



Elaboration par co-déformation de matériaux stratifiés alliage léger / verre métallique

Jennifer Ragani

► To cite this version:

Jennifer Ragani. Elaboration par co-déformation de matériaux stratifiés alliage léger / verre métallique. Matériaux. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI017 . tel-00604463

HAL Id: tel-00604463

<https://theses.hal.science/tel-00604463>

Submitted on 29 Jun 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

Jennifer RAGANI

Thèse dirigée par **Jean-Jacques BLANDIN**
et codirigée par **Sébastien GRAVIER**

préparée au sein du laboratoire **Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**

dans l'école doctorale **Ingénierie-Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés, Production**

Élaboration par co-déformation de matériaux stratifiés alliage léger/verre métallique

Thèse soutenue publiquement le **24 février 2011**,
devant le jury composé de :

Mme.Muriel Véron

Professeur Grenoble INP, SIMaP, Grenoble, Présidente

M.Yannick Champion

Directeur de Recherche CNRS, ICMPE, Paris, Rapporteur

M.Jean-Marc Pelletier

Professeur INSA de Lyon, MATEIS, Lyon, Rapporteur

M.Benoît Moevus

TitaCreuset, Gaillard, Examinateur

M.Jean-Jacques Blandin

Directeur de Recherche CNRS, SIMaP, Grenoble, Directeur de thèse

M.Sébastien Gravier

Maître de conférence UJF, SIMaP, Grenoble, Co-Directeur de thèse



Les mercis

Ma thèse aura été riche en rencontres, aussi vient le moment de remercier toutes les personnes que j'ai côtoyé et avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler, qui ont d'une manière générale rendu ces 3 dernières années (et quelques) mémorables.

Un grand merci au duo de mes 2 "co-boss", Jean-Jacques et Sébastien, pour leur investissement et leurs encouragements. Leur méthode d'encadrement *Bouledog*® est maintenant brevetée : souvent on rit, parfois on pleure mais le résultat est là. Merci également à Michel Suéry qui a suivi ma thèse à ses débuts.

Merci à Jean-Louis Soubeyroux, sponsor officiel de la production des verres métalliques pour ma thèse. Je garde un bon souvenir de cette conf' en Argentine au cours de laquelle on a bien plaisanté. Merci à Stéphane Coindeau, Frédéric Charlot, Hervé Roussel et Antoine Volland pour toutes ces discussions intéressantes et leur large contribution à ce travail de thèse.

Merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse et en particulier aux rapporteurs pour leur travail indispensable.

Merci à Augustine Alessio pour sa disponibilité, sa gentillesse et son implication auprès des doctorants.

Cela a été une vraie chance de faire ma thèse au GPM2. On ne peut pas imaginer mieux comme environnement de travail grâce à la bonne humeur qui y règne et à la gentillesse de chacun. Et ce, malgré une certaine tendance (parfois un peu rude) à la taquinerie ! La disponibilité des permanents et l'entraide entre les doctorants sont telles qu'on ne peut que réussir sa thèse.

Je me souviendrai de Didier venant manger des gâteaux en cachette dans notre bureau et sans qui je n'aurais sans doute pas fait une thèse dans ce labo, Émilie la spécialiste des patates (entre autres) et ses tracas d'appartement, Georges dépité face à chaque tentative de frittage d'une nouvelle buse, Christophe toujours partant pour slacker, grimper... et qui a voulu nous achever aux arêtes du Gerbier ! Luc qui a toujours le petit programme Image J qui va bien sous la main, Rémy en compétition avec Antoine pour sortir les jeux de mots les plus recherchés (pas forcément les plus drôles), Edgar en pleine prise de tête dans la reconstruction de mes figures de pôle (en passant je me demande pourquoi personne ne lui a encore interdit de faire le café), Charles toujours là à la rescousse pour venir résoudre mes problèmes de machine d'essai en tous genres. Franck désespéré de devoir encore réparer la scie à fil (que je n'ai jamais cassé) et qui flippe à chaque fois que j'utilise le tour (ok j'ai cassé une fois un outil), Claire et Claude toujours là pour prendre des nouvelles et trouver des solutions à mes problèmes !

En 3 ans (et des poussières) on voit défiler plusieurs vagues de thésards qui souvent deviennent

des amis et à qui je dois beaucoup.

Les "anciens" avec Alex, Juliette, Julien, Jean-Phi, Rémi Boiss', Charles B et Sylvain.

Ma dream team préférée dans l'organisation de l'événementiel Simapien et/ou IMEPien : Gregus et Micke. Une mention spéciale pour Greg mon cher co-bureau, pour avoir été le premier à m'emmener en ski de rando, pour les footings, pour toutes ces discussions où on refaisait le monde (surtout celui des thésards!). La seule personne qui puisse sortir des phrases aussi mythiques que "Ce n'est pas courir, c'est défier l'espace-temps" ou " Paix, prospérité, fécondité" ou encore "Sois magnifique et n'oublie pas : la France te regarde".

La nouvelle vague avec Bastien, "the Blacksmith" qui ne va pas se couper les cheveux mais "va faire sa maintenance capillaire", Mathilde pour tous ses bons cookies (je me souviendrai également du fameux gâteau à la betterave) et pour les acquisitions RX de dernières minutes, Audrey ma partenaire de choc d'escalade.

Et puis bien sûr un grand merci aux "irréductibles de la salle bleue", toujours présent pour venir boire un coup : Pierro grâce à qui je peux maintenant faire des RAIDs sans boiter pendant les 3 semaines suivantes (ou presque...) et qui trouve le temps de résoudre mes problèmes sur gnuplot même en étant au Japon, Tonio (" pimpim " pour les intimes) toujours serviable et sur qui on peut compter. Une interrogation demeure : comment peut-on être une brutasse en VTT, courir dans la montagne comme un chamois et faire des figurines ??;-) Laulau toujours là pour me déboguer mes programmes Matlab, résoudre une équation et apporter un point de vue intéressant et enrichissant quelle que soit la discussion.

"Et les Chinois!" (dixit Omar et Fred) qui emmènent du pâté pour mettre dans les crêpes et des merguez pour faire une raclette. Parmi eux, Qiu qui a appris le français à une vitesse impressionnante mais qui prononçait quand même " champignon " au lieu de " échantillon " et qui pense qu'en criant à ses skis " stop! stop! " il va pouvoir s'arrêter.

Et pour pouvoir garder le sourire, il m'a fallu le réconfort de mon dou' qui a dû braver un bon nombre de fois les tempêtes de découragements et parfois de pleurs. Pour sa patience et pour avoir su me remonter le moral en toutes circonstances, un grand merci de tout mon cœur.

À mes parents, qui me soutiennent depuis toutes ces années et sans qui je ne serais probablement pas arrivée jusque là ou alors avec beaucoup plus de difficultés.

Merci aux parents de Rémi pour leur attention. Un grand merci à Élisabeth pour avoir eu la gentillesse de relire tout mon manuscrit pour y dénicher toutes les fautes d'orthographe.

Merci à tous mes amis d'avoir été présents, pour leur réconfort, leur encouragement ou simplement pour m'avoir permis de me changer les idées.

Table des matières

Introduction

vii

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1	Les verres métalliques	1
I.1.1	Présentation générale	1
I.1.2	Comportement mécanique	8
I.1.3	Mise en forme des verres métalliques	20
I.2	Les alliages de magnésium	27
I.2.1	Généralités	27
I.2.2	Comportement mécanique à froid	28
I.2.3	Comportement mécanique à chaud	31
I.3	Assemblage de multi-matériaux	37
I.3.1	Métaux-métaux	37
I.3.2	Verre métallique-verre métallique	43
I.3.3	Verre métallique-métal	46
I.4	Bilan du chapitre I sur l'étude bibliographique	49

Chapitre II

Étude des matériaux

II.1	Choix des matériaux	51
II.2	Étude du verre métallique	53
II.2.1	Caractérisation structurale	53
II.2.2	Stabilité thermique	56
II.2.3	Propriétés mécaniques du verre D''	61
II.3	Étude de l'alliage de magnésium	71
II.3.1	Matériau initial	71
II.3.2	Propriétés mécaniques	74

II.3.3	Caractérisation après déformation	82
II.4	Bilan du chapitre II sur l'étude sur des matériaux	88

Chapitre III

Élaboration des stratifiés

III.1	Choix des paramètres du co-pressage	91
III.1.1	Comparaison des rhéologies	91
III.1.2	Comparaison de nos paramètres avec du soudage-diffusion	93
III.1.3	Bilan des paramètres de co-pressage	94
III.2	Mise en forme des stratifiés	95
III.2.1	Déformations expérimentales au sein des stratifiés	95
III.2.2	Analyse des contraintes de co-pressage	103
III.3	Caractérisation des stratifiés après élaboration	107
III.3.1	Caractérisation structurale des matériaux	107
III.3.2	Qualité des interfaces	112
III.3.3	Élaboration de stratifiés sous vide	126
III.3.4	Bilan de la caractérisation des stratifiés	128
III.4	Analyse quantitative aux interfaces	130
III.5	Bilan du chapitre III sur l'élaboration des stratifiés	135

Chapitre IV

Tenue mécanique des interfaces

IV.1	Analyse qualitative et contraintes résiduelles	137
IV.1.1	Tenue qualitative des interfaces	137
IV.1.2	Contraintes résiduelles	138
IV.1.3	Calcul des contraintes résiduelles dans un bi-couche	139
IV.1.4	Calcul des contraintes résiduelles pour un tri-couche	142
IV.2	Résistance mécanique des interfaces	143
IV.2.1	Principe de l'essai de bi-cisaillement	144
IV.2.2	Reproductibilité des essais	146
IV.3	Résultats	147
IV.3.1	Stratifiés élaborés sous air	147
IV.3.2	Stratifiés élaborés sous vide	149
IV.3.3	Étude en température sous argon	151
IV.3.4	Discussion-Bilan des résultats	153
IV.4	Bilan du chapitre IV sur l'étude sur la tenue mécanique des interfaces	156

Annexes

Annexe A Méthodes expérimentales

A.1	Élaboration des verres métalliques	166
A.2	Outils de caractérisation	167
A.2.1	Diffraction des rayons X	167
A.2.2	Calorimétrie différentielle à balayage	167
A.2.3	Observations au microscope optique	168
A.2.4	Microscope Électronique à Balayage	169
A.2.5	Mesures de dureté	169
A.2.6	Essais de compression à froid	169
A.3	Élaboration par co-pressage	170

Annexe B Résolution Numérique**173****Annexe C Mesure d'énergie d'adhésion par flexion 4 points**

C.1	Principe du délaminage par flexion 4 points	176
C.2	Résultats des essais de délaminage	180

Bibliographie**185**

Introduction

Contexte général et objectif de l'étude

La distinction entre un solide amorphe et un solide cristallin se fait généralement par la notion d'ordre atomique qui peut exister au sein de ces deux arrangements distincts de la matière. Dans un solide cristallin, les atomes s'ordonnent de manière périodique dans les trois directions de l'espace sur de longues distances. En revanche dans un solide amorphe les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance. Les métaux purs ainsi que les alliages métalliques sont généralement obtenus à l'état cristallin suite à leur élaboration. C'est pourquoi lorsqu'en 1960 Duwez et Klement obtinrent le premier alliage métallique amorphe, ou « verre métallique », cette découverte suscita aussitôt un vif intérêt [Klement *et al.*, 1960]. Les verres métalliques élaborés par la suite se sont faits par trempe sur roue afin d'atteindre des vitesses de refroidissement suffisamment élevées. Cette technique d'*hypertrempe* permettait alors de produire des verres métalliques uniquement sous forme de rubans. L'émergence de nouvelles compositions a conduit à un abaissement des vitesses de refroidissement critiques, produisant ainsi des verres métalliques sous forme massive. Les verres métalliques massifs ont alors permis de plus amples recherches sur leurs propriétés mécaniques et notamment sur leur comportement à chaud.

Les propriétés des alliages métalliques cristallins sont liées à la présence de défauts dans le matériau, les caractéristiques uniques des verres métalliques découlent quant à elles de l'absence de structure cristalline. La structure amorphe de ces matériaux va influencer sur les propriétés mécaniques de manière remarquable : une haute limite d'élasticité associée à une déformation élastique importante, une grande dureté ainsi qu'une relativement bonne ténacité. En contrepartie, la plupart des verres métalliques ne présente pas de déformation plastique conduisant alors à une rupture macroscopique fragile. La compréhension des mécanismes de la déformation revêt certes un intérêt scientifique mais l'absence de plasticité est bien souvent un frein à leur développement en tant que matériaux de structure.

Les verres métalliques présentent également, comme tous les matériaux vitreux, un phénomène de transition vitreuse et un domaine de liquide surfondu qui leur confèrent une grande aptitude à la déformation à chaud. Leur remarquable capacité de déformation est souvent comparée à celle obtenue par les souffleurs de verre lors de la mise en forme des verres de silice.

Dans l'optique d'élargir le champ d'application des verres métalliques, l'élaboration de multi-matériaux alliant un verre métallique à un alliage traditionnel s'avère très prometteuse. L'idée consiste à utiliser les verres métalliques comme renfort, de la même façon que sont exploitées les céramiques dans les composites à matrices métalliques, ceux-ci présentant entre autre l'avantage d'être plus résilients que les céramiques. La combinaison d'un verre métallique avec un alliage

léger permettrait notamment de tirer parti de la résistance mécanique élevée du verre métallique et de la ductilité de l'alliage léger en condition d'utilisation à température ambiante. La mise en forme à chaud conjointe de ces deux matériaux est possible grâce à la grande capacité de déformation des verres métalliques dans leur domaine de transition vitreuse. Des barreaux composés d'une fibre en verre métallique et d'un alliage léger ont été élaborés au laboratoire SIMaP par co-extrusion. Ces essais ont démontré la possibilité d'assembler ces deux types de matériaux par un procédé de co-déformation à chaud. Compte tenu de l'aspect novateur que représentent ces nouveaux multi-matériaux, un brevet a été déposé (brevet US, n°60/890/635/2007). Les résultats préliminaires très encourageants obtenus par co-extrusion ont motivé cette étude dans la réalisation de multi-matériaux, mais par un procédé de co-déformation autre : le co-pressage, le but étant de maîtriser l'élaboration par un procédé *a priori* moins complexe et d'en identifier les paramètres prépondérants. Nous avons également choisi de ne pas travailler sous vide dans l'optique de garder le procédé d'assemblage le plus simple possible.

L'objectif de ce travail de thèse vise la réalisation de stratifiés combinant un verre métallique base-Zirconium avec un alliage de magnésium par co-pressage à chaud, ainsi que la compréhension des mécanismes d'adhésion entre ces deux matériaux.

Plan du manuscrit

Cette thèse se structure en quatre chapitres :

- Le **chapitre I est une étude bibliographique** sur les matériaux employés pour réaliser ce travail : un verre métallique et un alliage de magnésium. Après une présentation générale de ces deux matériaux, les connaissances essentielles au contexte de l'étude seront données. Les méthodes d'assemblage de multi-matériaux les plus pertinentes trouvées dans la littérature seront mentionnées.
- L'élaboration de multi-matériaux suppose de connaître les propriétés mécaniques du verre métallique et de l'alliage de magnésium sélectionnés et principalement dans notre cas leur comportement à chaud. Les résultats de **l'étude des matériaux** seront exposés dans le **chapitre II**.
- Le **chapitre III** sera consacré à **l'élaboration des stratifiés**. Le choix des paramètres de co-pressage sera explicité dans un premier temps, avant de mettre en évidence les éléments déterminants du procédé de co-pressage à chaud. La caractérisation des matériaux après

mise en forme sera effectuée ainsi qu’une analyse fine des interfaces.

- Enfin, il semble important de pouvoir quantifier l’adhésion entre le verre métallique et l’alliage léger des stratifiés qui auront été élaborés précédemment. Pour ce faire, des essais mécaniques spécifiques à nos échantillons ont été mis en œuvre. La **tenue mécanique des interfaces** sera l’objet du **chapitre IV**.

Les **méthodes expérimentales** qui nous ont permis d’étudier les matériaux initiaux, l’élaboration des stratifiés par co-pressage et la caractérisation des stratifiés sont présentées en annexe.

Un chapitre **conclusions** regroupe les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et des **perspectives** sont proposées.

Chapitre I

Étude bibliographique

Cette partie bibliographique fait le point dans un premier temps sur l'état des connaissances actuelles des verres métalliques en se concentrant principalement sur les notions nécessaires à la suite de ce travail. Après une description générale ainsi qu'un bref historique de leur élaboration, les propriétés mécaniques des verres métalliques seront plus largement détaillées avec leurs modes de déformation et leurs mécanismes de déformation. Une dernière section se consacre à la mise en forme, donne quelques domaines d'applications possibles et permettra d'aborder l'aspect stabilité thermique des verres métalliques. Les alliages de magnésium seront abordés par la suite, en donnant leurs propriétés physiques et mécaniques essentielles pour cette étude.

On évoquera pour finir les méthodes possibles permettant d'assembler des métaux et des verres métalliques entre eux, en se concentrant sur les méthodes relativement proches du procédé employé dans ce travail. Quelques études récentes existent également sur la capacité à assembler un verre métallique avec un métal dont les principaux résultats seront repris.

I.1 Les verres métalliques

I.1.1 Présentation générale

Les alliages métalliques sont en général dans un état cristallin à la suite de leur élaboration. Néanmoins, grâce à une vitesse de refroidissement suffisamment rapide, il est possible d'empêcher cette cristallisation en limitant l'organisation des atomes et d'obtenir ainsi des alliages métalliques amorphes, les verres métalliques. L'état amorphe se caractérise par un ordre à courte distance entre les atomes, c'est-à-dire sur quelques distances interatomiques, pour lequel la présence des atomes les uns à côté des autres est souvent dictée par leur affinité chimique.

