Part 2, **1998**. 269-2: p. 533-540.
40. Desre, P.J., *On the effect of the number of components on glass-forming ability of alloys from the liquid state: Application to the new generation of multicomponent bulk glasses*. Materials Transactions Jim, **1997**. 38(7): p. 583-588.
41. Inoue, A., *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*. Acta Materialia, **2000**. 48(1): p. 279-306.
42. Sa Lisboa, R.D., et al., *Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum based glass former alloys*. Applied Physics Letters, **2005**. 86(21): p. 211904.
43. Egami, T. and Y. Waseda, *Atomic size effect on the formability of metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1984**. 64(1-2): p. 113-134.
44. Miracle, D.B., *The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses*. Acta Materialia, **2006**. 54(16): p. 4317-4336.
45. Sommer, F., *Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys .I. Basic concepts*. Zeitschrift Fur Metallkunde, **1982**. 73(2): p. 72-76.
46. Nishiyama, N. and A. Inoue, *Glass-forming ability of Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ alloy with a low critical cooling rate of 0.067 K/s*. Applied Physics Letters, **2002**. 80(4): p. 568-570.
47. Doolittle, A.K., *Studies in Newtonian flow II. The dependence of the viscosity of liquids on free space*. Journal of Applied Physics, **1951**. 22: p. 1471-1475.
48. Cohen, M. and D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*. Journal of chemical physics, **1959**. 31(5): p. 1164-1169.
49. Yavari, A.R., et al., *Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction*. Acta Materialia, **2005**. 53(6): p. 1611-1619.
50. Guinier, A., *Théories et techniques de la radio-cristallographie*. Dunod, **1964**.
51. Yavari, A.R., *On the structure of metallic glasses with double diffraction halos*. Acta Metallurgica, **1988**. 36(7): p. 1863-1872.
52. Greer, A.L., *Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties and applications*. edited by H.H. Lieberman (Marcel Dekker, New York), **1993**: p. 269.

53. Egami, T., *Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short-range ordering*. Materials Research Bulletin, **1978**. 13(6): p. 557-562.
54. Harmelin, M., et al., *Structural relaxation and crystallization of $Fe_{78}B_{13}Si_9$ amorphous ribbons studied by dilatometry and differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, **1988**. 130: p. 177-192.
55. Taub, A.I., *Threshold stresses in amorphous alloys .2. structural relaxation*. Acta Metallurgica, **1982**. 30(12): p. 2129-2133.
56. Greer, A.L., *Atomic transport and structural relaxation in metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1984**. 61-2(Jan): p. 737-748.
57. Haruyama, O., et al., *The free volume kinetics during structural relaxation in bulk Pd-P based metallic glasses*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2007**. 449: p. 497-500.
58. Taub, A.I. and F. Spaepen, *The kinetics of structural relaxation of a metallic glass*. Acta Metallurgica, **1980**. 28(12): p. 1781-1788.
59. Fan, G.J., et al., *Thermodynamics, enthalpy relaxation and fragility of the bulk metallic glass-forming liquid $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$* . Acta Materialia, **2004**. 52(3): p. 667-674.
60. Slipenyuk, A. and J. Eckert, *Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass*. Scripta Materialia, **2004**. 50: p. 39-44.
61. Hajlaoui, K., et al., *On the free volume kinetics during isochronal structural relaxation of Pd-based metallic glass: effect of temperature and deformation*. Journal of Materials Science, **2010**. 45(12): p. 3344-3349.
62. Yavari, A.R., *Formation of boron-rich zones and embrittlement of Fe-B-type metallic glasses*. Journal of Materials Research, **1986**. 1(6): p. 746-751.
63. Le Caër, G. and J.M. Dubois, *Amorphous Materials - 6. Study by Mossbauer Spectrometry of amorphous metallic alloys and amorphous semiconductors*. Revue de Physique Appliquée, **1980**. 15(6): p. 1049-1056.
64. Baxter, D.V., A. Williams, and W.L. Johnson, *EXAFS studies of the metallic glass $La_{80}Ga_{20}$* . Journal of Non-Crystalline Solids, **1984**. 61(2): p. 409-414.
65. Waseda, Y., *The structure of non-crystalline materials*. McGraw-Hill, **1980**.
66. Bernal, J.D., *Geometrical approach to the structure of liquids*. Nature, **1959**. 183(4655): p. 141-147.
67. Bernal, J.D., *Geometry of the structure of monatomic liquids*. Nature, **1960**. 185(4706): p. 68-70.
68. Polk, D.E., *Structural model for amorphous metallic alloys*. Scripta Metallurgica, **1970**. 4(2): p. 117-122.
69. Bennett, C.H., *Serially deposited amorphous aggregates of hard spheres*. Journal of Applied Physics, **1972**. 43: p. 2727.
70. Sadoc, J.F., J. Dixmier, and A. Guinier, *Theoretical calculation of dense random packings of equal and non-equal sized hard spheres applications to amorphous metallic alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1973**. 12: p. 46-60.
71. Ichikawa, T., *The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron*. Physica Status Solidi A-Applied Research, **1975**. 29: p. 293.
72. Finney, J.L., *Fine-structure in randomly packed, dense clusters of hard spheres*. Materials Science and Engineering, **1976**. 23(2-3): p. 199-205.
73. Gaskell, P.H., *New structural model for amorphous transition-metal silicides, borides, phosphides and carbides*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1979**. 32(1-3): p. 207-224.
74. Bijaoui, D., A.R. Yavari, and F. Livet, *Proc. Symp. on magnetic properties of amorphous metals, Benalmadena, North-Holland, Amsterdam, 1988*: p. 132-135.
75. Dubois, J.M. and G. Le Caër, *Local order and physical properties of iron-rich metallic glasses*. Acta Metallurgica, **1984**. 32(11): p. 2101-2114.
76. Miracle, D.B., W.S. Sanders, and O.N. Senkov, *The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses*. Philosophical Magazine, **2003**. 83(20): p. 2409-2428.

77. Miracle, D.B., *A structural model for metallic glasses*. Nature Materials, **2004**. 3(10): p. 697-702.
78. Yavari, A.R., *Solving the puzzle of eutectic compositions with 'miracle glasses'*. Nature Materials, **2005**. 4(1): p. 2-3.
79. Sheng, H.W., et al., *Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses*. Nature, **2006**. 439(7075): p. 419-425.
80. Zhu, S.L., et al., *A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2007**. 459(1-2): p. 233-237.
81. Lutanie, E., *Innovative metallic glass shows promise for bone surgery* BIOMATERIALS. Materials Today, **2009**. 12(12): p. 12.
82. Bhatnagar, A.K., et al., *Changes in resistivity behavior of metallic-glass $Fe_{70}Ni_{12}B_{16}Si_2$ due to molybdenum substitution for nickel*. Journal of Applied Physics, **1994**. 76(10): p. 6107-6109.
83. Pardo, A., et al., *Influence of chromium additions on corrosion resistance of $Co_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ metallic glass in marine environment*. British Corrosion Journal, **2002**. 37(1): p. 69-75.
84. Nagel, S.R., *Thermoelectric power and resistivity in a metallic glass*. Physical Review Letters, **1978**. 41(14): p. 990-993.
85. Yong, L., et al., *Superconductivity and negative temperature coefficient of the resistivity of bulk metallic glass $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$* . Acta Physica Sinica, **2004**. 53(3): p. 844-849.
86. Yavari, A.R., M.F. Oliveira, and F.W.J. Botta, *Shaping of bulk metallic glasses by simultaneous application of electrical current and low stress*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **2001**. 644: p. L12.20.
87. Nielsen, O.V. and H.J.V. Nielsen, *Magnetic-anisotropy in $Co_{73}Mo_2Si_{15}B_{10}$ and $(Co_{0.89}Fe_{0.11})_{72}Mo_3Si_{15}B_{10}$ metallic glasses, induced by stress-annealing*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **1980**. 22(1): p. 21-24.
88. Nielsen, O.V., et al., *Magnetic-anisotropy in $(Fe,Co)_{75}Si_{15}B_{10}$ and $(Fe_{0.11}Co_{0.89})_{72}Mo_3Si_{15}B_{10}$ metallic-glass ribbons, induced by constant stress and constant strain annealing*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **1983**. 36(1-2): p. 73-80.
89. Inoue, A. and N. Nishiyama, *New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials*. Mrs Bulletin, **2007**. 32(8): p. 651-658.
90. Ashby, M.F. and A.L. Greer, *Metallic glasses as structural materials*. Scripta Materialia, **2006**. 54(3): p. 321-326.
91. Cottrell, A.H., *The mechanical properties of matter*. John Wiley and Sons, Inc., **1964**.
92. Aljerf, M., et al., *Punching surface patterns onto aluminium foils using BMG stamps surface-structured in the super-cooled liquid temperature range*. Reviews on Advanced Materials Science, **2008**. 18(2): p. 154-158.
93. Spaepen, F., *Microscopic mechanism for steady-state inhomogeneous flow in metallic glasses*. Acta Metallurgica, **1977**. 25(4): p. 407-415.
94. Nieh, T.G. and J. Wadsworth, *Homogeneous deformation of bulk metallic glasses*. Scripta Materialia, **2006**. 54(3): p. 387-392.
95. Dubach, A., et al., *Micropillar compression studies on a bulk metallic glass in different structural states*. Scripta Materialia, **2009**. 60(7): p. 567-570.
96. Argon, A.S., *Plastic deformation in metallic glasses*. Acta Metallurgica, **1979**. 27(1): p. 47-58.
97. Gravier, S., *Comportement mécanique des verres métalliques massifs - effet d'une cristallisation partielle*. **2006**. Th : Méc. : INP de Grenoble, 219 p.
98. Lu, J., G. Ravichandran, and W.L. Johnson, *Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures*. Acta Materialia, **2003**. 51(12): p. 3429-3443.
99. Inoue, A., *Bulk amorphous alloys - Practical characteristics and applications*. Materials Science Foundations, **1999**. 6: p. 1-35.
100. Kawamura, Y., T. Nakamura, and A. Inoue, *Superplasticity in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass*. Scripta Materialia, **1998**. 39(3): p. 301-306.