I.1.1.1 Structure des verres métalliques

Représentation à l'échelle atomique : La formation d'un verre métallique revient en quelque sorte à "figer" un liquide. On peut donc imaginer sa structure comme étant "à l'image" de celle dans son état liquide. En 1960, les modélisations et mesures par diffraction de rayons X et de neutrons de Bernal et al., ont montré que dans un liquide monoatomique les atomes ont tendance à s'organiser de manière structurée, cet effet étant d'autant plus prononcé à mesure que le liquide se rapproche du liquidus [Bernal and Mason, 1960]. En 1964, Frank proposa l'idée que l'existence d'une barrière énergétique à franchir pour amorcer la germination dans les liquides en surfusion provenait du fait que les atomes s'organisaient en *clusters* de type icosaédrique (symétrie 5) [Frank, 1952]. Il est communément admis dans la communauté scientifique que ce type de structure existe dans les liquides, notamment grâce aux diverses simulations numériques réalisées sur le sujet, bien qu'il soit extrêmement difficile de la mettre en évidence expérimenta-

lement. L'organisation atomique dans les verres métalliques reste encore mal connue malgré de nombreuses recherches sur ce sujet. En 2008, Cheng et al. ont simulé dans un alliage de CuZr que la proportion de *clusters* de type icosaédrique augmentait considérablement durant le refroidissement entre la température du liquidus et celle de transition vitreuse [Cheng *et al.*, 2008]. Il apparaît de plus que les atomes les moins mobiles soient ceux se trouvant dans les icosaèdres, démontrant ainsi que les alliages ayant tendance à former ce type de structure auront une meilleure capacité d'amorphisation. En 2006, les simulations de dynamique moléculaire de Sheng et al. sur des composés de NiP comparés à des mesures expérimentales (Diffraction RX et *EXAFS* : *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) ont montré, comme on pouvait s'y attendre, que le liquide est d'autant plus structuré avec le refroidissement mais aussi qu'il existait différents types de *clusters* dont la formation dépend fortement de la nature chimique des atomes [Sheng *et al.*, 2006].

Volume libre : L'absence d'ordre à longue distance dans les verres métalliques induit un excès de volume, appelé « volume libre » à l'issue de son élaboration. Ce volume libre, noté x se définit comme le rapport entre le volume en excès du verre et le volume qu'il aurait à l'état compact noté V^* (équation I.1), V^* étant très difficile à mesurer puisque ce volume correspondrait à un verre totalement relaxé.

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

Plus le refroidissement du verre métallique sera rapide lors de son élaboration et plus le volume libre résiduel sera grand.

I.1.1.2 Obtention d'un verre métallique

Lors du refroidissement d'un métal en fusion, sa solidification peut être suivie en mesurant l'évolution d'une grandeur thermodynamique (ici l'enthalpie ou le volume spécifique) en fonction de la température (figure I.1). La formation d'un cristal va se traduire sur cette courbe par une diminution brutale de la valeur d'enthalpie (courbe en pointillés de la figure I.1) : les atomes se réarrangent pour former une structure cristalline afin de minimiser l'énergie libre du système et ainsi rester à l'équilibre thermodynamique. Il est possible d'empêcher les atomes de se réorganiser en augmentant suffisamment la vitesse de refroidissement. L'enthalpie va alors diminuer avec la température mais sans atteindre sa valeur minimale (courbe en trait plein de la figure I.1). Le métal est toujours liquide en dessous de sa température de solidification "théorique" et se trouve dans état dit de « liquide surfondu ». Le système n'est plus à l'équilibre thermodynamique mais dans un état métastable.

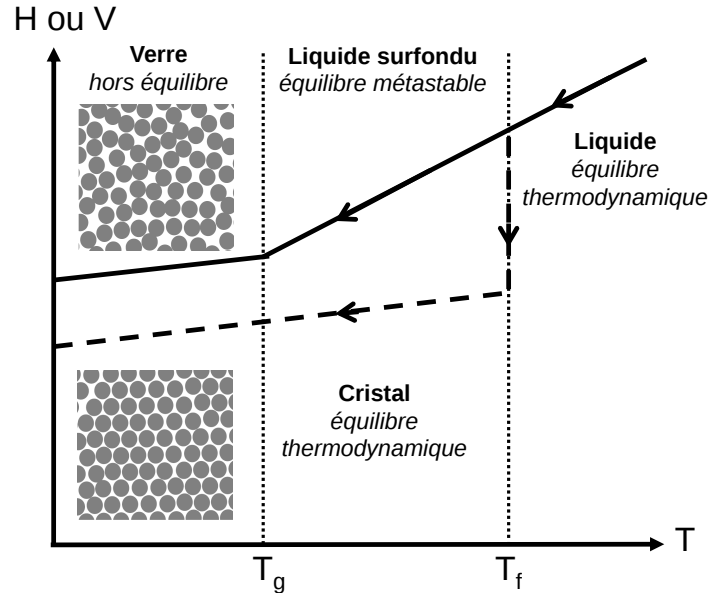


Figure I.1 – Variation de l'enthalpie (H), ou du volume (V), en fonction de la température lors du refroidissement d'un métal pur. T_g représente la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion.

La température continuant de diminuer, la viscosité va quant à elle augmenter. À partir d'une certaine température critique, les atomes n'ont plus le temps ni la mobilité nécessaire pour se réarranger et le liquide va alors rester "figé" dans le temps de l'expérience. Cette température critique est la température de transition vitreuse, notée T_g sur la figure I.1. En dessous de T_g , la diminution de H se poursuit mais la courbe s'écartere de l'état surfondu pour suivre une droite dont la pente est voisine de celle du cristal. Le verre ainsi obtenu est alors dans un état hors équilibre thermodynamique.

I.1.1.3 Transition vitreuse

La transition vitreuse d'un verre peut s'observer par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (*DSC : Differential Scanning Calorimetry*). Cette mesure permet de tracer l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température. L'allure d'un thermogramme classique, obtenu dans le cas d'un verre métallique, est présenté figure I.2.a. On identifie sur ce thermogramme différentes températures caractéristiques du matériau étudié : le début du premier pic de cristallisation (T_x), la température du solidus (T_s) et la température du liquidus (T_l). On définit également une transition vitreuse qui est un phénomène endothermique, s'étendant sur une gamme de température allant de T_g^{onset} à T_g^{endset} (figure I.2.b). Il paraît assez délicat de définir clairement une température de transition vitreuse dans ce domaine. Une troisième température est pour cela généralement définie, soit en prenant la température moyenne entre T_g^{onset} et T_g^{endset} , soit en prenant la température au point d'inflexion de la courbe $T_g^{inflexion}$. Nous

avons choisi ici d'utiliser $T_g^{inflexion}$ que nous considérons comme plus robuste [Gravier, 2006].

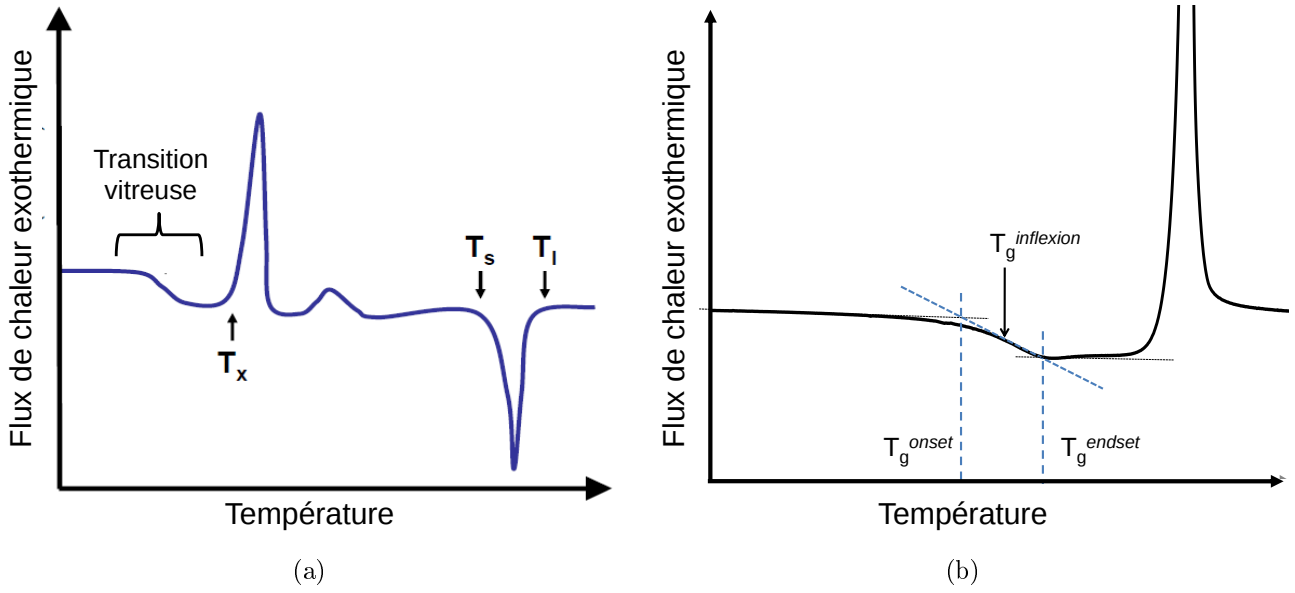


Figure I.2 – Thermogramme de DSC (a) montrant en particulier le phénomène de transition vitreuse d'un verre métallique (b).

En chauffant le verre métallique jusqu'à atteindre sa température de transition vitreuse, les atomes acquièrent la mobilité nécessaire pour se réorganiser et diminuer ainsi localement son énergie libre. T_g correspond alors à la température pour laquelle le temps de relaxation structurale est égal au temps d'observation. La température de transition vitreuse dépend du verre métallique considéré et de son histoire thermique (vitesse de chauffe et vitesse de refroidissement lors de son élaboration).

I.1.1.4 Les verres métalliques massifs

Historique : En 1959, Duwez et Klement ont démontré pour la première fois la possibilité d'obtenir un alliage métallique amorphe par trempe rapide à partir de l'état liquide [Klement *et al.*, 1960]. Ils ont ainsi obtenu le premier verre métallique à partir d'un alliage binaire Au-Si, d'une épaisseur de $10\ \mu m$ grâce à une vitesse de refroidissement supérieure à $10^8\ K.s^{-1}$. Ces techniques de trempe sur roue ne permettaient alors de produire que des rubans d'épaisseurs très faibles. Ce n'est que plusieurs années plus tard que des compositions ternaires, à base de palladium (Pd-Si-Ag, Pd-Si-Cu et Pd-Si-Au), ont été développées avec des vitesses critiques de refroidissement $< 10^3\ K.s^{-1}$ [Chen, 1974]. Le début des années 1990 fut un tournant dans l'élaboration des verres métalliques massifs avec le développement de nombreuses nouvelles compositions. L'équipe d'Akihisa Inoue, de l'université de Tohoku, a largement contribué à la découverte de nombreux systèmes amorphisables, avec entre autres dans l'ordre chronologique : les bases Magnésium

[Inoue *et al.*, 1988], les bases Zirconium [Inoue *et al.*, 1990], les bases Fer [Inoue *et al.*, 1997b] ou encore les bases Palladium [Inoue *et al.*, 1997a]. Pour ces systèmes, les vitesses critiques de trempe ont pu être abaissées à $0,1 \text{ K.s}^{-1}$ et cet abaissement a permis d'augmenter considérablement les diamètres critiques maximaux des échantillons (jusqu'à plusieurs centimètres comme on peut le voir sur la figure I.3). En 1992, Johnson et Peker ont développé un verre métallique massif de composition $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, connu sous le nom de « Vitreloy 1 », le premier à avoir été commercialisé¹ [Peker and Johnson, 1993]. Plus récemment de nouvelles compositions ont vu le jour comme les bases Cuivre et Titane (figure I.3).

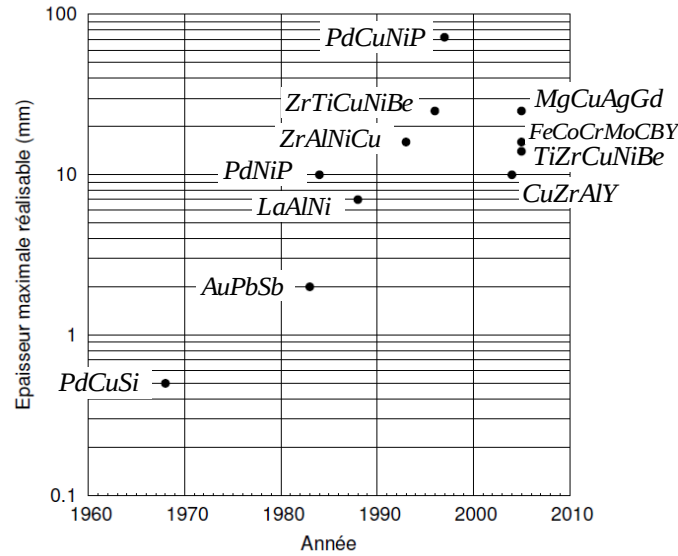


Figure I.3 – Année pour laquelle a été atteint pour la première fois l'épaisseur maximale de différents systèmes et compositions de verres métalliques dans leur état amorphe.

Critères empiriques d'élaboration : Les alliages métalliques sont connus pour cristalliser très facilement. La difficulté pour obtenir un alliage métallique amorphe réside donc dans la possibilité d'empêcher la cristallisation, c'est-à-dire de repousser la germination et la croissance des cristaux. Pour cela, le système doit avoir une grande énergie d'interface liquide-solide et le réarrangement à longue distance des atomes doit être difficile. Étant donné ces impératifs, et après de nombreuses études réalisées sur l'effet de la composition sur la capacité d'amorphisation d'un alliage métallique (*GFA : Glass Forming Ability*), des règles empiriques ont pu être érigées [Inoue, 2000a] :

1. L'alliage doit contenir au minimum trois éléments afin d'accroître la complexité de la phase cristalline pouvant se former.
2. La différence de rayon atomique entre les principaux constituants doit être d'au moins 12%.

1. Société LiquidMetal

3. L'enthalpie de mélange entre les éléments majoritaires doit être négative.

I.1.1.5 La diffusion

La diffusion dans les verres métalliques soulève de nombreuses questions quant aux mécanismes mis en jeu. Les travaux réalisés jusqu'à présent tendent à montrer qu'ils sont différents des matériaux cristallins. Parmi toutes les études existantes sur ce sujet on pourra se référer à celle de Faupel et al. qui reprend les principaux résultats expérimentaux et de modélisation obtenus sur la diffusion des verres métalliques jusqu'en 2003 [Faupel *et al.*, 2003]. Des mesures d'autodiffusion sont généralement réalisées via des traceurs radioactifs déposés en surface de l'échantillon. Le profil de diffusion est ensuite obtenu en calculant la concentration de ces traceurs en fonction de la distance à la surface de l'échantillon grâce à la deuxième loi de Fick, et ce profil permet finalement d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion recherché. Il est important de vérifier que la relaxation structurale n'influe pas sur ces mesures de diffusivité, comme c'est le cas pour des rubans où le coefficient de diffusion diminue avec le temps de maintien en température pour finalement tendre vers une valeur constante une fois totalement relaxé [Naundorf *et al.*, 1998].

Les mesures des coefficients de diffusion de différents éléments dans le Vitreloy 4 en fonction de la température, réalisées par Fielitz et al., sont présentées figure I.4 [Fielitz *et al.*, 1999]. Les mesures du coefficient de diffusion du Be dans le Vitreloy 4 obtenues par Geyer et al. sont également reportées sur cette figure [Geyer *et al.*, 1996].

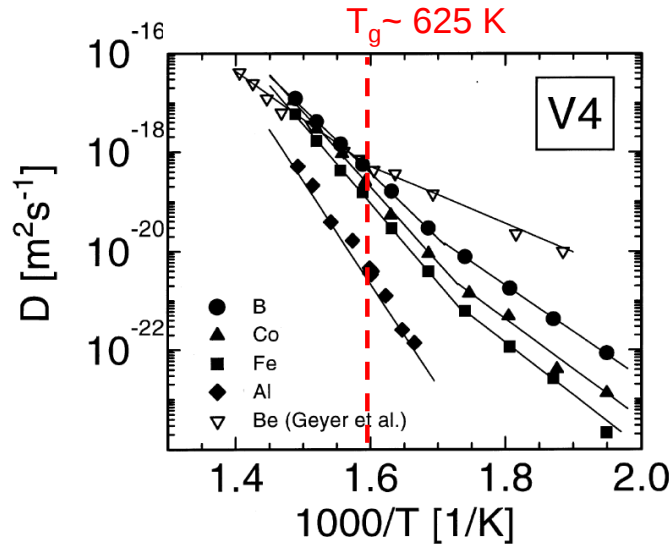


Figure I.4 – Coefficient de diffusion des éléments B, Co, Fe, Al et Be dans le Vitreloy 4 ($Zr_{46,7}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$) en fonction de l'inverse de la température [Fielitz *et al.*, 1999]. Les mesures du coefficient de diffusion du Be sont issues des travaux de Geyer *et al.* [Geyer *et al.*, 1996].

Les courbes présentent toutes un "coude", excepté pour l'aluminium, chaque partie de courbe de part et d'autre de ce coude pouvant être ajustée par une loi d'Arrhénius différente de la forme :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (\text{I.2})$$

avec D_0 le terme pré-exponentiel ($m^2.s^{-1}$), Q l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue (K).

Les valeurs de D_0 et de l'énergie d'activation Q calculés d'après l'ajustement de ces courbes de part et d'autre du coude sont données dans le tableau I.1. Il est clair d'après ce tableau que les valeurs de ces termes sont beaucoup plus élevées à haute température (correspondant à la zone de liquide surfondu) qu'à basse température. Il est assez surprenant de constater que les valeurs des coefficients de diffusion ne soient pas liées au rayon de l'atome qui diffuse comme le montre la courbe du traceur Al comparée à celles des éléments Fe et Co ainsi que leurs valeurs de D_0 respectives.

Verre métallique	Traceur	Haute température		Basse température		Température au "coude" (K)
		D_0 ($m^2.s^{-1}$)	Q (eV)	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	Q (eV)	
Vitreloy 4	Be	$1,7.10^{-3}$	1,9	8.10^{-10}	1,1	625
Vitreloy 4	B	$2,84.10^2$	2,59	$1,89.10^{-4}$	1,87	585
Vitreloy 4	Co	$3,05.10^5$	3,0	$7,3.10^{-4}$	2,01	575
Vitreloy 4	Fe	$2,76.10^6$	3,16	$1,98.10^{-3}$	2,11	575
Vitreloy 4	Al	$2,2.10^{12}$	4,1	—	—	—

Tableau I.1 – Énergie d'activation Q et facteur pré-exponentiel D_0 des coefficients de diffusion de différents traceurs dans le Vitreloy 4 [Geyer et al., 1995; 1996; Fielitz et al., 1999]. L'incertitude de mesure est de $\pm 0,2$ eV pour Q et $\pm 1,2$ pour $\ln D_0$.