101. Nieh, T.G., et al., *Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region*. Acta Materialia, **2001**. 49: p. 2887–2896.
102. Leamy, H.J., T.T. Wang, and H.S. Chen, *Plastic flow and fracture of metallic glass*. Metallurgical and Materials Transactions B, **1972**. 3(3): p. 699-708.
103. Lowhaphandu, P., S.L. Montgomery, and J.J. Lewandowski, *Effects of superimposed hydrostatic pressure on flow and fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk amorphous alloy*. Scripta Materialia, **1999**. 41(1): p. 19-24.
104. Liu, C.T., et al., *Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, **1998**. 29(7): p. 1811-1820.
105. Inoue, A., et al., *High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems*. Acta Materialia, **2001**. 49(14): p. 2645-2652.
106. Bruck, H.A., A.J. Rosakis, and W.L. Johnson, *The dynamic compressive behavior of beryllium bearing bulk metallic glasses*. Journal of Materials Research, **1996**. 11(2): p. 503-511.
107. Zhang, Z.F., J. Eckert, and L. Schultz, *Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass*. Acta Materialia, **2003**. 51(4): p. 1167-1179.
108. Conner, R.D., et al., *Shear band spacing under bending of Zr-based metallic glass plates*. Acta Materialia, **2004**. 52(8): p. 2429-2434.
109. Mukai, T., et al., *Effect of strain rate on compressive behavior of a $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ bulk metallic glass*. Intermetallics, **2002**. 10(11-12): p. 1071-1077.
110. Eshelby, J.D., *Solid states physics*. **1956**. 3: p. 115.
111. Kelly, A., W.R. Tyson, and A.H. Cottrell, *Ductile and brittle crystals*. Philosophical Magazine, **1967**. 15(135): p. 567 – 586.
112. Chen, H.S., *Glassy Metals*. Reports on Progress in Physics, **1980**. 43(4): p. 353-432.
113. Wang, W.H., *Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses*. Progress in Materials Science, **2007**. 52(4): p. 540-596.
114. Yokoyama, Y., et al., *Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr-Cu-Al ternary bulk glassy alloys*. Acta Materialia, **2008**. 56(20): p. 6097-6108.
115. Lewandowski, J.J., W.H. Wang, and A.L. Greer, *Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses*. Philosophical Magazine Letters, **2005**. 85(2): p. 77-87.
116. Schroers, J. and W.L. Johnson, *Ductile bulk metallic glass*. Physical Review Letters, **2004**. 93(25): p. 255506.
117. Johnson, W.L. and K. Samwer, *A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence*. Physical Review Letters, **2005**. 95(19): p. 195501.
118. Liu, Y.H., et al., *Energetic criterion on the intrinsic ductility of bulk metallic glasses*. Scripta Materialia, **2010**. 62(8): p. 586-589.
119. Davis, L.A., *Hardness/strength ratio of metallic glasses*. Scripta Metallurgica, **1975**. 9(4): p. 431-435.
120. Keryvin, V., *Indentation of bulk metallic glasses: Relationships between shear bands observed around the prints and hardness*. Acta Materialia, **2007**. 55(8): p. 2565-2578.
121. Rose, R.M., L.A. Shepard, and J. Wulff, *Structure and properties of materials - IV electronic properties*. John Wiley & Sons, Inc., **1966**.
122. Brandes, E.A. and G.B. Brook, *Smithells metals reference book (7th edition)*. Butterworth-Heinemann, **1997**.
123. Inoue, A., et al., *Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys*. Acta Materialia, **2004**. 52(6): p. 1631-1637.
124. Zhang, Y. and A.L. Greer, *Thickness of shear bands in metallic glasses*. Applied Physics Letters, **2006**. 89(7): p. 1907.
125. Kimura, H., et al., *Physical and mechanical properties of Zr-based metallic glasses*. Materials Transactions Jim, **1995**. 36(7): p. 890-895.
126. Pampillo, C.A., *Flow and fracture in amorphous alloys*. Journal of Materials Science, **1975**. 10(7): p. 1194-1227.

127. Nowak, S., et al., *Mechanical behavior of Zr-based bulk metallic glasses*. Strength of Materials, **2008**. 40(1): p. 154-157.
128. Gilbert, C.J., et al., *Light emission during fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, **1999**. 74(25): p. 3809-3811.
129. Lewandowski, J.J. and A.L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*. Nature Materials, **2006**. 5(1): p. 15-18.
130. Yang, B., et al., *In-situ thermographic observation of mechanical damage in bulk-metallic glasses during fatigue and tensile experiments*. Intermetallics, **2004**. 12(10-11): p. 1265-1274.
131. Yavari, A.R., J.J. Lewandowski, and J. Eckert, *Mechanical properties of bulk metallic glasses*. Mrs Bulletin, **2007**. 32(8): p. 635-638.
132. Hajlaoui, K., et al., *Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis*. Scripta Materialia, **2006**. 54(11): p. 1829-1834.
133. Zhang, T. and H. Men, *Plastic deformability and precipitation of nanocrystallites during compression for a Cu-Zr-Ti-Sn bulk metallic glass*. Journal of Alloys and Compounds, **2007**. 434: p. 10-12.
134. Cottrell, A.H., *A note on the Portevin-Le Chatelier effect*. Philosophical Magazine, **1953**. 44(355): p. 829 – 832.
135. Wright, W.J., R.B. Schwarz, and W.D. Nix, *Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2001**. 319: p. 229-232.
136. Dalla Torre, F.H., et al., *Negative strain rate sensitivity in bulk metallic glass and its similarities with the dynamic strain aging effect during deformation*. Applied Physics Letters, **2006**. 89(9): p. 091918.
137. Dalla Torre, F.H., et al., *Temperature, strain and strain rate dependence of serrated flow in bulk metallic glasses*. Materials Transactions, **2007**. 48(7): p. 1774-1780.
138. Jiang, W.H., et al., *Temperature dependence of serrated flows in compression in a bulk-metallic glass*. Applied Physics Letters, **2006**. 89(26): p. 1909.
139. Battezzati, L. and D. Baldissin, *Quantitative evaluation of lengthscales for temperature rise in shear bands and for failure of metallic glasses*. Scripta Materialia, **2008**. 59(2): p. 223-226.
140. Cheng, Y.Q., et al., *Cold versus hot shear banding in bulk metallic glass*. Physical Review B, **2009**. 80(13): p. 134115.
141. Kimura, H. and T. Masumoto, *Deformation and fracture of an amorphous Pd-Cu-Si alloy in V-notch bending tests .1. Model mechanics of inhomogeneous plastic-flow in non-strain hardening solid*. Acta Metallurgica, **1980**. 28(12): p. 1663-1675.
142. Kimura, H. and T. Masumoto, *Deformation and fracture of an amorphous Pd-Cu-Si alloy in V-notch bending tests .2. Ductile-brittle transition*. Acta Metallurgica, **1980**. 28(12): p. 1677-1693.
143. *Alliage amorphe mécanique*. Brevet n° 10356022.3, **21 juillet 2010**.
144. Kissinger, H.K., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, **1957**. 29(11): p. 1702-1706.
145. Ichitsubo, T., et al., *Glass-liquid transition in a less-stable metallic glass*. Physical Review B, **2005**. 72(5): p. 052201(1-4).
146. Wu, T.W. and F. Spaepen, *The relation between embrittlement and structural relaxation of an amorphous Metal*. Philosophical Magazine B, **1990**. 61(4): p. 739-750.
147. Alvarez, F., A. Alegria, and J. Colmenero, *Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions*. Physical Review B, **1991**. 44(14): p. 7306-7312.
148. Baeurle, S.A., A. Hotta, and A.A. Gusev, *A new semi-phenomenological approach to predict the stress relaxation behavior of thermoplastic elastomers*. Polymer, **2005**. 46(12): p. 4344-4354.
149. Kohlrausch, R., *Theory of the electric residue in the Leyden jar*. Philosophical Magazine Series 4, **1876**. 7(47): p. 412-426.
150. Aljerf, M., K. Georgarakis, and A.R. Yavari, *Creep shaping of metallic glasses under elastic strain*. To be submitted to Acta Materialia, **2010**.

151. Ast, D.G. and D.J. Krenitsky, *Stress relaxation in coiled ribbons of $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ and $Fe_{29}Ni_{49}P_{14}B_6S_2$* . Journal of Materials Science, **1979**. 14(2): p. 287-295.
152. Li, Q., *Critical cooling rate for the glass formation of ferromagnetic $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ alloy*. Materials Letters, **2007**. 61(16): p. 3323-3328.
153. Taub, A.I. and F.E. Luborsky, *The kinetics of stress relaxation and the effect of pre-annealing amorphous alloys*. Materials Science and Engineering, **1982**. 56(2): p. 157-166.
154. Taub, A.I., *A new method for stress relieving amorphous alloys to improve magnetic properties*. IEEE Transactions on Magnetics, **1984**. 20(4): p. 564-570.
155. Taub, A.I. and J.L. Walter, *Scaling the kinetics of flow and relaxation in amorphous alloys*. Materials Science and Engineering, **1984**. 62(2): p. 249-260.
156. Taub, A.I. and F.E. Luborsky, *Creep, stress relaxation and structural change of amorphous alloys*. Acta Metallurgica, **1981**. 29(12): p. 1939-1948.
157. Tsao, S.S. and F. Spaepen, *Iso-configurational flow and structural relaxation in metallic glass*. Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan, **1981**: p. 463-468.
158. Steif, P.S., *Ductile versus brittle behavior of amorphous metals*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **1983**. 31(5): p. 359-388.
159. Komatsu, T., K. Matusita, and R. Yokota, *Structural relaxation and embrittlement in Fe-Ni based metallic glasses*. Journal of Materials Science, **1985**. 20(4): p. 1375-1382.
160. Kramer, E.A., W.L. Johnson, and C. Cline, *Effects of neutron-irradiation on a superconducting metallic glass*. Applied Physics Letters, **1979**. 35(10): p. 815-818.
161. Vaillant, M.L., et al., *Changes in the mechanical properties of a $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass due to heat treatments below 540 °C*. Scripta Materialia, **2002**. 47(1): p. 19-23.
162. Li, P., et al., *Influence of annealing on the elastic properties and microstructure of $Cu_{58.1}Zr_{35.9}Al_6$ bulk metallic glass*. Materials Science and Engineering A, **2010**. 527: p. 3416–3419.
163. Yavari, A.R., *Absence of thermal embrittlement in some Fe-B and Fe-Si-B glassy alloys*. Materials Science and Engineering, **1988**. 98: p. 491-493.
164. Kumar, G., et al., *Embrittlement of Zr-based bulk metallic glasses*. Acta Materialia, **2009**. 57(12): p. 3572-3583.
165. Fukami, T., et al., *Comparison of mechanical properties between as-quenched and annealed metallic glass $Pd_{44}Cu_{31}Ni_8P_{17}$* . Prizm 6: Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Pts 1-3, **2007**. 561-565: p. 1303-1306.
166. Tam, C.Y. and C.H. Shek, *Abrasive wear of $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ bulk metallic glass*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2004**. 384(1-2): p. 138-142.
167. Murali, P. and U. Ramamurty, *Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub- T_g annealing*. Acta Materialia, **2005**. 53(5): p. 1467-1478.
168. Tam, R.C.Y. and C.H. Shek, *Relaxation and crystallization of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloys*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2004**. 364(1-2): p. 198-201.
169. Inoue, A., T. Zhang, and Y.H. Kim, *Synthesis of high strength bulk amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloys with a nanoscale secondary phase*. Materials Transactions Jim, **1997**. 38(9): p. 749-755.
170. Yokoyama, Y., et al., *Evolution of mechanical properties of cast $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ glassy alloys by structural relaxation*. Materials Transactions, **2005**. 46(12): p. 2755-2761.
171. Tabor, D., *The hardness of metals*. Oxford University Press, London, U.K., **1951**.
172. Schuh, C.A. and T.G. Nieh, *A survey of instrumented indentation studies on metallic glasses*. Journal of Materials Research, **2004**. 19(1): p. 46-57.
173. Johnson, K.L., *The correlation of indentation experiments* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **1970**. 18(2): p. 115-126.
174. Van Steenberge, N., et al., *Dynamic softening and indentation size effect in a Zr-based bulk glass-forming alloy*. Scripta Materialia, **2007**. 56(7): p. 605-608.
175. Heggen, M., F. Spaepen, and M. Feuerbacher, *Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass*. Journal of Applied Physics, **2005**. 97(3): p. 033506.