Ce changement de pente des courbes se fait le plus souvent au passage de la transition vitreuse du verre métallique étudié (pour le Vitreloy 4 $T_g \approx 625$ K) et les auteurs ont souvent relié ce phénomène à un changement de mécanisme de diffusion [Geyer *et al.*, 1995; Tang *et al.*, 1999]. Ils ont supposé que la diffusion se faisait par sauts d'atomes individuels thermiquement activés en dessous de T_g et, au-dessus de T_g ils proposent la prise en compte des mouvements coopératifs des atomes dans le mécanisme de diffusion. Geyer et al. ont traduit cette transition par l'ajout d'un terme entropique dans la loi d'Arrhénius [Geyer *et al.*, 1995]. Ce mécanisme de mouvements coopératifs proviendrait du réarrangement de plusieurs atomes de la matrice entourant le traceur, au passage de celui-ci. Masuhr et al. ont proposé de comparer le temps de relaxation de la matrice donné par $\tau_\eta = \frac{\eta}{G}$ (avec η la viscosité et G le module de cisaillement) avec le temps caractéristique d'un saut d'un atome donné par $\tau_D = \frac{l^2}{6D}$ (avec l le diamètre de l'atome et D le coefficient de diffusion) [Masuhr *et al.*, 1999]. Lorsque le temps de diffusion de l'atome dans la matrice considérée devient à peu près égal au temps de relaxation de la matrice, la viscosité de celle-ci influe alors sur la mobilité du traceur et dépend alors également

du comportement des atomes de la matrice. Il semble donc qu'un changement de mécanisme de diffusion puisse avoir lieu uniquement dans le cas de petits atomes. En effet ces derniers ont des temps caractéristiques de sauts atomiques courts à basse température et donc leur diffusion est indépendante de la matrice. En augmentant la température, ce temps de diffusion devient égal à celui du temps de relaxation de la matrice et leur diffusion dépend alors du comportement des atomes environnants [Masuhr *et al.*, 1999].

Des mesures ont donc pu être réalisées afin de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion de plusieurs éléments dans différents verres métalliques [Geyer *et al.*, 1995; Fielitz *et al.*, 1999]. Ces valeurs de coefficients de diffusion ne semblent pas être liées à la nature de l'élément diffusant dans la plupart des cas. Les mécanismes de diffusion restent encore mal compris, il semblerait néanmoins que la diffusion de petits atomes se fasse plutôt par sauts d'atomes individuels alors que pour les autres atomes, le caractère collectif du mouvement atomique de la matrice serait à prendre en compte.

I.1.2 Comportement mécanique

Les études mécaniques sur les verres métalliques massifs ont mis en évidence deux grands modes de déformation :

- Un mode de déformation hétérogène, pour lequel les verres ont généralement un comportement macroscopiquement fragile et ne tolèrent donc aucune déformation plastique avant rupture. Ce mode de déformation s'observe le plus souvent pour des températures bien inférieures à T_g .
- Un mode de déformation homogène, pour lequel les verres métalliques présentent une capacité de déformation viscoplastique importante. Ce type de déformation est le plus souvent observé à haute température, c'est-à-dire à partir de températures de l'ordre de $0,7 T_g$.

La transition entre ces deux comportements dépend très fortement de la température mais également de la vitesse de déformation.

I.1.2.1 Déformation hétérogène

La courbe contrainte-déformation à température ambiante d'un verre métallique présente généralement les caractéristiques suivantes (figure I.5.a) :

- Une contrainte à rupture très élevée (de 800 MPa à 4000 MPa en fonction des compositions), associée à une valeur de module d'Young d'environ 20% inférieure à son équivalent cristallin (figure I.5.b). Il en résulte un large domaine de déformation élastique (environ 2%) et donc une grande capacité de stockage d'énergie élastique dans le matériau, comme le soulignent les aires sous les courbes de contrainte-déformation tracées sur la figure I.5.a.

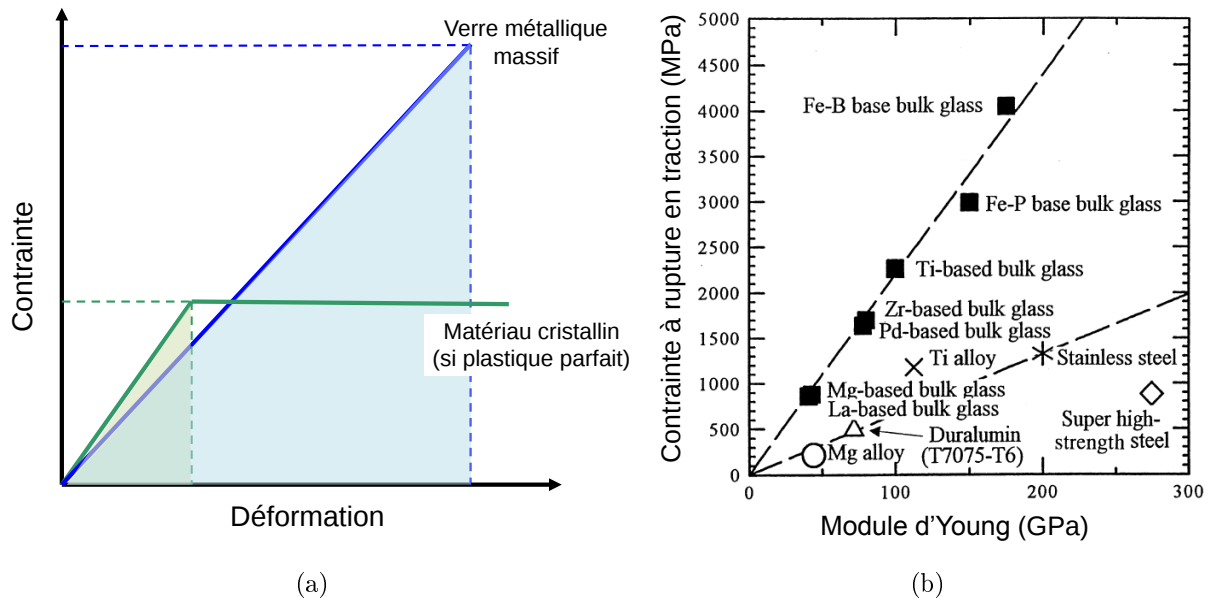


Figure I.5 – Schéma donnant l'allure générale d'une courbe contrainte-déformation d'un verre métallique massif, comparée à celle d'un matériau cristallin ayant un comportement plastique parfait (a). Relation entre le module d'Young et la limite à rupture en traction pour différents verres métalliques et alliages cristallins traditionnels [Inoue, 2000b] (b).

- Au-delà de la limite d'élasticité, on observe généralement peu ou pas de déformation plastique sur les courbes contrainte-déformation. La déformation plastique se localise dans des bandes de cisaillement et la propagation d'une de ces bandes à travers tout le matériau conduit alors à la rupture totale du matériau. L'observation du faciès de rupture montre néanmoins une certaine plasticité localisée, avec la présence de "veines" et de "gouttelettes", signes que le matériau a pu localement "fondre" pendant la déformation plastique (figure I.6) [Heilmaier, 2001; Gravier, 2006].

Analyse de la rupture : La déformation hétérogène des verres métalliques se caractérise par une rupture suivant un plan incliné à environ 45° par rapport à l'axe de sollicitation et par un faciès de rupture présentant généralement des veines signe d'un adoucissement dans le matériau. L'origine de cet adoucissement, menant à la localisation de la déformation dans des bandes de dimensions très fines (jusqu'à 10 nm), a longtemps été un sujet de controverses. La question qui se pose étant de savoir si la localisation est d'origine thermique ou due à un changement

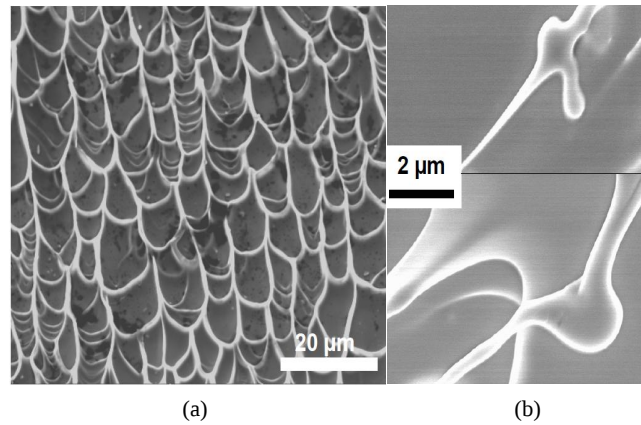


Figure I.6 – Image MEB du faciès de rupture en compression du Vitreloy 1 montrant la présence de "veines" (a) et image MEB-FEG (FEG : Field Emission Gun) montrant la présence de "gouttelettes" solidifiées de Vitreloy 1 (b) [Gravier, 2006].

structural d'ordre local. Les travaux de Lewandowski et Greer ont permis d'estimer l'élévation de température dans les bandes de cisaillement à plusieurs milliers de degrés en quelques nanosecondes lors de leur propagation [Lewandowski and Greer, 2006]. Cette élévation très importante de la température n'est pas surprenante si on considère que l'énergie emmagasinée par le verre métallique lors de la déformation (figure I.5.a) est restituée sous forme de chaleur dans ces bandes de cisaillement très fines. Les auteurs suggèrent donc que la localisation est d'origine structurale, puisque l'élévation de température a lieu après la localisation, des mesures de dynamique moléculaire ont permis par la suite de le confirmer [Bailey *et al.*, 2006].

On note généralement une influence du type de sollicitation (traction ou compression) sur la rupture des verres métalliques. Des différences sont observées sur les faciès de rupture ; les contraintes à rupture diffèrent et l'angle de rupture, entre la direction de sollicitation et le plan de la surface de rupture, est inférieur à 45° en compression et supérieure à 45° en traction [Zhang *et al.*, 2003]. Cette déviation par rapport à l'angle de cisaillement pur semble révéler une sensibilité à la pression de la rupture des verres métalliques.

Les mécanismes de formation des bandes de cisaillement nécessitent encore d'être approfondis et font l'objet de nombreuses études [Dalla Torre *et al.*, 2008; Georgarakis *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2008]. En particulier, on observe pour la majorité des types de verres métalliques, un début de déformation plastique sur les courbes de contrainte-déformation ($< 1\%$) lors de sollicitation en compression, qui n'est généralement pas observé en traction. À faible vitesse de déformation des décrochements sont observés sur les courbes avec un profil en "dents de scie" (*serration*) comme on peut le voir sur la figure I.7. Certains auteurs relient ces décrochements à l'initiation et à la propagation des bandes de cisaillement [Song *et al.*, 2008].

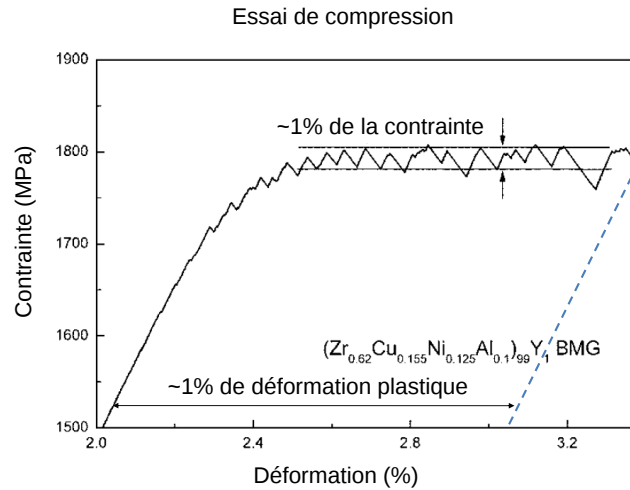


Figure I.7 – Courbe contrainte-déformation en compression d'un verre métallique base-Zr sur laquelle sont visibles des décrochements de contrainte lors de la déformation plastique macroscopique de l'échantillon [Georgarakis et al., 2008].

Critère de fragilité : Il existe des verres métalliques qui ne suivent pas ce mode de rupture par propagation de bandes de cisaillement, comme les bases Fer [Stoica *et al.*, 2005] ou les bases Magnésium [Puech, 2008], et pour lesquels la rupture se fait par fragmentation. L'observation des faciès de rupture des morceaux fragmentés ne montre plus de "veines" mais un faciès de type "rivière", similaire à la rupture par clivage obtenue dans le cas de matériaux cristallins.

Lewandowski et al. ont proposé un critère de fragilité reliant deux paramètres intrinsèques au matériau, le module de cisaillement (μ) et le module d'élasticité (B), permettant de prédire le comportement fragile des verres métalliques. D'après ce critère, un verre métallique ayant un rapport μ/B élevé aura une rupture par fragmentation [Lewandowski *et al.*, 2005; 2008]. La transition entre la ténacité (faciès de rupture de type "veine") et la fragilité (faciès de rupture de type "rivière") d'un verre métallique peut également être suivie avec le coefficient de Poisson ($\nu = (3 - 2\mu/B)/(2\mu/B + 6)$). Lewandowski et al. ont observé pour un ensemble de verres métalliques que cette transition se faisait pour une valeur de ν aux alentours de 0,32 (figure I.8) [Lewandowski *et al.*, 2005].

Amélioration de la ductilité des verres métalliques : La rupture des verres métalliques est due à l'initiation et à la propagation rapide de bandes de cisaillement. La déformation plastique se localise ensuite dans une bande de cisaillement principale qui se propage à travers tout le matériau et conduit à sa rupture. Un des moyens d'améliorer la ductilité consiste à agir sur la propagation de ces bandes en les ralentissant et en évitant ainsi la rupture brutale. On peut, par exemple, mettre des obstacles en introduisant des particules cristallines dans la matrice amorphe [Fan *et al.*, 2002; Hufnagel *et al.*, 2002; Hofmann *et al.*, 2008]. Fan et al. ont montré que la cris-

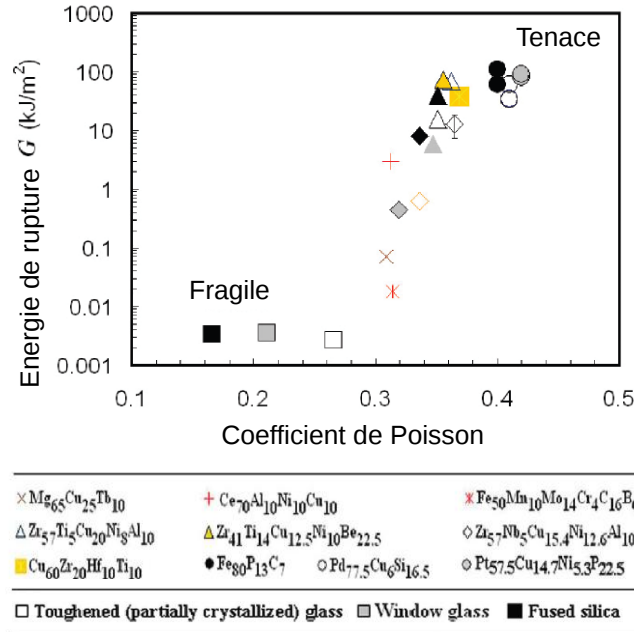


Figure I.8 – Corrélation entre l'énergie de rupture et le coefficient de Poisson pour différents verres métalliques. Ce tracé met en évidence la transition entre un verre métallique tenace et fragile [Lewandowski et al., 2005].

tallisation de nanocristaux *in situ* dans un verre métallique $Zr_{53}Ti_5Ni_{10}Cu_{20}Al_{12}$ par traitement thermique pouvait accroître sa ductilité, du moins jusqu'à un certain volume de particules. Ces nanocristaux permettent une multiplication des bandes de cisaillement retardant la rupture et augmentant ainsi la déformation plastique macroscopique [Fan et al., 2002]. Hufnagel et al. ont introduit quant à eux différents pourcentages de particules de tantale dans un verre métallique $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{90-x}Ta_xAl_{10}$ durant la phase d'élaboration [Hufnagel et al., 2002].

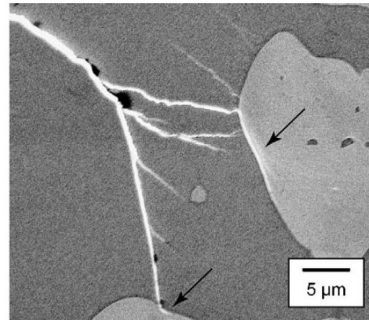


Figure I.9 – Bandes de cisaillement rencontrant des particules de tantale dans un verre $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{86}Ta_4Al_{10}$. Les flèches indiquent la déviation de ces bandes après interaction avec les particules de tantale [Hufnagel et al., 2002].

Ils ont montré que ces particules cristallines permettaient de dévier les bandes de cisaillement et de créer des embranchements de ces bandes (figure I.9).

Il est également possible d'agir sur la composition du verre métallique afin d'obtenir des

nuances qui présentent une certaine ductilité après élaboration. Schroers et al. ont élaboré un verre métallique base-Pt présentant 20% de déformation plastique résultant de la formation de multiples bandes de cisaillement lors de la déformation. Ils relient ce comportement au fait que leur verre métallique possède un coefficient de Poisson élevé (environ 0,42) qui permettrait de limiter la localisation de la déformation [Schroers and Johnson, 2004]. Plus récemment, Liu et al. et Zhang et al. ont élaboré de nouvelles compositions de verres métalliques base-Zirconium qui semblent présenter une ductilité importante à température ambiante [Liu *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2010]. Liu et al. ont obtenu jusqu'à 160% de déformation plastique dans le cas d'un verre ZrCuNiAl [Liu *et al.*, 2007]. Zhang et al. ont quant à eux montré que l'augmentation du pourcentage de zirconium du verre métallique entraînait une baisse de la dureté et induisait ainsi un changement de comportement de la propagation de la bande principale de cisaillement (celle entraînant la rupture du matériau). Dans leur cas, l'amélioration de la ductilité se fait donc en favorisant la localisation de la déformation dans une bande de cisaillement mais la propagation lente de cette bande permet alors de retarder la rupture [Zhang *et al.*, 2010].

I.1.2.2 Déformation homogène

Pour une vitesse de déformation donnée et lorsque la température devient suffisante, on assiste à une transition d'un mécanisme de déformation hétérogène vers un mécanisme de déformation homogène. Tout le matériau participe alors à la déformation, qui ne se localise plus dans des bandes de cisaillement. La déformation peut alors atteindre des valeurs très importantes, jusqu'à plusieurs milliers de pour cent.

Régime permanent : La viscosité d'un matériau traduit sa résistance à l'écoulement et se définit comme le rapport entre la contrainte de cisaillement (τ) et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$. Les valeurs de viscosité s'obtiennent alors en mesurant, en compression ou en traction, la contrainte σ en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$. Les relations $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ et $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ permettent ensuite d'exprimer la viscosité en fonction de la contrainte et de la vitesse de déformation. La relation obtenue est la suivante :

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

Le régime de déformation stationnaire est atteint lorsque la viscosité est indépendante de la déformation, celle-ci ne dépend alors que de la vitesse de déformation et de la température (dans le cas où le matériau ne subit pas de modification structurale).

Relation entre la viscosité et la vitesse de déformation : En régime permanent, la viscosité des verres métalliques peut être évaluée à température constante en fonction de la vitesse

de déformation, comme le montrent les mesures de la figure I.10 réalisées sur le Vitreloy 1. Deux types de régimes de déformation homogène sont communément observés :

- Un régime Newtonien, pour des faibles vitesses de déformation et/ou des températures élevées, pour lequel la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation. Cette valeur de viscosité est appelée viscosité Newtonienne (η_N).
- Un régime non-Newtonien, pour des vitesses de déformation élevées et/ou des températures faibles, pour lequel la viscosité diminue quand la vitesse de déformation augmente.

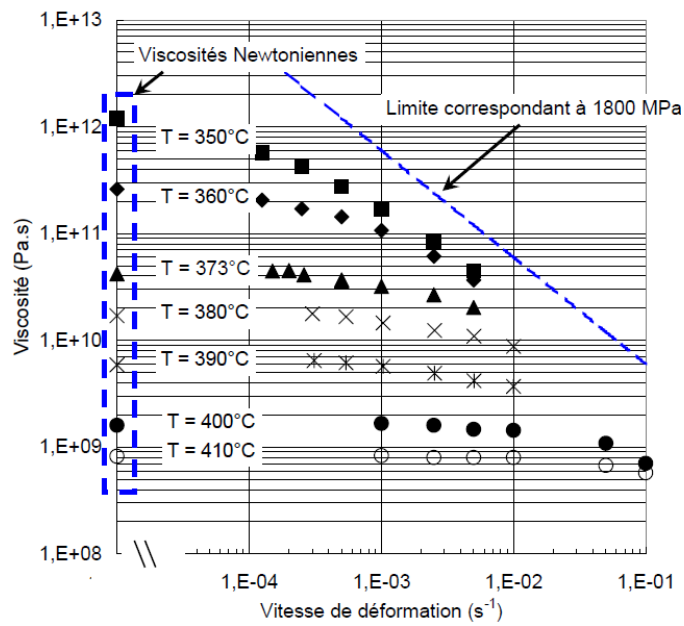


Figure I.10 – Viscosités en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures autour de la transition vitreuse du Vitreloy 1. À titre indicatif est donné la courbe correspondant à une contrainte de 1800 MPa (limite à rupture du Vitreloy 1, supposée indépendante de la vitesse de déformation) [Gravier, 2006].

La transition entre ces deux régimes a été observée pour de nombreux verres métalliques [Kato *et al.*, 1998; Kawamura *et al.*, 2001b; Johnson *et al.*, 2002; Blétry, 2004; Gravier, 2006]. Ces courbes de viscosités suggèrent que l'évolution de la viscosité avec la vitesse de déformation a la même allure pour toutes les températures. Il est en effet possible de regrouper toutes ces mesures de viscosités pour former une « courbe maîtresse ». Une des approches pour obtenir cette courbe maîtresse, décrite entre autre par Kato *et al.* et Kawamura *et al.*, consiste à tracer la viscosité normée par la viscosité Newtonienne en fonction du produit de la vitesse de déformation et de la viscosité Newtonienne [Kato *et al.*, 1998; Kawamura *et al.*, 2001b] :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\alpha}{\dot{\epsilon} \eta_N} \right)^\beta \right). \quad (\text{I.4})$$

En ajustant la valeur des paramètres α et β , on peut ainsi faire passer toutes les valeurs de viscosités par une même courbe (figure I.11.a). La transition entre ces deux régimes se fait pour une valeur de $\eta_N \dot{\epsilon}$ constante, suggérant que quelle que soit la température le passage d'un écoulement Newtonien vers un écoulement non-Newtonien (et vice versa) se fera pour une même valeur de contrainte d'écoulement.

Une deuxième approche par l'analyse des volumes libres a été proposée par Blétry pour décrire la viscosité des verres métalliques en sollicitation uniaxiale [Blétry, 2004]. Cette méthode consiste à tracer η/η_N en fonction de $x = \tau V/2k_B T$, avec V un volume d'activation (m^3), k_B la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} J.K^{-1}$) et τ la contrainte. Un exemple de courbes maîtresses obtenues dans le cas de deux verres métalliques base-Zirconium est donné figure I.11.b.

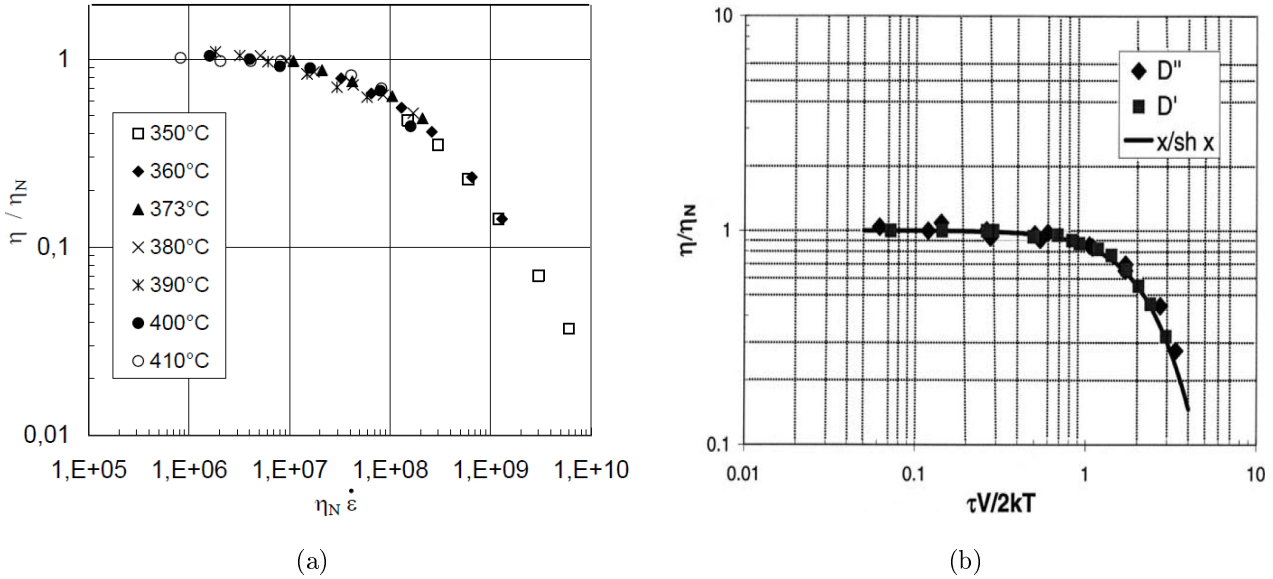


Figure I.11 – Courbe maîtresse du Vitreloy 1 obtenue d'après l'approche de Kato et al. [Gravier, 2006] (a). Courbes maîtresses du verre $Zr_{52,5}Al_{10}Cu_{22}Ni_{13}Ti_{2,5}$ (D') et du verre $Zr_{52,5}Al_{10}Cu_{27}Ni_8Ti_{2,5}$ (D'') [Blétry, 2004] (b).

Relation entre la viscosité et la température : En augmentant la température, la viscosité tend à diminuer (figure I.12). L'évolution de la viscosité avec la température est en général bien décrite par une loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (équation I.5) :

$$\eta_N = \eta_0 \exp \left(\frac{D^* T_0}{T - T_0} \right), \quad (\text{I.5})$$

où D^* est le paramètre de fragilité du verre (sans unité) et T_0 un paramètre d'ajustement homogène à une température (K).

Un verre « fort » possède un indice de fragilité faible et sa viscosité varie peu avec la température. C'est le cas de la silice pur qui possède un paramètre de fragilité D^* proche de 150. Cette propriété est notamment utilisée par les verriers pour la mise en forme des verres d'oxydes. Les verres métalliques ont le plus souvent un D^* intermédiaire entre un verre « fort » et un verre « fragile » (environ 23 pour le Vitreloy 4), ce qui permet d'envisager leur mise en forme de façon similaire aux verres d'oxydes.

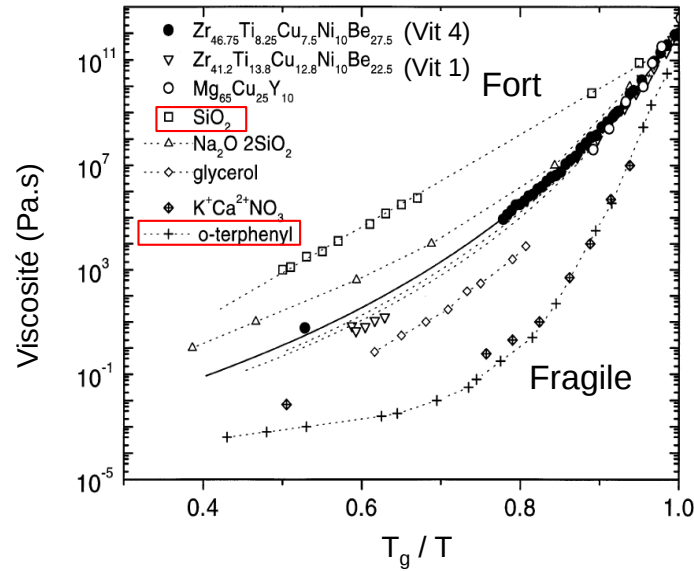


Figure I.12 – Variation de la viscosité en fonction du rapport T_g/T pour différents types de verres minéraux ou organiques. Les courbes des verres métalliques du Vitreloy 1 et du Vitreloy 4 représentées ici, se situent entre celle d'un verre fort, tel que SiO_2 , et un verre fragile, tel que l'o-terphenyl [Busch et al., 1998].

Pour des températures proches de T_g , l'évolution de la viscosité Newtonienne des verres métalliques en fonction de la température peut simplement s'approximer par une loi de type Arrhénius :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (\text{I.6})$$

avec η_0 un paramètre d'ajustement (Pa.s), ΔH l'enthalpie d'activation (J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits et T la température absolue (K).

Les valeurs d'énergies d'activation trouvées sont par exemple de l'ordre de $400\text{-}500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans le cas de verres métalliques base-Zirconium [Reger-Leonhard et al., 2000; Blétry, 2004].

Régime transitoire : Les courbes contrainte-déformation des verres métalliques présentent parfois des *overshoots* pour certaines conditions de sollicitation. À vitesse de déformation constante, la contrainte passe alors par un maximum avant d'atteindre une valeur "plateau". Ces *overshoots*

s'observent pour des températures basses ou des vitesses de déformation élevées (figure I.13).

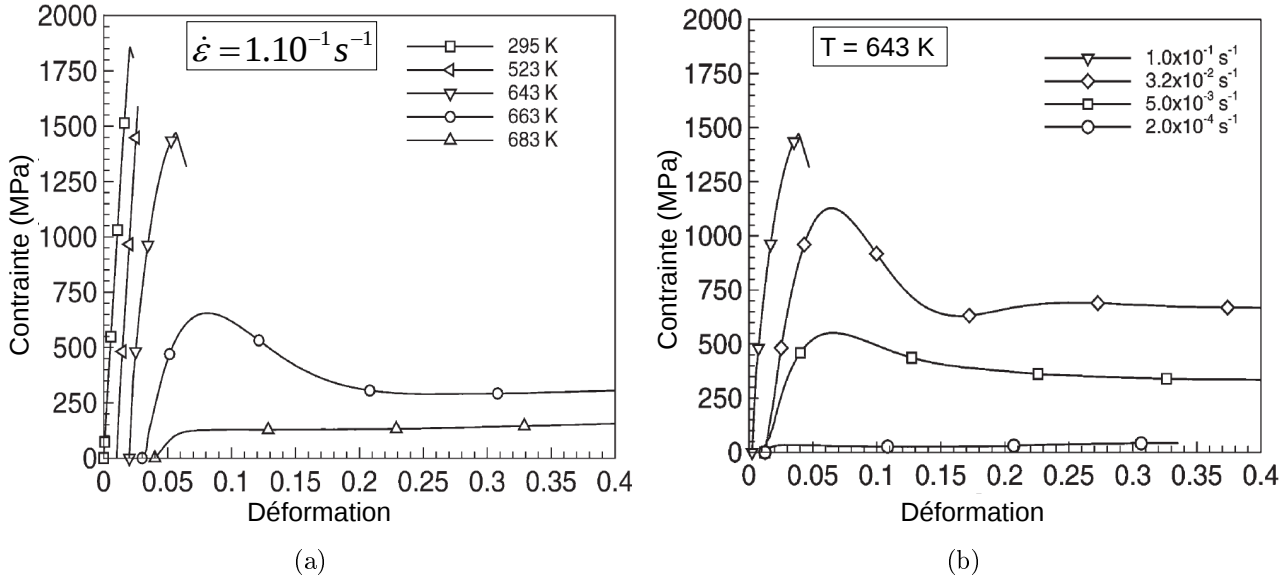


Figure I.13 – Courbes de contrainte-déformation du verre $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{20}Be_{22,5}$ (Vitreloy 1) pour différentes températures à une vitesse de déformation de $1.10^{-1} s^{-1}$ (a), et pour différentes vitesses de déformation à $643 K$ (b). [Lu et al., 2003]

D'après les différentes expériences de Kawamura et al., et plus récemment de Blétry et al., l'amplitude de ces *overshoots* dépend de l'histoire thermomécanique de l'échantillon [Kawamura et al., 1999; Blétry et al., 2004]. Un échantillon présentant un *overshoot* de contrainte lors de sa déformation à une certaine vitesse de déformation et, de nouveau sollicité à une vitesse de déformation supérieure, verra son amplitude d'*overshoot* diminuer. En revanche si l'essai de déformation est arrêté pendant un temps t , plus ce temps de relaxation t sera long et plus l'amplitude de l'*overshoot* sera importante en relançant l'essai [Blétry et al., 2004]. Ces expériences tendent donc à montrer que la mobilité atomique des verres métalliques augmente durant la déformation à chaud, cette augmentation peut être reliée à la création de défauts dans le matériau. Les expériences de de Hey et al. et Harms et al., ont permis de confirmer le lien entre la déformation à chaud et la création de défauts dans le matériau, la vitesse de création de ces défauts étant proportionnelle à la vitesse de déformation [de Hey et al., 1998; Harms et al., 2003]. Parallèlement, le matériau va tenter d'annihiler ces défauts pour retrouver son état d'équilibre métastable, on obtient alors les comportements suivants :

- En régime Newtonien la vitesse de création des défauts étant inférieure à la vitesse d'annihilation, la contrainte atteint une valeur plateau sans phénomène d'*overshoot*.
- En régime non-Newtonien, les conditions de vitesse de déformation et de température sont

telles que le matériau n'a plus le temps de relaxer complètement les défauts. Le matériau passe alors par un régime transitoire avant de tendre vers un nouvel équilibre entre la création des défauts induite par la déformation et leurs annihilations thermodynamiques.

Il est possible de tracer une carte des déformations donnant les transitions entre les différents régimes de déformation en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Un exemple de carte est donné figure I.14 pour le Vitreloy 1 et permet de visualiser entre autre la transition entre la déformation hétérogène (localisation) et la déformation homogène (Newtonien et non-Newtonien).

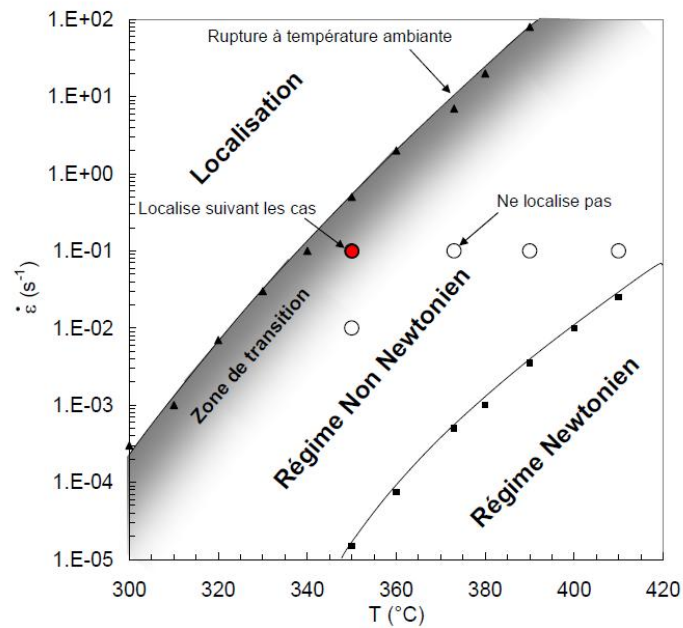


Figure I.14 – Carte donnant les différents modes de déformation (Newtonien, non-Newtonien et localisé) du Vitreloy 1 en fonction de la vitesse de déformation et de la température [Gravier, 2006].

I.1.2.3 Mécanismes de déformation

La communauté scientifique s'accorde à dire que des défauts d'organisation atomique locale sont à l'origine de la déformation dans les verres métalliques. Plus la quantité de ces défauts est importante et plus il est "facile" de déformer le verre métallique. Trois modèles sont couramment cités pour décrire le comportement mécanique des verres métalliques : le modèle des volumes libres de Spaepen qui considère que la déformation est provoquée par des sauts atomiques [Spaepen, 1977], le modèle d'Argon pour lequel la déformation est provoquée par des zones qui se cisailent [Argon, 1979] et le modèle des défauts quasi ponctuels de Perez [Perez, 1992; 2001]. Ce dernier a initialement été développé pour les polymères amorphes et il suppose une hiérarchisation des mouvements de cisaillement qui le rend plus complexe que les deux autres

modèles.

Le modèle le plus simple à appréhender est celui des volumes libres, proposé par Spaepen en 1977, qui peut être appliqué pour modéliser la déformation viscoplastique des verres métalliques [Spaepen, 1977]. Ce modèle se base en grande partie sur les modèles de diffusion atomique de fluage/diffusion des matériaux cristallins. La déformation se décrit alors comme résultant de sauts atomiques dans des trous proches de la taille des atomes (figure I.15.a). L'expression de la vitesse de cisaillement viscoplastique selon ce modèle est donnée par :

$$\dot{\gamma} = 2\nu C_f \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\tau \Omega}{2k_B T}\right), \quad (I.7)$$

avec ν la fréquence de Debye (10^{13} Hz), C_f la concentration en défauts d'écoulement, ΔG^m la barrière énergétique que doit franchir un atome ($J.mol^{-1}$), Ω un volume d'activation (m^3), τ la contrainte de cisaillement et k_B la constante de Boltzmann.

Cette vision monoatomique de la déformation était jusqu'à présent la plus utilisée du fait de sa simplicité. Il semblerait en fait, que les défauts présents dans le matériau soient plus grands que la taille d'un atome et fassent la taille de plusieurs atomes.