176. Schuh, C.A., A.C. Lund, and T.G. Nieh, *New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling*. Acta Materialia, **2004**. 52(20): p. 5879-5891.
177. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, **1992**. 7(6): p. 1564-1583.
178. Kato, H., H. Igarashi, and A. Inoue, *Temperature dependence of the yield strain of a Zr-based metallic glass at the glassy state*. Journal of Alloys and Compounds, **2009**. 483(1-2): p. 150-153.
179. Conner, R.D., R.B. Dandliker, and W.L. Johnson, *Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites*. Acta Materialia, **1998**. 46(17): p. 6089-6102.
180. Conner, R.D., H. Choi-Yim, and W.L. Johnson, *Mechanical properties of $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ metallic glass matrix particulate composites*. Journal of Materials Research, **1999**. 14(8): p. 3292-3297.
181. Hays, C.C., C.P. Kim, and W.L. Johnson, *Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions*. Physical Review Letters, **2000**. 84(13): p. 2901-2904.
182. Doglione, R., S. Spriano, and L. Battezzati, *Static mechanical characterization of a bulk amorphous and nanocrystalline $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{11}Cu_{10}Be_{25}$ alloy*. Nanostructured Materials, **1997**. 8(4): p. 447-456.
183. Fan, C., et al., *Deformation behavior of Zr-based bulk nanocrystalline amorphous alloys*. Physical Review B, **2000**. 61(6): p. R3761-R3763.
184. Kato, H. and A. Inoue, *Synthesis and mechanical properties of bulk amorphous Zr-Al-Ni-Cu alloys containing ZrC particles*. Materials Transactions Jim, **1997**. 38(9): p. 793-800.
185. Kinaka, M., et al., *High specific strength Mg-based bulk metallic glass matrix composite highly ductilized by Ti dispersoid*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2008**. 494(1-2): p. 299-303.
186. Pan, D.G., et al., *Enhanced plasticity in Mg-based bulk metallic glass composite reinforced with ductile Nb particles*. Applied Physics Letters, **2006**. 89(26): p. 261904.
187. Durand, J.M., M. Vardavoulias, and M. Jeandin, *Role of reinforcing ceramic particles in the wear behavior of polymer-based model composites*. Wear, **1995**. 181: p. 833-839.
188. Lim, C.Y.H., et al., *Wear of magnesium composites reinforced with nano-size alumina particulates*. Wear, **2005**. 259(1-6): p. 620-625.
189. Slipenyuk, A., et al., *Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio*. Acta Materialia, **2006**. 54(1): p. 157-166.
190. Hassan, S.F. and M. Gupta, *Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement*. Journal of Alloys and Compounds, **2002**. 345(1-2): p. 246-251.
191. Hassan, S.F. and M. Gupta, *Development of high strength magnesium based composites using elemental nickel particulates as reinforcement*. Journal of Materials Science, **2002**. 37(12): p. 2467-2474.
192. Thakur, S.K. and M. Gupta, *Improving mechanical performance of Al by using Ti as reinforcement*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, **2007**. 38(3): p. 1010-1018.
193. Scudino, S., et al., *Production and mechanical properties of metallic glass-reinforced Al-based metal matrix composites*. Journal of Materials Science, **2008**. 43(13): p. 4518-4526.
194. Scudino, S., et al., *Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy*. Acta Materialia, **2009**. 57(6): p. 2029-2039.
195. *Properties and selection nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM Handbook - ASM International, **1992**. Volume 2.
196. Aljerf, M., et al., *Aluminum and magnesium metal matrix composite reinforced by three different metallic glasses*. To be submitted to Scripta Materialia, **2010**.

197. Hassan, S.F. and M. Gupta, *Development of a novel magnesium/nickel composite with improved mechanical properties*. Journal of Alloys and Compounds, **2002**. 335(1-2): p. L10-L15.
198. Xi, Y.L., et al., *Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties*. Scripta Materialia, **2006**. 54(1): p. 19-23.
199. Tang, H.G., et al., *The mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with 10 wt.% $W_{14}Al_{86}$ alloy particles*. Journal of Alloys and Compounds, **2007**. 437(1-2): p. 285-288.
200. Deng, K.K., et al., *Effect of submicron size SiC particulates on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium matrix composites*. Journal of Alloys and Compounds, **2010**. 504(2): p. 542-547.
201. Zheng, M.Y., K. Wu, and C.K. Yao, *Effect of interfacial reaction on mechanical behavior of SiC_w/AZ91 magnesium matrix composites*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2001**. 318(1-2): p. 50-56.
202. Ho, K.F., M. Gupta, and T.S. Srivatsan, *The mechanical behavior of magnesium alloy AZ91 reinforced with fine copper particulates*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2004**. 369(1-2): p. 302-308.
203. Trojanova, Z., et al., *Mechanical and fracture properties of an AZ91 Magnesium alloy reinforced by Si and SiC particles*. Composites Science and Technology, **2009**. 69(13): p. 2256-2264.
204. Lee, M.H., et al., *Fabrication of Ni-Nb-Ta metallic glass reinforced Al-based alloy matrix composites by infiltration casting process*. Scripta Materialia, **2004**. 50(11): p. 1367-1371.
205. Tan, Z.H., et al., *The compressive properties of 2024Al matrix composites reinforced with high content SiC particles at various strain rates*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2008**. 489(1-2): p. 302-309.
206. Bauri, R. and M.K. Surappa, *Processing and compressive strength of Al-Li-SiCp composites fabricated by a compound billet technique*. Journal of Materials Processing Technology, **2009**. 209(4): p. 2077-2084.
207. Cai, J., et al., *Effect of strain rate on the compressive mechanical of aluminum alloy matrix composite filled with discontinuous carbon fibers properties*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2008**. 485(1-2): p. 681-689.
208. Kim, H.S., *On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2000**. 289(1-2): p. 30-33.
209. Voigt, W., *Über die Beziehung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten isotroper Körper*. Annalen der Physik (Wied. Ann.), **1889**. 38: p. 573-587.
210. Reuss, A., *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*. Journal of Applied Mathematics and Mechanics (ZAMM), **1929**. 9: p. 49-58.
211. Inoue, A., B.L. Shen, and C.T. Chang, *Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ system*. Acta Materialia, **2004**. 52(14): p. 4093-4099.
212. Meyers, M. and K. Chawla, *Mechanical behavior of materials (2nd edition)*. Cambridge University press, **2009**: p. 558-591.
213. Kudashov, D.V., et al., *Microstructure and room temperature hardening of ultra-fine-grained oxide-dispersion strengthened copper prepared by cryomilling*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **2004**. 387-89: p. 768-771.
214. Frost, H.J. and M.F. Ashby, *Deformation mechanism maps*. Pergamon Press, Oxford, **1982**.