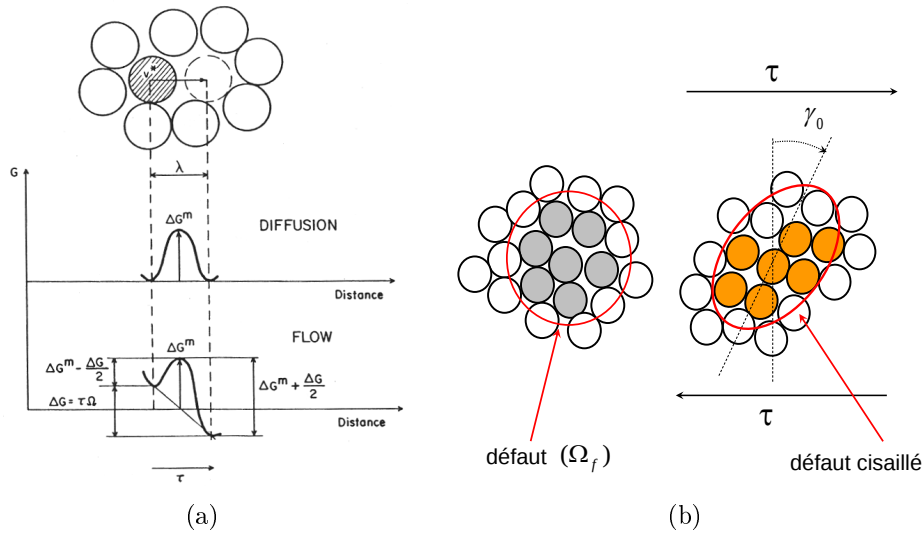


Figure I.15 – Représentation schématique de la déformation par saut atomique selon l'approche de Spaepen [Spaepen, 1977] (a). Représentation d'un défaut cisailé d'après le modèle proposé par Argon : le défaut initial correspond à une zone sphérique de plus faible densité au sein de l'amorphe puis, celui-ci est cisailé sous une contrainte extérieure τ (la déformation unitaire du défaut cisailé est notée γ_0) (b).

Le modèle d'Argon adopte une vision multiatomique en décrivant la déformation comme le cisaillement d'une zone de plus faible tenue mécanique (*STZ : Shear Transformation Zone*)

sous l'application d'une contrainte [Argon, 1979]. Les défauts considérés ici sont donc ces *STZ* où la déformation va pouvoir s'initier. Ce modèle permet de décrire à la fois la déformation viscoélastique et la déformation viscoplastique. La figure I.15.b illustre le cisaillement d'un défaut initial dans le matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte τ . Ce défaut ainsi cisailé va alors engendrer des contraintes internes dues à l'augmentation du volume et au cisaillement de la matrice environnante. En relâchant la contrainte τ , le défaut retrouve alors son état initial si la déformation est réversible. Si au contraire la relaxation des contraintes internes autour du défaut aboutit à une réorganisation atomique locale, la déformation est alors viscoplastique. Le matériau ne revient pas dans son état initial même après relâchement de la contrainte τ . Avec ce modèle on aboutit finalement à une expression de la déformation de la même forme que celle du modèle des volumes libres (équation I.8) :

$$\dot{\gamma} = 2\nu\alpha\gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\tau\Omega_f\gamma_0}{2k_B T}\right), \quad (\text{I.8})$$

avec ν la fréquence de Debye, γ_0 la déformation en cisaillement, α la fraction de matière participant à la déformation, ΔG la barrière énergétique ($J.mol^{-1}$), Ω le volume élémentaire déformé (m^3), τ la contrainte de cisaillement et k_B la constante de Boltzmann.

Les études menées actuellement tentent d'unifier les mécanismes de déformation décrivant la déformation homogène à haute température, pour laquelle tout le matériau participe à la déformation, et la localisation de la déformation à froid. Les auteurs supposent pour cela un volume critique de déformation nécessaire à la formation d'une bande de cisaillement ainsi que l'existence d'une longueur caractéristique dans la déformation des verres métalliques et donc d'un effet de taille sur le changement du mécanisme de déformation [Shimizu *et al.*, 2006; Schuster *et al.*, 2007; Lai *et al.*, 2008; Volkert *et al.*, 2008]. Volkert *et al.* ont réalisé des tests de compression sur des échantillons découpés au FIB (*FIB : Focused Ion Beam*) avec des diamètres allant de 140 nm à 8 μm , qui tendent à montrer qu'une diminution de la taille des échantillons pourrait effectivement conduire à une transition entre la localisation de la déformation et la déformation homogène [Volkert *et al.*, 2008]. Ces résultats sont néanmoins à prendre avec précaution dans le sens où la découpe FIB peut influencer le comportement du matériau observé.

I.1.3 Mise en forme des verres métalliques

Les essais sur la déformation à chaud des verres métalliques ont débuté dans les années 1980, mais les verres métalliques alors disponibles étaient obtenus sous forme de rubans avec des zones de liquide surfondu (ZLS) très étroites, limitant considérablement les domaines d'étude. Ces essais mettaient cependant déjà en évidence leur remarquable capacité de mise en forme, comme

le montre la figure I.16 avec un ruban de verre métallique base-Palladium avant et après un essai de traction à chaud. L'élaboration de verres métalliques sous forme massive, dans les années 1990, ayant des larges zones de liquide surfondu, a permis d'élargir les domaines d'étude, de mieux comprendre leur mécanisme de déformation homogène et ainsi d'envisager leur mise en forme dans leur ZLS.

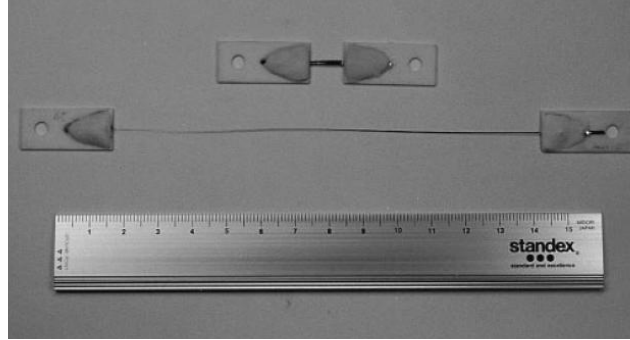


Figure I.16 – Ruban de verre métallique $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ avant et après un essai de traction à 620 K et une vitesse de déformation de $1,7 \cdot 10^{-1} s^{-1}$ [Kawamura et al., 1998].

I.1.3.1 Cristallisation

Les verres métalliques étant dans un état hors équilibre, ils peuvent cristalliser lors d'un traitement thermique. De nombreux auteurs ont observé, suite à une cristallisation partielle, une augmentation de la dureté et du module d'Young mais associée à une chute de la limite à rupture à partir d'un certain pourcentage de cristaux dans le matériau [Fan *et al.*, 1999; Inoue, 2000b; Xing *et al.*, 1998; Gravier, 2006]. Gravier a par exemple mesuré dans le cas du Vitreloy 1 que pour des fractions de cristaux inférieures à $\approx 30\%$ la contrainte à rupture augmentait faiblement, ceci pouvant s'expliquer par le fait que la nucléation des cristaux gêne la propagation des bandes de cisaillement. En revanche une chute brutale de la limite à rupture intervenait pour des fractions de cristaux supérieures à $\approx 30\%$ [Gravier, 2006]. Cette chute semble être liée à une fragilisation du matériau, comme le montre également le passage d'une rupture par cisaillement vers une rupture par clivage avec la cristallisation.

Une cristallisation partielle peut également influencer sur le comportement mécanique à chaud des verres métalliques. Elle entraîne généralement une forte augmentation des contraintes d'écoulement [Waniuk *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2003; Schroers, 2005; Gravier, 2006; Puech, 2008]. La figure I.17.a présente la courbe contrainte-déformation obtenue après un essai de compression à chaud sur un verre base-Magnésium, au cours duquel le matériau a commencé à cristalliser. La

cristallisation se traduit par une augmentation de la contrainte qui débute ici à environ 0,75 de déformation [Puech, 2008].

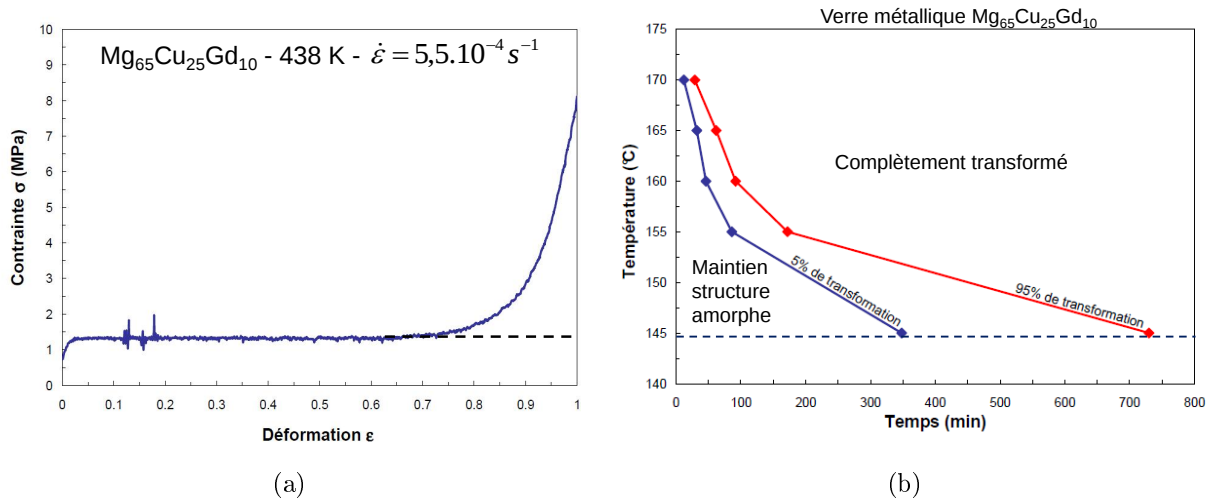


Figure I.17 – Courbe contrainte-déformation en compression du verre métallique $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ à 438 K et à une vitesse de déformation constante de $5,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ (a). Diagramme Temps-Température-Transformation du verre métallique $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ indiquant les temps d'incubation pour 5% de transformation et les temps à 95% de transformation pour différentes températures (b). [Puech, 2008]

On peut également s'interroger sur l'effet de la déformation plastique du matériau sur la cinétique de cristallisation. Le couplage déformation-cristallisation a peu été étudié jusqu'à présent mais il semble assez clair qu'en régime Newtonien la déformation n'influe pas sur la cristallisation. En régime non-Newtonien, la déformation peut soit freiner la cristallisation [Saida *et al.*, 2002], soit au contraire accélérer le processus de cristallisation [Nieh *et al.*, 2001]. Il semble que l'influence de la déformation sur la cristallisation en régime non-Newtonien soit liée au type de cristaux se formant dans la matrice amorphe.

Afin d'éviter la cristallisation des verres métalliques durant leur mise en forme, il faut donc délimiter leur domaine de stabilité thermique. Des mesures isothermes en *DSC* sont pour cela généralement réalisées. Les résultats obtenus de ces essais peuvent être représentés sur un diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) dont un exemple est donné figure I.17.b dans le cas d'un verre métallique base-Mg. Ce type de diagramme TTT permet par entre autre, d'identifier les temps de mise en forme maximum possibles en fonction de la température d'essai choisie.

I.1.3.2 Capacité de thermoformage

Le maintien des propriétés mécaniques du verre métallique amorphe nécessite d'éviter sa cristallisation à l'issue de la mise en forme. La relation existante entre la température et le temps à partir duquel le verre métallique tend à cristalliser est reprise de manière schématique

sur le diagramme TTT de la figure I.18.a. Ce diagramme TTT, en forme de "nez", implique deux types de mise en forme possibles pour les verres métalliques : par moulage sous pression (1) ou par thermoformage (2). Les chemins traduisant l'histoire thermique de ces deux procédés sont illustrés sur la figure I.18.

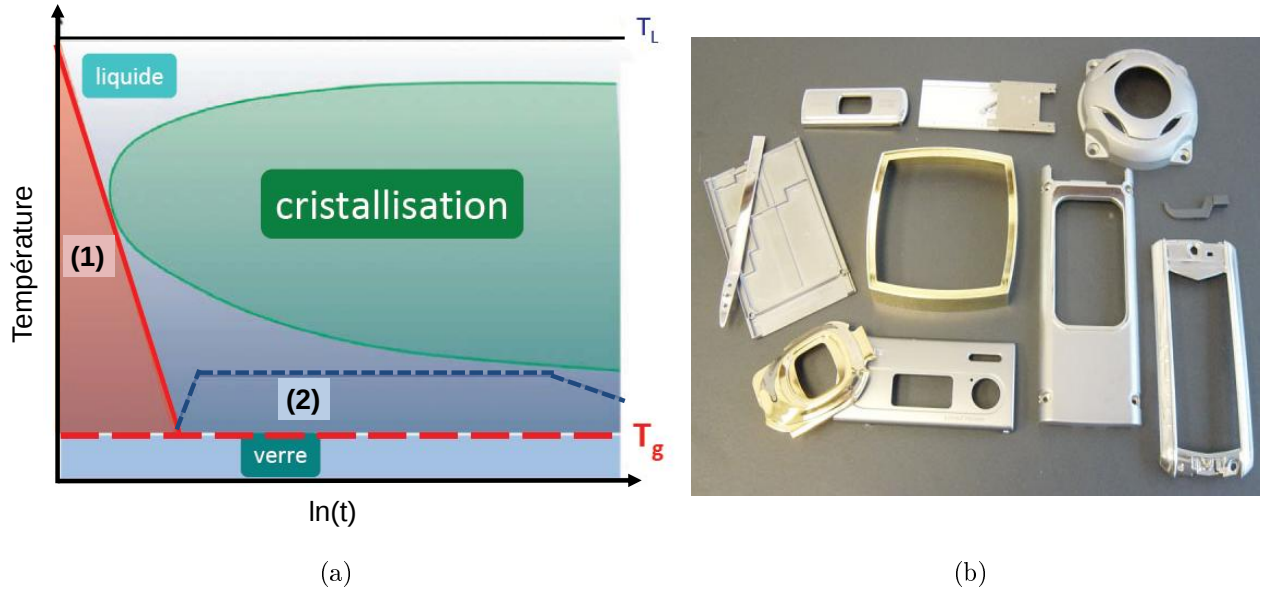


Figure I.18 – Schéma d'un diagramme TTT représentant les chemins de solidification suivis par un verre métallique lors du moulage (1) et lors du thermoformage (2) (a). Exemples de pièces en verre métallique obtenues par moulage et commercialisées par la société LiquidMetal [Schroers, 2010] (b).

Lors d'un moulage sous pression (chemin 1), l'alliage est coulé dans le moule avec une vitesse de refroidissement suffisamment rapide pour éviter le "nez de cristallisation". Un des inconvénients de cette technique est qu'elle limite le temps de remplissage du moule, alors que les conditions idéales de moulage nécessitent un remplissage lent. Un remplissage rapide du moule limite alors les géométries possibles. Des exemples de pièces fabriquées par moulage sont présentées figure I.18.b.

Le thermoformage utilise deux propriétés intéressantes des verres métalliques, à savoir la diminution très importante de leur viscosité avec l'augmentation de la température et leur stabilité thermique, c'est-à-dire leur capacité à garder une structure amorphe durant un certain temps de maintien à une température au-delà de T_g . Le thermoformage se fait en deux temps, avec une première étape qui consiste à élaborer le verre métallique sous forme de géométrie simple, puis le verre métallique est porté à une température comprise dans son domaine de liquide surfondu, à laquelle il est peut être facilement mis en forme. Le temps de mise en forme possible est alors bien plus grand que pour le moulage et le verre ne risque pas de cristalliser lors du refroidissement de la pièce (chemin (2) figure I.18.a).

I.1.3.3 Exemples de mise en forme par thermoformage

Les faibles valeurs de viscosité des verres métalliques dans leur zone de liquide surfondu impliquent des efforts limités lors d'une mise en forme dans ce domaine par des procédés traditionnels (formage, injection, extrusion, etc.). Les différentes formes possibles sous lesquelles les verres métalliques peuvent être élaborés (barreaux, plaques, poudres, etc.) ont beaucoup contribué à l'élargissement des techniques de thermoformage réalisables. Parmi les différents procédés de thermoformage qui ont été expérimentés pour fabriquer des pièces en verres métalliques, on peut citer les suivants :

1. le formage ; un exemple de pièce en verre métallique base-Magnésium obtenue par formage est donné figure I.19.a (coll. société TiTa Creuset).
2. l'extrusion ; Kawamura et al. étant les premiers à avoir utilisé cette méthode pour fabriquer des pièces à partir de verre métallique base-Zirconium sous forme de poudres [Kawamura *et al.*, 1995; 1996]. Les verres métalliques base-Magnésium peuvent également être mis en forme par ce procédé, des exemples de barreaux extrudés sont donnés figure I.19.b [Puech, 2008].

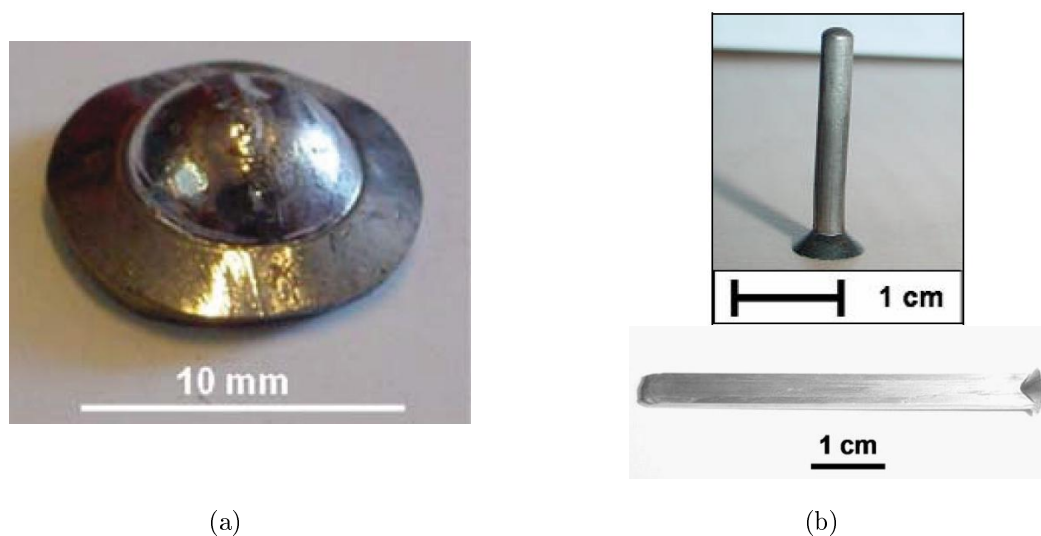


Figure I.19 – Exemple d'une pièce obtenue par formage à 423 K à partir d'une plaque de verre métallique base-Magnésium (coll. société TiTa Creuset) (a). Barreaux extrudés du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ avec une filière ronde sur l'image du haut et une filière carrée sur l'image du bas [Puech, 2008] (b).