Annexes

Annexe I : Conduction transitoire à une dimension

Le problème à résoudre est le suivant : Un bloc de matière semi-infini à une température initiale T_0 ($T(x,0) = T_0$) est en contact par un coté avec une source de chaleur à flux constant q (Figure A-1). Afin de résoudre ce problème, nous allons considérer que, au lieu d'un flux constant, le bloc est en contact avec un réservoir thermique à une température T_s . Dans ce cas, les conditions aux limites sont : $T(0,t) = T_s$, $T(\infty,t) = T_0$.

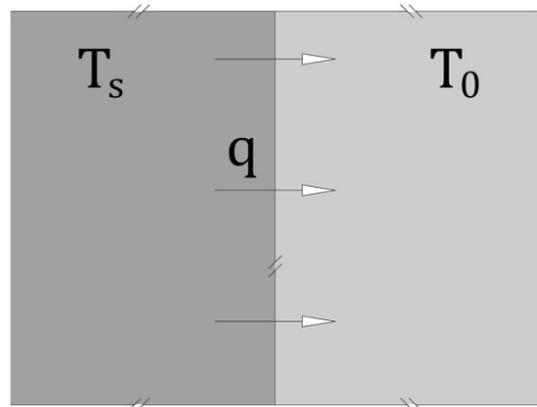


Figure A-1 : Schéma présentatif des considérations pour résoudre l'équation de conduction de chaleur

L'équation monodimensionnelle de conduction de la chaleur est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Équation A-1}$$

où $\alpha = k/\rho.C_p$ est la diffusivité thermique en $[m^2.sec^{-1}]$, k la conductivité thermique en $[W.m^{-1}.K^{-1}]$, ρ la masse volumique en $[kg.m^{-3}]$ et C_p la capacité thermique massique en $[J.kg^{-1}.K^{-1}]$. Admettons que la température n'est pas une fonction de x et de t indépendamment du rapport $x/\delta(t)$ où δ est la profondeur de pénétration de la chaleur. Autrement dit, le profil de température se déplace dans le matériau à une vitesse $v_{chaleur} = \dot{\delta}$. Ainsi, on définit la distance réduite :

$$\eta = \frac{x}{\delta(t)} \quad \text{Équation A-2}$$

et la température réduite :

$$\bar{T} = \frac{T - T_0}{T_s - T_0} \quad \text{Équation A-3}$$

Par la transformation $\bar{T}(x, t) = \bar{T}(\eta)$, l'équation de conduction de la chaleur devient :

$$\frac{x\dot{\delta} d\bar{T}}{\delta^2 d\eta} = -\alpha \frac{d^2\bar{T}}{\delta^2 d\eta^2} \quad \text{Équation A-4}$$

et en remplaçant x par la définition de η :

$$\delta\dot{\delta}\eta \frac{d\bar{T}}{d\eta} = -\alpha \frac{d^2\bar{T}}{d\eta^2} \quad \text{Équation A-5}$$

Pour supprimer la dépendance du temps, le produit $\delta\dot{\delta}$ est supposé constant. En première approximation, on pose $\delta\dot{\delta} = 2\alpha$. En intégrant on obtient donc :

$$\delta \cdot d\delta = 2\alpha \cdot dt \Rightarrow \delta(t) = \sqrt{4\alpha t}$$

En outre, posons $p = d\bar{T}/d\eta$. L'équation A-5 devient:

$$-2\eta p = \frac{dp}{dt} \Rightarrow \frac{dp}{p} = -2\eta \cdot dt \Rightarrow p = C_1 e^{-\eta^2}$$

et la solution de l'équation A-5 est :

$$\bar{T} = C_2 + C_1 \int_0^\eta e^{-u} du$$

Les conditions aux limites ($x=0$) imposent $C_2 = 1$, et pour ($x \rightarrow \infty$) nous avons :

$$0 = 1 + C_1 \int_0^\infty e^{-u^2} du = 1 - C_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Rightarrow C_1 = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

Ainsi, la solution finale est :

$$\frac{T - T_0}{T_s - T_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-u^2} du = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}}\right) \quad \text{Équation A-6}$$

où $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ est la fonction d'erreur complémentaire.

Passons maintenant au problème de l'intérêt. Si $T(x,t)$ est une solution de l'équation de conduction de la chaleur, alors, toute dérivée partielle de $T(x,t)$ est aussi une solution. On a en particulier le flux de chaleur :

$$q(x, t) = -k \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \quad \text{Équation A-7}$$

avec les conditions initiales et aux limites : $q(x,0) = 0$, $q(0,t) = q_s$, $q(\infty,t) = 0$.

De la même façon, la solution de l'équation de conduction de la chaleur est :

$$q(x, t) = q_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}}\right) \quad \text{Équation A-8}$$

En intégrant l'équation A-7, on obtient l'équation de la température :

$$T(x, t) = T_0 + \frac{q_s}{k} \left(\sqrt{\frac{4\alpha t}{\pi}} e^{-x^2/4\alpha t} - x \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}} \right) \right)$$

Équation A-9

Annexe II : Résistance spécifique et réduction de masse

L'idée d'introduire de nouveaux matériaux de structure, à la fois plus légers et plus résistants que ceux utilisés dans les domaines industriels nécessite l'estimer de la résistance spécifique des composites développés.