3. le laminage ; des disques en verre métallique base-Zirconium ont été récemment laminés par Martinez et al. avec succès. Ils ont pu déformer de manière importante le verre métallique tout en gardant un très bon état de surface [Martinez *et al.*, 2008]. Des plaques de verres métalliques base-Fer ont également pu être laminées avec un très bon contrôle des dimensions finales [Urata *et al.*, 2007].

4. le soufflage ; des exemples de pièces en verre $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ réalisées par cette méthode de mise en forme sont donnés (figure I.20) et mettent en avant l'excellente qualité de surface obtenue [Schroers *et al.*, 2007c; Schroers, 2010].

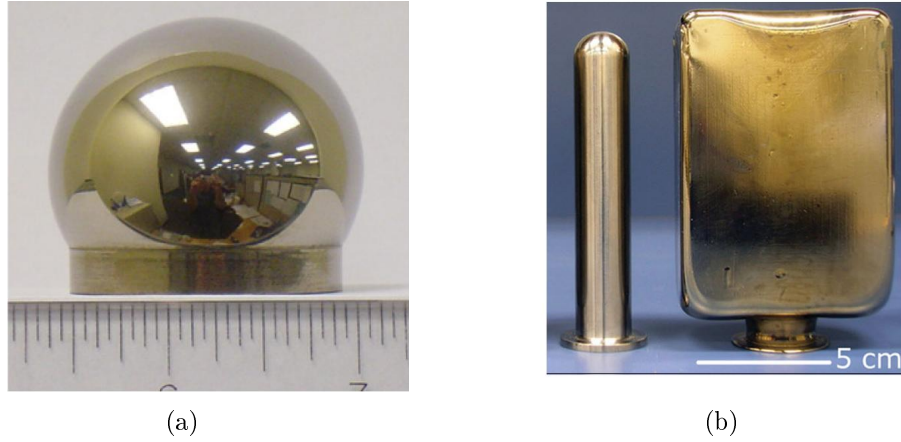


Figure I.20 – Mise en forme par soufflage à chaud d'un disque initial du verre $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ de diamètre 3,5 cm et d'épaisseur 0,8 mm. Une différence de pression de 2.10^5 Pa est appliquée pendant 40 s à 733 K [Schroers *et al.*, 2007c] (a). Remplissage d'un moule par soufflage du verre $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$. La pression appliquée ici est de 10^5 Pa pendant 60 s et les parois de la pièce finale font 2 mm d'épaisseur [Schroers, 2010] (b).

5. la réplcation de forme ; deux exemples sont donnés figure I.21. Cette réplcation peut être effectuée jusqu'à une échelle nanométrique [Saotome *et al.*, 2007].

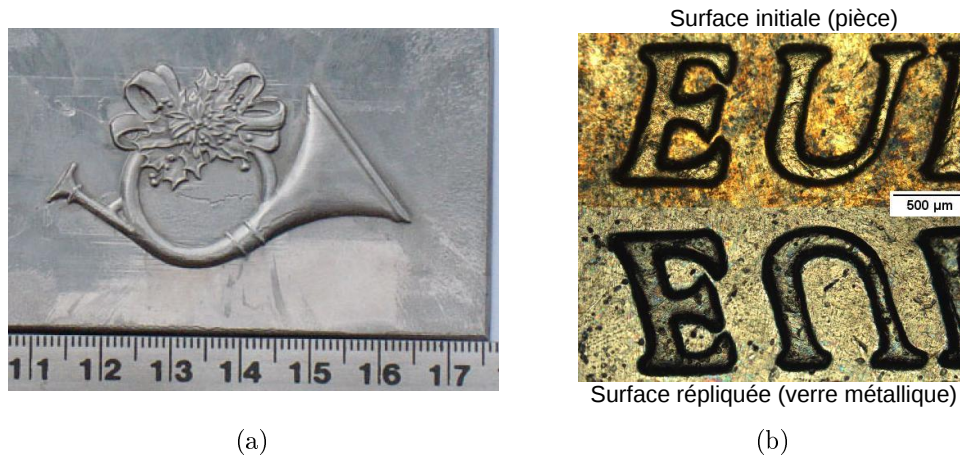


Figure I.21 – Réplication de forme sur une plaque du verre $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ [Schroers, 2010] (a). Réplication de la surface d'une pièce de 10 centimes d'euros sur un verre métallique base-Zirconium à 703 K (b).

6. le micro et nano-formage ; les verres métalliques sont particulièrement adaptés pour la mise en forme de micro et nano-pièces du fait de l'absence de longueur caractéristique interne

dans ces matériaux. Saotome et al. ont été les pionniers dans l'élaboration de pièces miniatures en verre métallique et ont démontré leur remarquable capacité de mise en forme par micro et nano-formage, grâce notamment à leur comportement Newtonien dans leur zone de liquide surfondu [Saotome *et al.*, 2001a; 2001b]. Les pièces sont généralement fabriquées par moulage dans un moule en silicone avec des dimensions pouvant aller de plusieurs millimètres à la dizaine de microns. Quelques exemples de pièces en verre métallique obtenues par micro-formage sont donnés figure I.22 [Kumar *et al.*, 2009].

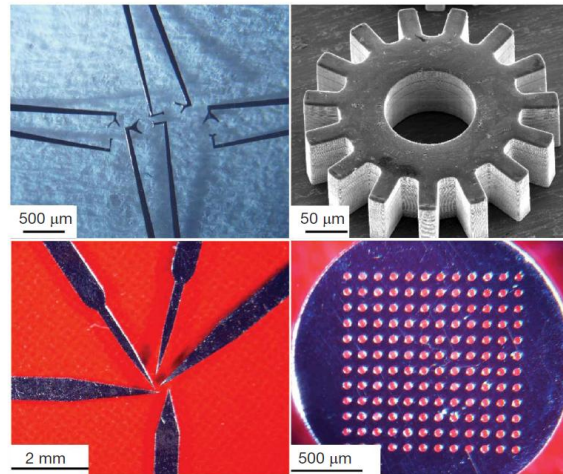


Figure I.22 – Images MEB de micro pièces en verre métallique : des pinces (en haut à gauche), un engrenage (en haut à droite), des scalpels (en bas à gauche) et une membrane (en bas à droite). [Kumar et al., 2009]

Les pièces en verre métallique obtenues par thermoformage sont d'une grande précision en terme de forme et de dimension (grâce au très faible retrait et aux faibles contraintes internes dans le matériau après refroidissement) [Schroers, 2010]. La fabrication de pièces de formes complexes peut notamment être envisagée. Grâce à ces avantages, les verres métalliques peuvent trouver des applications dans les domaines de la micro-électronique (*MEMS : Micro-ElectroMechanical Systems* [Schroers *et al.*, 2007b]), de la micro-mécanique (micro-engrenages [Wang *et al.*, 2009a]) ou encore dans le secteur médical [Kumar *et al.*, 2009]. Leur très bon état de surface obtenu après mise en forme à également permis d'étendre leurs applications dans l'horlogerie [Schroers, 2010] et la bijouterie [Schroers *et al.*, 2007a].

L'absence de plasticité macroscopique de la plupart des verres métalliques est en général un frein au développement de leur utilisation en tant que matériau de structure. Aussi, leurs domaines d'applications possibles se tournent de plus en plus vers des pièces de petites dimensions.

I.2 Les alliages de magnésium

I.2.1 Généralités

Un des principaux intérêts des alliages de magnésium vient de leur légèreté. La masse volumique du magnésium de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ est en effet la plus faible de tous les métaux susceptibles d'un emploi industriel. En comparaison, celle de l'aluminium est de $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle du titane de $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette légèreté les rend potentiellement intéressants pour toutes les applications où l'économie de poids est primordial. Les alliages de magnésium présentent en plus des propriétés intéressantes, telles que des propriétés mécaniques spécifiques élevées (propriétés ramenées à la masse volumique). Grâce à certaines de ces propriétés il est possible d'envisager le remplacement de pièces en acier ou en alliage d'aluminium par un alliage de magnésium. Ils subsistent encore des limitations à l'emploi de ces matériaux, de part leur difficulté de mise en forme à froid, leur tenue mécanique à chaud réduite et leur faible résistance à la corrosion. Leur mauvaise déformabilité à froid vient principalement du fait que les alliages de magnésium cristallisent suivant une structure hexagonale.

I.2.1.1 Principaux type d'alliages et applications

La désignation des alliages de magnésium se compose de deux lettres indiquant les éléments d'alliage suivies de la composition en pourcentage massique. Les éléments d'addition sont représentés par les lettres suivantes : A = aluminium, M = manganèse, Z = zinc, K = zirconium, E = néodyme (terres rares) et W = yttrium. On distingue deux catégories d'alliage de magnésium : les alliages de fonderie et les alliages corroyés. Les alliages de fonderie possèdent de bonnes propriétés de moulage, c'est-à-dire une solidification rapide et une bonne stabilité dimensionnelle. Les alliages de magnésium corroyés peuvent quant à eux être mis en forme par laminage,² forgeage ou filage, ces opérations nécessitant de se faire à chaud, en général entre 523 K et 723 K, afin d'obtenir une capacité de déformation suffisante. La nécessité de travailler à chaud entraîne des coûts plus élevés et donc explique le fait que les alliages corroyés soient peu utilisés. Les alliages de fonderie sont donc actuellement le plus souvent utilisés, bien que leurs propriétés mécaniques soient moins intéressantes par rapport aux alliages corroyés. L'industrie automobile est pour l'instant le secteur qui utilise le plus les alliages de magnésium. On trouve également quelques applications dans l'industrie aérospatiale.

Les propriétés des alliages de magnésium peuvent être améliorées par durcissement structural dans le cas où ils possèdent une quantité de soluté suffisante. L'AZ91, qui contient 9%poids d'aluminium, est sensible au durcissement structural et de nombreux précipités de $Mg_{17}Al_{12}$ vont

2. L'AZ31 étant le seul alliage de magnésium produit par laminage.

pouvoir se former. Tandis que pour l’AZ31, la quantité de $Mg_{17}Al_{12}$ formée lors du traitement thermique est faible et n’induit donc pas d’augmentation de la dureté [Yin *et al.*, 2005].

I.2.2 Comportement mécanique à froid

I.2.2.1 Systèmes de glissement

La déformation plastique des matériaux cristallins se fait principalement grâce au déplacement des dislocations dans leurs plans de glissement. Un plan de glissement est activé lorsque la contrainte limite de cisaillement, appelée cission critique résolue (*CRSS : Critical Resolved Shear Stress*), est atteinte dans le matériau. Il existe plusieurs types de systèmes de glissement dans la structure hexagonale compacte : basal $\{0001\}$, prismatique $\{10\bar{1}0\}$, pyramidal $\pi_1 \{10\bar{1}1\}$ et pyramidal $\pi_2 \{10\bar{1}2\}$. Les vecteurs de Burgers associés sont de type $\langle a \rangle$ ($b = \frac{1}{3} [11\bar{2}0]$) ou $\langle a + c \rangle$ ($b = \frac{1}{3} [11\bar{2}3]$) (figure I.23).

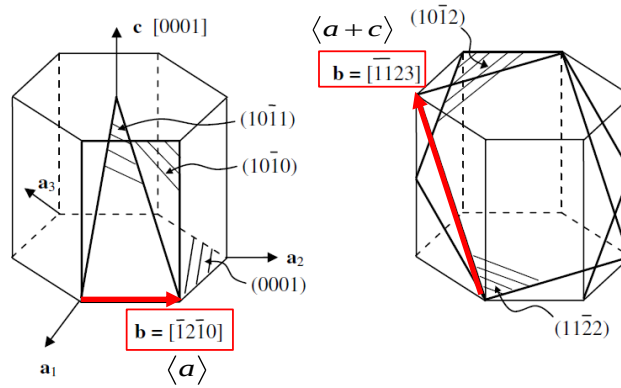


Figure I.23 – Systèmes de glissement dans la structure hexagonale compacte avec les vecteurs de Burgers associés : de type $\langle a \rangle$ pour le système basal, prismatique et pyramidal π_1 et de type $\langle a + c \rangle$ pour le système pyramidal π_2 [Agnew and Duygulu, 2005].

Les travaux de Roberts, Wonsiewicz et Backofen sur la déformation plastique de monocristaux de magnésium ont montré que le magnésium ne possède que deux systèmes de glissement indépendants, tous deux de type glissement basal [Roberts, 1964; Wonsiewicz. and Backofen, 1967]. Le magnésium ne satisfait donc pas au critère de Taylor qui requiert cinq systèmes de glissement indépendants afin d’assurer une bonne déformation plastique [Taylor, 1938]. Néanmoins, les récents travaux d’Agnew et al. sur l’alliage de magnésium AZ31 donnent un rapport des *CRSS* pour le glissement non basal et basal bien inférieur aux valeurs trouvées dans des études précédentes. Ceci suggérerait l’activation de plans de glissement autres que les plans de base [Agnew and Duygulu, 2005]. On considère donc que l’activation des plans de base est

favorisée à température ambiante par rapport aux autres plans cristallographiques mais que l'activation d'autres plans n'est pas à exclure.

La structure hexagonale compacte des alliages de magnésium explique donc leur capacité de déformation à froid limitée. Pour leur mise en forme, on se place généralement à des températures supérieures à 473 K, pour lesquelles les plans prismatiques et pyramidaux vont pouvoir être plus facilement activés.

I.2.2.2 Rôle de la texture cristallographique

La capacité de déformation d'un matériau va dépendre de son nombre de systèmes de glissement mais également de la valeur du facteur de Schmid. Ce facteur est donné par la relation suivante : $m = \cos \theta \cos \chi$, avec θ l'angle entre la normale au plan de glissement et l'axe de sollicitation et χ l'angle entre la direction de glissement et l'axe de sollicitation. Le glissement s'effectuant pour les plans dont la valeur de m est maximale, les plans orientés à 45° par rapport à l'axe de sollicitation seront par exemple les premiers activés. Les plans parallèles à la sollicitation auront quant à eux un facteur de Schmid nul ($\cos \theta = 0$) et donc ne pourront pas participer à la déformation. On comprend donc l'importance de la texture cristallographique : l'orientation des plans de glissement par rapport à l'axe de sollicitation influe fortement sur la réponse mécanique du matériau. La figure I.24 reprend les directions spécifiques d'une plaque laminée : $\vec{DL}$ la direction de laminage, $\vec{DT}$ la direction transverse et $\vec{DN}$ la direction normale, ainsi que l'orientation cristallographique principale des grains à l'issue du laminage. Les alliages corroyés possèdent souvent une texture fibre, c'est-à-dire que la grande majorité des grains ont leurs axes $\vec{c}$ orientés parallèlement à la direction normale $\vec{DN}$.

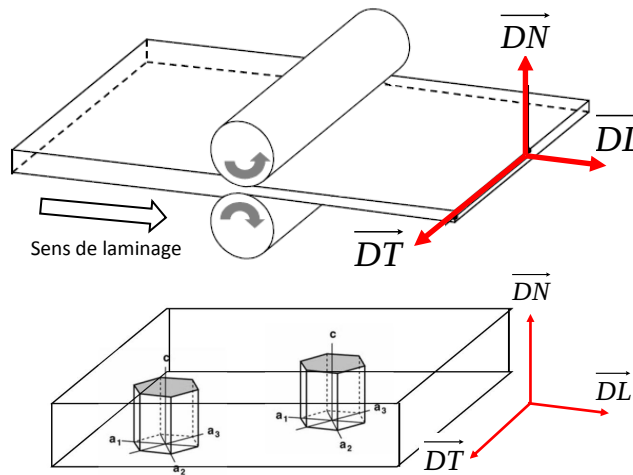


Figure I.24 – Directions spécifiques d'une plaque laminée et orientation cristallographique principale des grains à l'issue du laminage.

Une plaque laminée, dont tous les plans de base sont orientés parallèlement à la direction

$\vec{DN}$, présente un facteur de Schmid nul dans le cas d'une sollicitation suivant les directions $\vec{DL}$ ou $\vec{DT}$. Dans ce cas limite les plans de base ne permettent pas d'accommoder la déformation, les plans de glissement non-basaux et/ou d'autres mécanismes contribuent alors à la déformation.

Les figures de pôles réalisées par Agnew et al. sur un alliage de magnésium préalablement laminé présentent bien une texture fibre (figure I.25.a) [Agnew and Duygulu, 2005]. La figure de pôle (0002) montre une forte concentration du signal au centre qui indique qu'une grande proportion des plans de base est orientée dans une même direction. En reprenant le schéma d'orientation d'une plaque laminée figure I.24, on a donc les plans de base orientés en majorité parallèlement aux directions $\vec{DL}$ et $\vec{DT}$. La répartition symétrique du signal en périphérie de la figure de pôle des plans prismatiques (10 $\bar{1}$ 0) signifie qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle de ces plans.

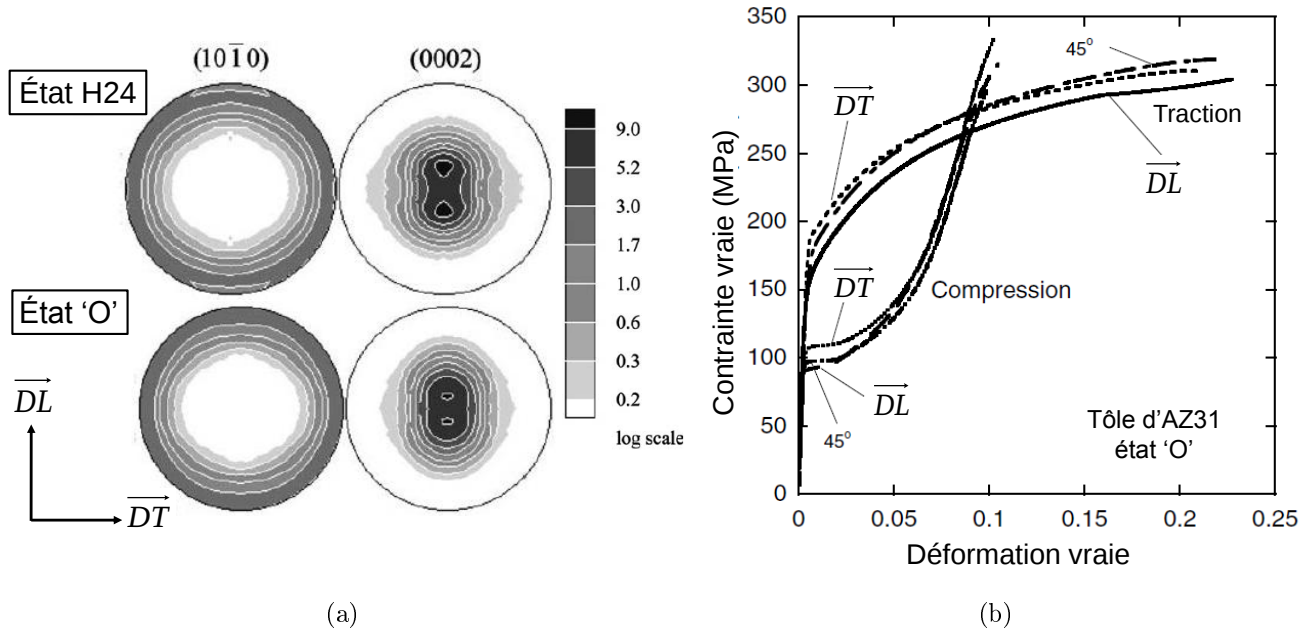


Figure I.25 – Figures de pôles (10 $\bar{1}$ 0) et (0002) de l'alliage AZ31 à l'état laminé (état H24) et après un recuit d'1h à 618 K (état 'O') [Agnew and Duygulu, 2005] (a). Courbes contrainte-déformation en traction et en compression d'une tôle d'AZ31 à l'état 'O' suivant trois directions par rapport à la direction de laminage de la tôle ($0^\circ(\vec{DL})$, 45° et $90^\circ(\vec{DT})$) [Lou et al., 2007] (b).

La direction de cisaillement privilégiée des plans de glissement étant celle orientée à 45° par rapport à l'axe de sollicitation, dans cette configuration, les plans de base présentent donc un facteur de Schmid faible. Néanmoins, une déformation importante est obtenue lors d'une sollicitation en traction à température ambiante (figure I.25.b). Cette capacité de déformation peut être en partie liée à l'écart de la texture à une fibre parfaite, qui permet alors l'activation de certaine proportion des plans de base, mais aussi à l'activation de plans non-basaux [Agnew and Duygulu, 2005]. On observe également sur la figure I.25.a un étalement de la texture légèrement

plus important dans la direction de laminage ($\vec{DL}$). Cet étalement non symétrique de la texture conduit généralement à une anisotropie de contrainte, comme on peut le voir sur les courbes de la figure I.25.b. Les contraintes sont plus fortes dans la direction $\vec{DT}$ que $\vec{DL}$, que se soit en traction ou en compression. Cette différence s'explique par le fait qu'un étalement plus important dans la direction $\vec{DL}$ entraîne un facteur de Schmid plus grand et donc une activation des plans de base plus facile. Inversement la contrainte seuil pour activer les plans de base est donc plus élevée dans la direction $\vec{DT}$.

On remarque également que la limite d'élasticité est deux fois plus élevée en traction qu'en compression ainsi qu'un coefficient d'écrouissage plus fort dans le cas de la compression. Cette différence de comportement entre la traction et la compression est généralement attribuée à l'activation du maclage.

I.2.2.3 Rôle du maclage

Les structures hexagonales compactes ont la capacité d'activer du maclage, en plus du glissement des dislocations, comme autre mécanisme de déformation. Le maclage est un mouvement de cisaillement local d'un volume défini du cristal contrairement au glissement qui se déroule sur un plan cristallin unique. Reed et al. ont mesuré une *CRSS* permettant d'activer du maclage pour du magnésium pur, 10 fois supérieure à celle du glissement basal [Reed-Hill and Robertson, 1957]. Le maclage prend place dans les alliages monocristallins uniquement si les plans de base sont orientés défavorablement par rapport à l'axe de sollicitation. Mais ce critère ne semble pas suffisant pour prédire l'activation de maclage ou non puisque Belle et al. ont montré que le mode de sollicitation (traction ou compression) influait également [Bell and Cahn, 1957]. Les courbes de traction suivent une forme standard tandis que les courbes de compression présentent une courbure inversée, caractéristique de l'activation du maclage lors de la déformation (figure I.25) [Lou *et al.*, 2007].

I.2.3 Comportement mécanique à chaud

L'augmentation de la température va permettre d'activer d'autres mécanismes de déformation engendrant ainsi une plus grande déformation des matériaux. Il existe trois grands mécanismes de déformation à chaud : le fluage par mouvement des dislocations, le glissement aux joints de grains et le fluage par diffusion. Ces trois mécanismes peuvent être décrits par la loi de fluage suivante :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{DGb}{k_B T} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p, \quad (\text{I.9})$$

avec A une constante (sans unité), k_B la constante de Boltzmann, T la température (K),

$D = D_o \exp(-Q/RT)$ le coefficient de diffusion approprié ($m^2.s^{-1}$), σ la contrainte d'écoulement, E le module d'élasticité, b le vecteur de Burgers, d la taille de grain moyenne, n l'exposant de contrainte et p le coefficient de sensibilité de la vitesse de déformation à la taille des grains. On utilise également souvent le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation m , qui est l'inverse de l'exposant de contrainte n . Les valeurs de D , p et n vont permettre d'indiquer la prédominance d'un des mécanismes de déformation par rapport à l'autre.

I.2.3.1 Déformation par mouvement des dislocations

À chaud, en plus du mouvement des dislocations par glissement, vient s'ajouter la montée des dislocations. La déformation va alors être contrôlée par le mécanisme le plus lent des deux. Pour ce mécanisme la taille de grain n'intervient quasiment pas ($p \approx 0$), le fluage est alors décrit par une loi puissance avec n supérieur ou égal à 3 et Q correspond alors à l'énergie d'activation de la diffusion en volume. En plus de ces phénomènes thermoactivés qui se mettent en place, la bonne déformabilité des alliages de magnésium provient également de la chute de la *CRSS* des plans non-basaux. Une étude a été faite sur l'évolution de la *CRSS* des différents plans activables par Barnett et al. Ils ont constaté qu'à 400 K la valeur de la *CRSS* des plans non basaux chutait d'un facteur 100, alors que celle du glissement basal diminuait d'un facteur d'environ 1,2 [Barnett *et al.*, 2004].

Lors d'une forte déformation à chaud du matériau une recristallisation dynamique peut avoir lieu en même temps que le matériau se déforme ; ce qui a été observé dans le cas d'alliages de magnésium [Boissière, 2008; del Valle and Ruano, 2008; Tan and Tan, 2003a].

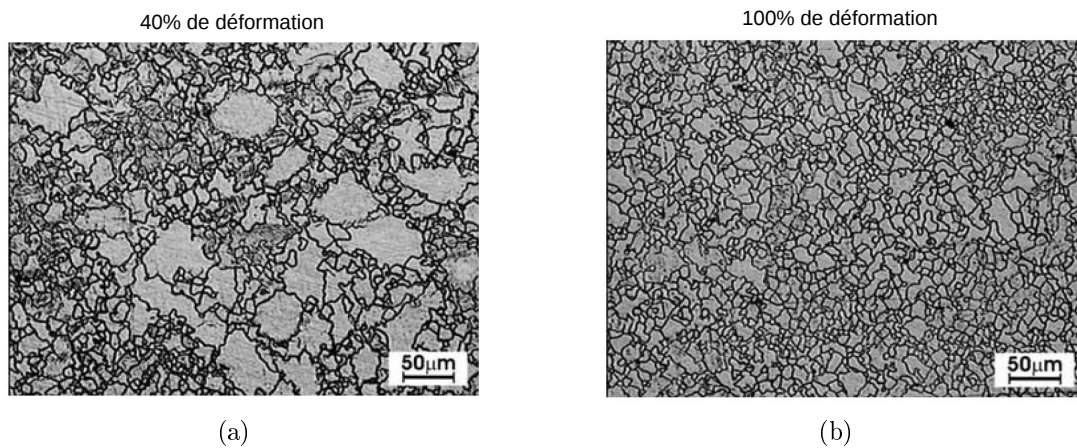


Figure I.26 – Microstructures de l'alliage AZ31 au cours d'un essai de traction à 523 K et une vitesse de déformation de $1.10^{-4} s^{-1}$: après 40% de déformation (a) et après 100% de déformation (b) [Tan and Tan, 2003a].

Tan et al. ont montré que les paramètres permettant un affinement maximal de la microstructure, dans le cas de l'AZ31 (d'une taille de grains initiale de 12 μm), sont une température de

523 K et une vitesse de déformation de 1.10^{-4} s^{-1} . La figure I.26 présente leurs microstructures observées après différents taux de déformation [Tan and Tan, 2003a].

Maclage à haute température : Le paramètre de Zener-Hollomon, défini par l'équation I.10, permet d'obtenir une équivalence température-vitesse de déformation.

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right), \quad (\text{I.10})$$

avec $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation, Q_v l'énergie d'activation de la diffusion en volume, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En fonction de ce paramètre Z et de la taille de grain, Barnett et al. ont tracé le diagramme figure I.27, qui permet de prédire les zones de prédominance du maclage par rapport au glissement des dislocations [Barnett *et al.*, 2004]. La variable d^* correspond à la taille de grain critique pour laquelle on passe d'un mécanisme à l'autre.

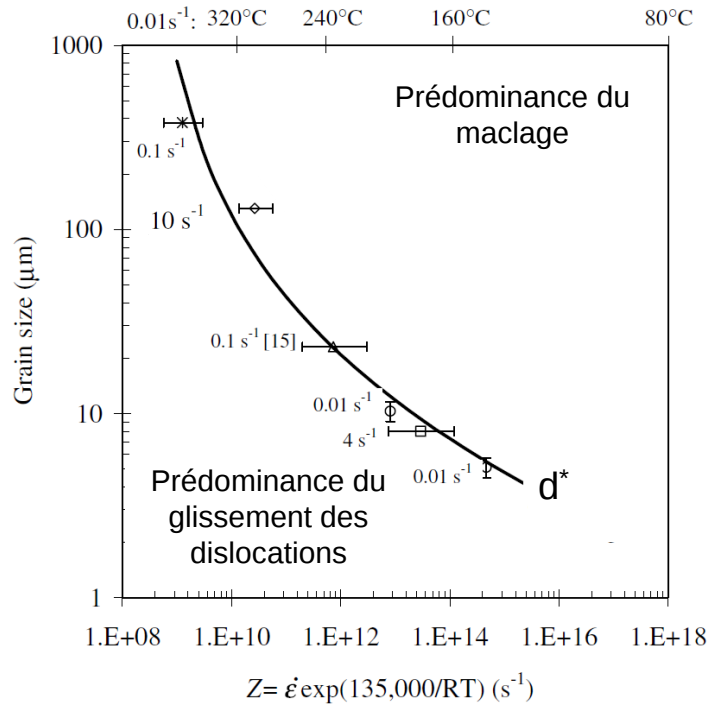


Figure I.27 – Transition entre un mécanisme de déformation par maclage et par mouvement de dislocations, en fonction du paramètre de Zener-Hollomon et de la taille de grains dans le cas d'une sollicitation en compression [Barnett et al., 2004].

Par exemple pour une taille de grain de $25 \mu\text{m}$ et une vitesse de déformation maximale de 1.10^{-3} s^{-1} , l'activation du maclage se fera pour un Z supérieur à environ 7.10^{11} s^{-1} et donc pour des températures inférieures à environ 473 K.

I.2.3.2 Glissement aux joints de grains

Bien que la déformation par mouvement des dislocations soit le mécanisme le plus courant, il est possible de se placer dans des conditions de superplasticité en activant du Glissement aux Joints de Grains (GJG), permettant généralement d'obtenir des déformations très importantes. La valeur de n de l'équation de fluage (équation I.9) est alors proche de 2 et la taille de grains a alors une grande influence. Les valeurs de p diffèrent suivant que le glissement aux joints de grains est accommodé par la diffusion en volume ($p = 2$) ou par la diffusion aux joints de grains ($p = 3$). Un comportement superplastique a été observé pour de nombreux alliages de magnésium et les études réalisées montrent que le glissement aux joints de grains est favorisé pour des tailles de grains fines. L'obtention d'une microstructure fine peut se faire par un traitement thermo-mécanique classique de recristallisation ou bien par Extrusion Coudée à Aire Egale (ECAE) [Mussi, 2003; Lapovok *et al.*, 2008]. Des valeurs d'allongement à rupture en traction de 300% à 900% ont pu être obtenues dans le cas d'alliages traités thermo-mécaniquement [Lapovok *et al.*, 2008]. Une autre approche proposée par Tan et al. consiste à engendrer de la recristallisation dynamique afin que les grains issus de cette recristallisation permettent du glissement aux joints de grains et ainsi une déformation superplastique de l'alliage [Tan and Tan, 2003b].

Outre le rôle essentiel d'une taille de grains fine, les auteurs ont mis en évidence l'importance de la vitesse de déformation et de la température dans l'activation du glissement aux joints de grains [del Valle *et al.*, 2005; Boissière, 2008].

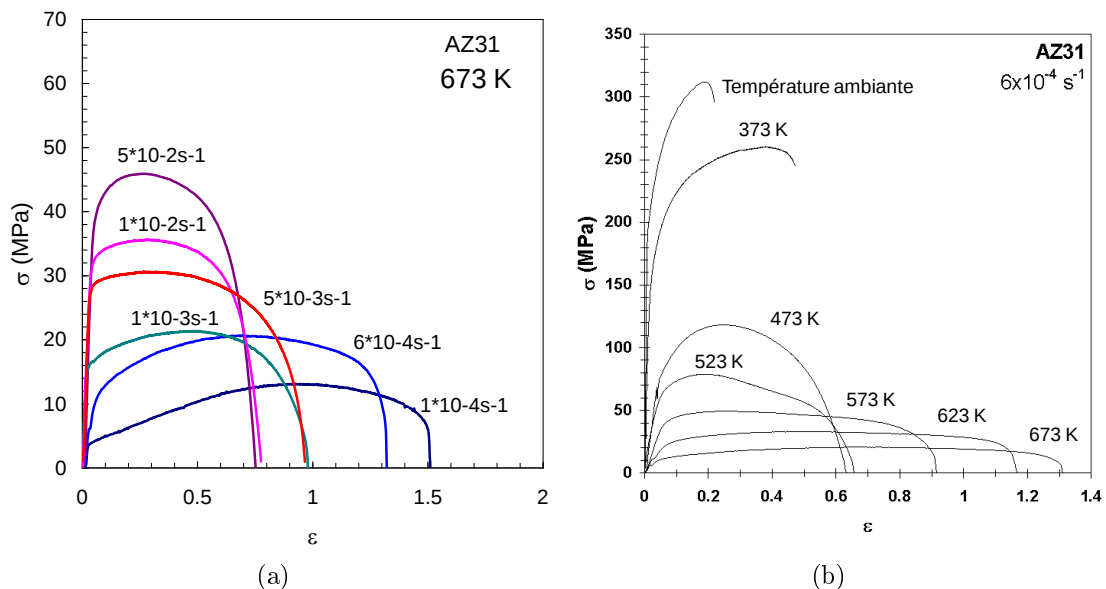


Figure I.28 – Courbes contrainte-déformation en traction d'un alliage d'AZ31 avec une taille de grains initiale de $15 \mu\text{m}$. Effet de la vitesse de déformation sur l'allongement à rupture à une température de 673 K (a). Effet de la température sur l'allongement à rupture à une vitesse de déformation de $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (b). [Boissière, 2008]

Les courbes de la figure I.28 montrent que la capacité de déformation augmente grandement pour des vitesses de déformation faibles et pour des températures élevées. La figure I.28.a montre qu'une diminution de la vitesse de déformation diminue la contrainte d'écoulement et augmente la déformation à rupture et sur la figure I.28.b, on constate bien que l'augmentation de la température améliore la capacité de déformation du matériau.

I.2.3.3 Domaine des mécanismes de déformation

À chaud la capacité de déformation du matériau est liée au coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation m , qui indique notamment le mécanisme de déformation préférentiel. Pour une température donnée, en traçant le logarithme de la contrainte d'écoulement en fonction du logarithme de la vitesse de déformation, on obtient une droite dont la pente nous donne la valeur de m . La valeur de m permet alors de délimiter rapidement les domaines de prédominance des mécanismes de déformation : pour $m \leq 0,3$ on a plutôt du mouvement des dislocations et pour $m \approx 0,5$ on a plutôt du glissement aux joints de grains. Sur la figure I.29 sont regroupées les mesures de contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures dans le cas d'un alliage de magnésium AZ31 d'une taille de grain d'environ $15 \mu m$ [Boissière, 2008].

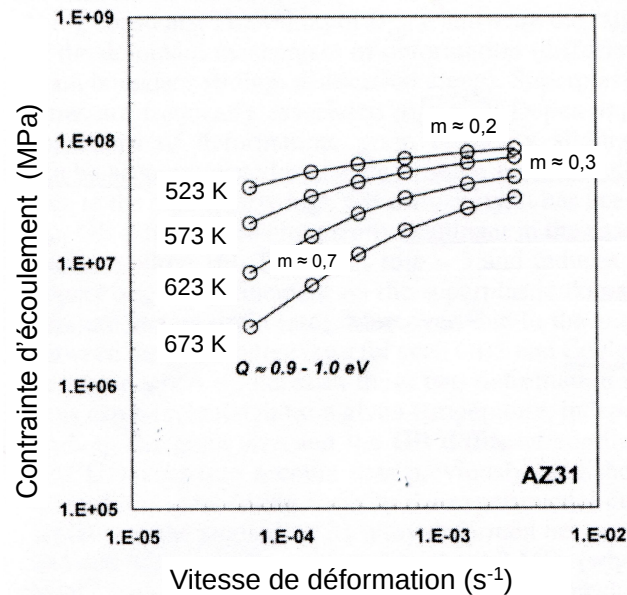


Figure I.29 – Courbes de contraintes d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures mesurées pour un alliage de magnésium AZ31. La valeur du coefficient de sensibilité à la vitesse m est donnée par la pente des droites. [Boissière, 2008]

D'après les courbes de la figure I.29, pour une température donnée, m diminue lorsque la

vitesse de déformation augmente et pour une vitesse de déformation donnée, m augmente avec la température qui augmente. Ces variations de m indiquent un changement de mécanisme de déformation. Pour une température de 673 K, à partir d'une vitesse de déformation de 6.10^{-4} s^{-1} , m prend des valeurs supérieures à 0,5 qui sont associées à l'activation du glissement aux joints de grains. On peut ainsi définir un domaine susceptible de mettre en jeu de la superplasticité.