Dans une structure, si nous remplaçons une pièce A par une pièce B, qu'on soumet la même force appliquée F, comme le montre la figure A-2, on peut écrire :

$$\sigma_A S_A = \sigma_B S_B \quad \text{Équation A-10}$$

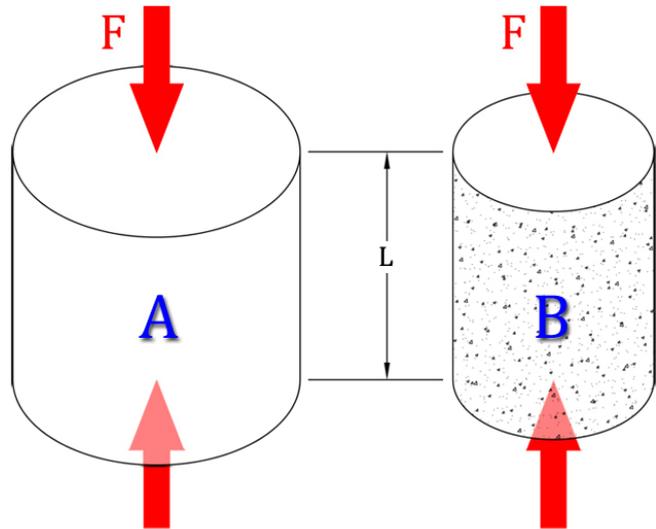


Figure A-2 : Schématisation de l'essai mécanique utilisé afin de calculer la résistance spécifique

où σ est la contrainte et S la section de l'éprouvette.

Par ailleurs, la réduction de masse due au remplacement de matière est donnée par :

$$\begin{aligned} (M_A - M_B)/M_A &= 1 - M_B/M_A \\ &= 1 - \frac{\rho_B S_B L_B}{\rho_A S_A L_A} \end{aligned} \quad \text{Équation A-11}$$

où ρ est la masse volumique et L la longueur de l'éprouvette.

Donc, pour la même longueur L (Figure A-2), et en utilisant l'équation A-10 pour une section S_B correspondant aux limites élastiques $\sigma_{y,A}$ et $\sigma_{y,B}$, l'équation A-11 devient :

$$(M_A - M_B)/M_A = 1 - \frac{\rho_B \sigma_{y,A}}{\rho_A \sigma_{y,B}} = 1 - \frac{\chi_A}{\chi_B} \quad \text{Équation A-12}$$

où $\chi = \sigma_y/\rho$ est la résistance spécifique de la matière.

Le tableau suivant montre, pour les trois composites fabriqués dans le cadre de cette étude, la résistance spécifique et la réduction de masse due au renforcement par les particules de verres métalliques :

Matériau	A ou B	Limite élastique [MPa]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Résistance spécifique [Nm.kg ⁻¹]	Réduction de masse [%]
Mg-AZ91	A	155	1810	85640	33.07
{Mg Zr-a}	B	325	2540	127950	
Al-520.0	A	190	2560	74220	58.28
{Al Cu-a}	B	580	3260	177910	
Al6061-T6	A	240	2700	88890	45.75
{Al FeCo-a}	B	550	3357	163840	

Tableau A-1 : Résistance spécifique et réduction de masse calculées pour les trois composites traités dans cette étude

D'après les valeurs du tableau A-1, une réduction de masse très importante est obtenue par le renforcement de la matrice métallique par le verre métallique. Cette réduction est due à l'augmentation appréciable de la résistance spécifique. Le meilleur résultat est obtenu avec la matrice d'aluminium Al-520.0 renforcée de particules amorphes de Cu₅₄Zr₃₆Ti₁₀.

Annexe III : évaluation des impacts

Nous allons comparer le prix estimé des matières premières d'un composite avec celui de l'alliage commercial de la matrice. Prenons, à titre d'exemple, le composite dont la matrice d'aluminium Al-520.0 est renforcée avec 15 %vol. de particules amorphes de Cu₅₄Zr₃₆Ti₁₀.

Pour un composite constitué de deux phases A et B, dont les fractions volumiques sont Z_A et Z_B respectivement, la densité de chaque phase peut être formulée par :

$$\frac{1}{\rho_{\text{phase}}} = \sum_i \frac{w_i}{\rho_i} \quad \text{Équation A-13}$$

où w_i et ρ_i sont la fraction massique et la masse volumique de l'élément i.

La densité du composite est :

$$\rho = \rho_A \cdot Z_A + \rho_B \cdot Z_B \quad \text{Équation A-14}$$

Donc, le volume d'une tonne de ce composite (M = 1000 kg) est :

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{M}{\rho_A \cdot Z_A + \rho_B \cdot Z_B} \quad \text{Équation A-15}$$

Ensuite, le volume de chaque phase A et B est :

$$V_A = Z_A \cdot V \quad ; \quad V_B = Z_B \cdot V \quad \text{Équation A-16}$$

et la masse de chaque phase A et B est :

$$M_A = V_A \cdot \rho_A \quad ; \quad M_B = V_B \cdot \rho_B \quad \text{Équation A-17}$$

Le prix du composite peut être écrit en fonction des prix de chaque phase $C_{A,B}$ avec :

$$C_{\text{Composite}} = \frac{M_A}{M} \cdot C_A + \frac{M_B}{M} \cdot C_B \quad \text{Équation A-18}$$

Maintenant, le prix de chaque phase est calculé avec :

$$C_{\text{Phase}} = \sum_i w_i \cdot C_i \quad \text{Équation A-19}$$

où C_i le prix d'une tonne de l'élément i .

Finalement, le remplacement de ces grandeurs dans l'équation A-18 donne une expression du prix d'une tonne de composite :

$$C_{\text{tonne}} = \frac{1}{\frac{Z_A}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} + \frac{Z_B}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}}} \left(\frac{Z_A}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \cdot \sum_i w_i \cdot C_i + \frac{Z_B}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}} \cdot \sum_j w_j \cdot C_j \right) \quad \text{Équation A-20}$$

En utilisant l'équation A-20, nous estimons le prix des matières premières d'une tonne du composite {Al|Cu-a} à 1195 € (le prix estimé d'une tonne de l'alliage Al-520.0 est de 1180 €, et 1720 € pour une tonne de $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{10}$).

Maintenant, basé sur les statistiques de CSM Worldwide (<http://csmauto.fr/>), la production mondiale de véhicules légers en 2009 était de 72.3 millions véhicules contenant 8.17 millions de tonnes d'aluminium. Avec un poids moyen d'environ 1440 kg par véhicule, nous estimons la teneur en aluminium par véhicule de l'ordre de 113 kg.

Pour l'union européenne, DUCKER Worldwide (<http://www.duckereurope.com/>) donne plus de détails sur la teneur en aluminium d'un véhicule représentés dans le tableau suivant :

Segment	Teneur en aluminium [kg]
Moteurs	42.81
Kit de transmission	15.69
Châssis, suspension et direction	11.57
Roue	20.21
Échangeurs de chaleur	12.29
Freins	5.14
Fermetures	5.15
Corps & Poutres	2.88
Écrans thermiques	1.50
Poutre de pare-chocs	2.72
Tous les autres composants	3.92
Total	123.89

Tableau A-2 : Liste des segments de véhicules légers avec ses teneurs en aluminium

En Europe donc, la teneur moyenne d'un véhicule en aluminium est de l'ordre de $123.89/1440 = 8,6\%$.

Prenons l'exemple du remplacement de l'alliage Al-520.0 (1180 €/tonne) par le composite {Al|Cu-a} (1195 €/tonne), la réduction relative du poids de 41.72% (Tableau A-1, Page 168) nous permettra d'évaluer les impacts de chaque 1% de substitution sur le kilométrage par litre, la consommation de carburant liquide et l'émission CO₂.

DUCKER Worldwide donne les faits suivants:

- La réduction de 10% de la masse totale du véhicule diminue la consommation de carburant de 9%.
- Pendant la durée de vie du véhicule, le remplacement de 2 kg d'acier par 1 kg d'aluminium implique une économie de 20 kilogrammes de CO₂.

La masse volumique du composite {Al|Cu-a} (3260 kg.m⁻³) est 1.27 fois celle de la matrice Al-520.0 (2560 kg.m⁻³). Par conséquent, pour 1% de substitution, la réduction du poids du véhicule est $(0.44/1.27) \times (0.01 \times 123.89) \approx 0.43$ kg. C'est $(0.54/1440) \approx 0.03\%$ de réduction de la masse totale, et 0.027% d'économie de carburant.

La consommation moyenne de carburant pendant la durée de vie d'un véhicule est estimée à 20000 litres, correspondant en Europe à 20000 €. L'économie de 0,57 kg (1 - 0.43 kg) de composite est de 6 €, ou quelque 10000 € par tonne de composite. Cela laisse une grande marge pour les traitements d'élaboration sophistiqués de composite.

Sachant que la consommation mondiale de carburants liquides en 2008 était de 85 millions de barils par jour (source: Energy Information Administration - EIA), supposons que 40 millions de barils sont concernés, alors une économie de 0.027% correspondrait à plus de 10000 barils par jour, ou environ 3.6 millions de barils par an. Cela correspond à l'impact de 1% de substitution. Une substitution un peu plus optimiste de 10% permettrait de réaliser des économies de 36 millions de barils par an de carburant, soit 2 milliards d'euros par an.

Par ailleurs, selon DUCKER Worldwide, comme mentionné ci-dessus, 1% de substitution par le composite amène à une réduction de 0.43 kg du poids du véhicule ; cela conduit à 8,6 kg de réduction des émissions de CO₂ par véhicule sur sa durée de vie. Avec plus de 72 millions de nouveaux véhicules par an, plus de 500 millions de tonnes d'émissions de CO₂ seraient réduites. Une substitution plus optimiste de 10% se traduirait par 5 milliards de tonnes de CO₂ émis en moins par an.

Résumé

Ce travail de thèse considère les modes de déformations des verres métalliques produits sous différentes formes (verres massifs, rubans et particules). La déformation hétérogène dans des échantillons massifs de verres métalliques à base de zirconium est étudiée par microscopie électronique à balayage. Le dégagement rapide de l'énergie élastique stockée sous forme de chaleur lors de la déformation est responsable de la fusion locale observée dans les bandes de cisaillement. Le calcul du profil de température autour d'une bande par un modèle analytique est cohérent avec les observations morphologiques et les rapports d'apparition de nano-cristaux dans la zone déformée.

La mise en forme par recuit des rubans de verres métalliques a été étudiée. L'étude aboutit à la mise en forme sans fragilisation des rubans appartenant à différentes compositions de systèmes d'alliages dit métal-métal et métal-métalloïde. Un processus de traitement thermique est suggéré pour assurer la redistribution des contraintes imposées avant l'intervention de la fragilité thermique. Un brevet industriel basé sur ces résultats a été conjointement déposé avec un grand fabricant de montres mécaniques.

De nouveaux matériaux composites d'alliages légers commerciaux à base de Mg et d'Al renforcés par des dispersions de particules de verres métalliques ont été réalisés sans porosité. Une amélioration très nette des propriétés mécaniques est obtenue.

Mots clefs : Verres métalliques, fusion des bandes de cisaillement, serration, mise en forme, ductilité, fragilisation thermique, composites, durcissement.

.....

Abstract

This thesis features the two modes of deformation of metallic glasses produced under different forms (bulk, ribbons and particles). Inhomogeneous deformation in bulk samples is studied by scanning electron microscopy. Heat generated by elastic energy release during deformation is responsible for the melting observed in shear bands, and calculations using an analytical model of the temperature profile around a band are consistent with morphological observations and reports of appearance of nano-crystals in or next to deformed areas.

Shaping by annealing glassy ribbons was carried out. The study presents successful shaping without embrittlement of ribbons of different metal-metal and metal-metalloid compositions of glassy systems. A heat treatment process is suggested for redistribution of applied stresses before the intervention of thermal embrittlement.

A joint patent for exploiting the findings has been filed with a major producer of mechanical watches.

Development of new strong and light composite materials by dispersing glassy particles in aluminum and magnesium based matrices is presented and significant improvement in mechanical properties is obtained.

Keywords : Metallic glass, amorphous, shear band melting, serration, Shaping, ductility, thermal embrittlement, composites, hardening.