I.3 Assemblage de multi-matériaux

Parmi les différents modes d'assemblage existants on distingue :

- l'assemblage mécanique (vissage, rivetage, etc.),
- l'assemblage thermique (soudage, brasage, etc.),
- l'assemblage thermo-mécanique (co-laminage, co-extrusion, forgeage, etc.),
- l'assemblage physico-chimique (collage).

Nous n'aborderons ici que les modes d'assemblage thermique et thermo-mécanique, qui se rapprochent le plus du procédé utilisé dans ce travail. Plusieurs méthodes ont été expérimentées dans la littérature, plus ou moins avec succès, en vue d'assembler des métaux, des verres métalliques et plus récemment ces deux types de matériaux entre eux.

I.3.1 Métaux-métaux

Les procédés décrits ici ont été retenus entre autres car ils sont utilisés pour l'assemblage des alliages légers. Le soudage-diffusion et le co-laminage sont des procédés relativement bien connus et se rapprochant le plus du procédé de co-pressage utilisé dans ce travail de thèse. Nous évoquerons également des études utilisant un verre métallique comme "alliage de brasage" qui nous ont paru originales et intéressantes. De nouvelles technologies sont en cours de développement afin d'assembler des alliages légers comme le soudage par friction (*FSW : Friction Stir Welding*) et le soudage laser. Le soudage par friction ayant été transposé pour assembler des verres métalliques entre eux ainsi qu'un métal avec un verre métallique, nous allons en dire un mot.

Le soudage par friction est un procédé de soudage à l'état solide datant des années 1990, pour lequel les matériaux à assembler sont portés à une température inférieure à leur point de fusion. Le principe est de plastifier la matière grâce à la chaleur produite par le frottement de l'outil en rotation sur les deux pièces à souder (une publication de Nandan et al. passe en revue cette technique et ses applications [Nandan *et al.*, 2008]). Bien qu'initialement cette méthode ait été mise au point pour des alliages d'aluminium [Steuwer *et al.*, 2006; Sundaram and Murugan, 2010], elle est maintenant utilisée pour souder des alliages de magnésium [Xunhong and Kuaishu, 2006; Commin *et al.*, 2009; Padmanaban and Balasubramanian, 2010]. Les auteurs reportent une résistance à la traction de la soudure allant de 72% à 97% de la résistance en traction de l'alliage de magnésium de base utilisé. Kwon et al. reportent également le soudage d'un alliage de magnésium avec un alliage d'aluminium via le soudage par friction, ils mesurent une résistance en traction de la soudure de 132 MPa, ce qui représente environ 66% de la résistance en traction

de l'alliage d'aluminium concerné [Kwon *et al.*, 2008].

I.3.1.1 Soudage-diffusion

Principe du soudage-diffusion : Le soudage-diffusion consiste à maintenir deux surfaces planes en contact sous l'effet d'une faible pression, telle qu'elle n'induit pas de déformation plastique macroscopique trop importante, à une température comprise entre $0,5-0,9 T_m$ ($T_m(K)$ étant la température de solidus du matériau considéré) et pendant une durée pouvant aller de quelques minutes à plusieurs heures. Le soudage-diffusion se fait donc à l'état solide (sans fusion des matériaux à assembler), conduisant à une interface dont les propriétés mécaniques sont proches du matériau de base. L'assemblage à l'état solide nécessite un contact intime entre les deux matériaux, or la rugosité initiale de la surface et la présence éventuelle d'une couche d'oxyde, vont limiter ce contact. Il faut donc arriver à combler les cavités résultantes de la rugosité et casser la couche d'oxyde. Le soudage-diffusion comporte les étapes suivantes (figure I.30) :

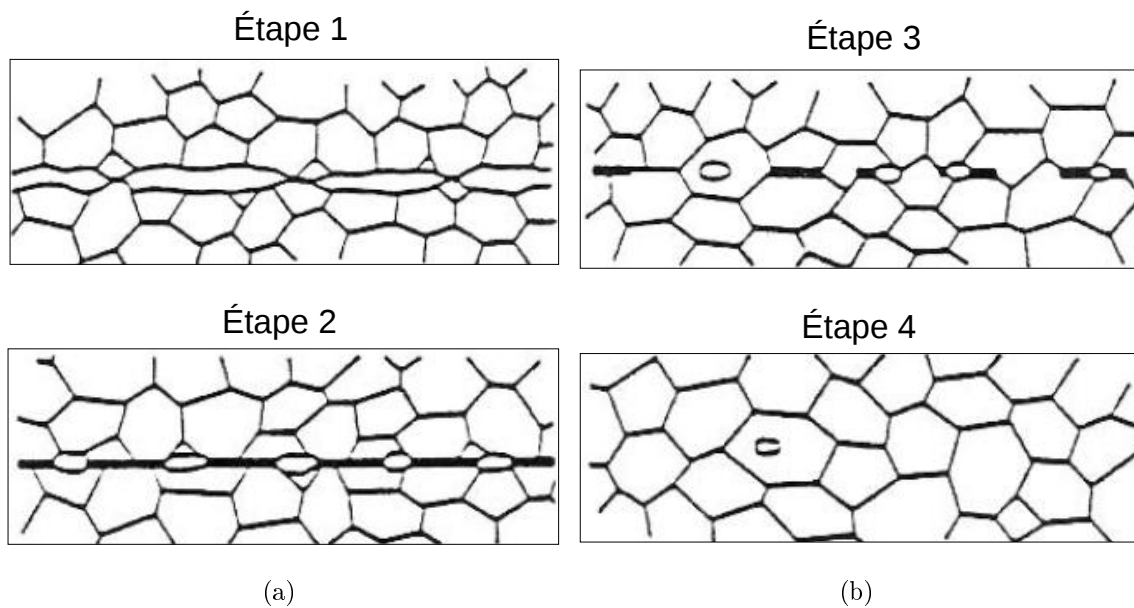


Figure I.30 – Différentes étapes du soudage-diffusion [Sanders and Ramulu, 2004].

- Le contact entre les deux matériaux se fait initialement au niveau des aspérités présentes initialement à leurs surfaces (étape 1).
- Ces aspérités vont ensuite se déformer plastiquement sous la pression exercée, augmentant ainsi la surface de contact et créant des cavités à l'interface (étape 2).
- La déformation de la matrice environnant les cavités et la diffusion aux joints de grains vont ensuite permettre la fermeture progressive de ces cavités à l'interface (étape 3).

- La diffusion en volume prend le relais et va permettre la fermeture de la quasi totalité des pores restants (étape 4).

Les paramètres clés contrôlant la qualité de l’adhésion des interfaces par soudage-diffusion sont la température, la pression appliquée, la rugosité initiale et le temps de maintien en contact des surfaces. Il existe notamment une relation entre la pression et le temps de soudage conduisant à une interface sans défaut.

Le soudage-diffusion est particulièrement intéressant pour assembler des matériaux présentant de la superplasticité car cela permet d’accélérer le soudage-diffusion grâce aux points suivants [Maehara *et al.*, 1988] :

- À une température donnée, la déformation se fait en général pour des contraintes faibles, facilitant ainsi la première étape du procédé lors de la création des contacts et du remplissage des cavités par déformation plastique.
- La superplasticité est le plus souvent observée pour des alliages dont la taille de grains est fine. Le nombre de joints de grains est donc plus important, la diffusion est alors favorisée et la dernière étape de fermeture des cavités est ainsi accélérée.

Exemples d’assemblage par soudage-diffusion : Plusieurs alliages superplastiques ont pu être assemblés de manière très satisfaisante par soudage-diffusion, comme les alliages de titane [Wisbey *et al.*, 1994; Salehi *et al.*, 1992], les alliages d’aluminium [Pilling and Ridley, 1987; Sunwoo, 1994; Sunwoo and Lum, 1995], les aciers [Ridley *et al.*, 1992] ou plus récemment les alliages de magnésium [Somekawa *et al.*, 2001; 2003c; 2003a]. Les conditions optimales de soudage-diffusion dans le cas de plusieurs alliages de titane et d’aluminium ont pu être identifiées. Deux exemples d’alliages sont donnés dans le tableau I.2 avec les contraintes à rupture en cisaillement des interfaces obtenues dans chacun des cas.

Matériau	Température (K)	Pression (MPa)	Temps de maintien(h)	$\tau_{\text{cisaillement}}$ (MPa)
Ti-6Al-4V (poids%) [1]	1173-1223	2	1,5	200-500
Al-7475 [2]	788-823	2-20	2-12	40-150

Tableau I.2 – Conditions optimales de soudage-diffusion dans le cas d’un alliage de titane et d’un alliage d’aluminium, avec la contrainte à rupture en cisaillement de l’interface mesurée. [1] = [Sanders and Ramulu, 2004] et [2] = [Pilling and Ridley, 1987]

Somekawa *et al.* ont réalisé plusieurs études sur l’adhésion du magnésium pur, puis sur l’alliage de magnésium AZ31, afin de déterminer les conditions optimales d’une bonne adhé-

sion de ces matériaux entre eux [Somekawa *et al.*, 2001; 2003c]. L'avantage des alliages de magnésium par rapport aux alliages Ti ou Al, est la possibilité de les déformer superplastiquement pour des températures plus faibles [Somekawa *et al.*, 2003a]. Le tableau I.3 récapitule les conditions optimales de soudage-diffusion dans le cas du magnésium pur et pour trois alliages d'AZ31 avec des tailles de grains différentes. Les auteurs considèrent que l'adhésion est bonne lorsque le rapport entre la contrainte de cisaillement à rupture de l'interface (τ_i) et la contrainte de cisaillement du matériau seul (τ_p) est supérieur à 0,80 [Ridley *et al.*, 1992; Somekawa *et al.*, 2001]. Aussi on a reporté dans le tableau I.3 les valeurs de ce rapport calculé dans chaque cas.

Matériau	Température (K)	Pression (MPa)	Temps de maintien (h)	τ_i (MPa)	τ_i/τ_p
Mg pur - 85 μm [1]	673	20	1	104	0,88
AZ31 - 28 μm [2]	673	5	3	77	0,90
AZ31 - 16,8 μm [3]	673	3	3	77	0,85
AZ31 - 11 μm [2]	673	3	2	83	0,92
AZ31 - 8,5 μm [4]	523	20	1	68,5	0,80

Tableau I.3 – Conditions optimales de soudage-diffusion dans le cas du magnésium pur et de trois alliages d'AZ31 avec des tailles de grains différentes. La valeur du rapport τ_i/τ_p donnée dans chacun des cas indique une bonne qualité d'adhésion. [1] = [Somekawa *et al.*, 2001], [2] = [Somekawa *et al.*, 2003b], [3] = [Somekawa *et al.*, 2003a] et [4] = [Somekawa *et al.*, 2003c].

I.3.1.2 Brasage

On trouve de nombreuses études utilisant un verre métallique comme alliage de brasage afin d'assembler deux matériaux cristallins (métaux ou céramiques). Le brasage s'effectue généralement à une température supérieure à la température de solidus de l'alliage utilisé et nécessite donc dans le cas des verres métalliques une vitesse de refroidissement suffisamment élevée pour empêcher la cristallisation. Les raisons qui font des verres métalliques de potentiels candidats au brasage sont les suivantes : leur faible module élastique, leur faible retrait au refroidissement, leur grande résistance mécanique et l'existence d'un domaine de liquide surfondu. Terajima *et al.* reportent le soudage du cuivre avec comme alliage de soudage un verre base-Palladium ($Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$) [Terajima *et al.*, 2008]. Les auteurs mesurent des contraintes à rupture en traction entre 20 et 250 MPa. Ces valeurs sont bien loin de celle du verre base-Palladium utilisé qui est d'environ 1,4 GPa alors que la rupture se produit dans le verre métallique et non pas à l'interface. Des porosités résiduelles présentes dans le verre métallique après brasage semblent être à l'origine des faibles valeurs et de la disparité des contraintes à rupture mesurées [Terajima *et al.*, 2008].

Lee et al. ont quant à eux réalisé avec succès des soudures titane-titane [Lee *et al.*, 2010a] et titane-cuivre [Lee *et al.*, 2010b] par l'intermédiaire du verre métallique $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (Vitreyloy 1). L'utilisation d'un verre métallique dans ce cas permet d'abaisser la température de brasage (< 1073 K) et ainsi d'éviter des changements indésirables de microstructure du titane. L'assemblage titane-titane via le Vitreyloy 1 donne une résistance maximale à la traction de 397 MPa avec une rupture se produisant dans le titane (la résistance en traction du titane est de 406 MPa) [Lee *et al.*, 2010a]. Dans le cas du soudage de titane-cuivre, la résistance maximale en traction obtenue est de 172 MPa, comparée à celle du cuivre qui est de 187 MPa [Lee *et al.*, 2010b].

I.3.1.3 Thermoformage

Suh et al. ont mis au point une nouvelle technique de soudage afin d'assembler du cuivre via un verre base-Platine ($Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$) [Suh *et al.*, 2008]. Cette technique consiste à se placer à une température supérieure à la transition vitreuse du verre utilisé (ici $T_g \approx 500$ K) dans une enceinte sous vide, en maintenant une faible pression (ici de 0,76 à 5,2 MPa) et pendant 2 minutes (figure I.31.a). L'idée est de tirer profit des faibles valeurs de viscosités des verres métalliques dans leur zone de liquide surfondu, de la même façon que lors de la mise en forme des verres métalliques par micro-formage ou par réplcation de forme. On s'attend dans ces conditions à ce que le verre vienne "mouiller" l'interface et adhérer au métal mis en contact. D'après leurs essais, il apparaît qu'une charge minimale soit nécessaire pour faire adhérer le verre métallique au cuivre et, qu'à partir d'une certaine valeur, l'augmentation de la charge n'améliore pas la qualité d'assemblage.

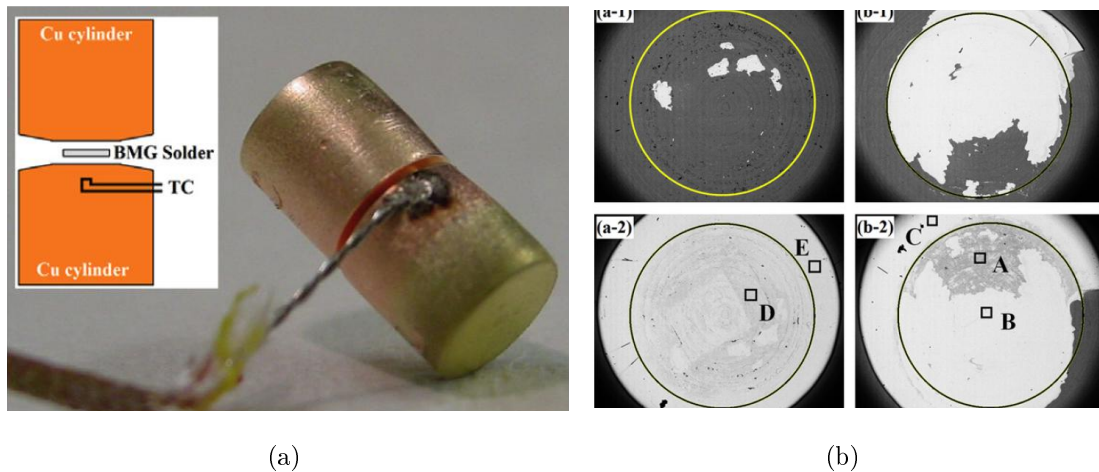


Figure I.31 – Schéma de la configuration de l'échantillon avant soudage et photo de l'échantillon après soudage (a). Surfaces de rupture d'échantillons soudés à 563 K (a-1 et a-2) et 573 K (b-1 et b-2). Le cuivre apparaît en noir et le verre base-Platine en blanc. Les cercles d'un diamètre de 3 mm représentent la surface initiale du verre métallique (b). [Suh et al., 2008]

Les surfaces de rupture après essai de traction (figure I.31.b) confirment la bonne adhésion entre les deux parties en cuivre puisque du verre métallique est resté soudé sur la surface de chaque partie en cuivre. La résistance en traction maximale obtenue est de 50 MPa, valeur que les auteurs trouvent encourageante étant donné que la résistance en traction de l'étain, actuellement utilisé comme alliage de brasage en microélectronique, est aux alentours de 50 MPa [Suh *et al.*, 2008].

I.3.1.4 Co-laminage à chaud

Le co-laminage à chaud est un procédé de soudage à l'état solide qui consiste à déformer de manière importante plastiquement les deux matériaux à assembler. La qualité de l'adhésion dépend principalement de la température, de la pression, du temps de contact entre les deux couches (donc de la vitesse de laminage) et du rapport de réduction (donc de la déformation plastique de l'ensemble). Ce procédé permet généralement d'obtenir une bonne adhésion des interfaces mises en jeu [Carreño *et al.*, 2003; Slámová *et al.*, 2007]. On l'utilise entre autre pour élaborer des composites multicouches, combinant un matériau de renfort et un matériau ductile, qui permet généralement d'améliorer la ténacité de la structure. Cepeda *et al.* ont par exemple combiné un alliage d'aluminium 7075 avec un alliage d'aluminium 2024 en empilant plusieurs couches de ces matériaux et en les co-laminant à 738 K (correspondant à la température de remise en solution de l'alliage 7075) en effectuant plusieurs passes de 4 à 8% de réduction à chaque fois [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2010]. Leurs mesures de résistance de chacune des interfaces du multicouche en cisaillement donnent une contrainte à rupture maximale de 112 MPa et la rupture a toujours lieu le long de l'interface entre les deux alliages d'aluminium utilisés. En comparaison la contrainte de cisaillement maximale de l'Al 7075-T6 est de 279 MPa et celle de l'Al 2024-T3 de 236 MPa [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2010].

Le principal problème rencontré pour assembler des alliages d'aluminium provient de la couche protectrice d'alumine qui se forme spontanément à la surface du matériau. Cette couche d'oxyde se retrouve alors aux interfaces des différentes couches d'alliage d'aluminium composant le co-laminé. Lors du co-laminage l'alliage d'aluminium se déforme plastiquement tandis que l'alumine, plus fragile, n'a pas d'autre choix que de se fracturer sous la déformation imposée. L'alliage d'aluminium va alors "s'écouler" entre les particules d'alumine et créer des points de contact intimes entre les différentes couches. Au niveau de ces points de contact, la diffusion des éléments va être favorisée et donc l'adhésion entre les couches le sera également [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2008b]. Cepeda *et al.* ont étudié plus précisément l'influence de l'épaisseur de cette couche d'alumine sur, entre autre, la résistance mécanique des interfaces de multicouches composés de l'alliage Al 6082 et de l'Al 5050 [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2008a]. Ils ont pour cela volontairement

fabriqué une couche d'alumine à la surface des alliages d'aluminium par anodisation, puis ils ont comparé le comportement d'échantillons co-laminés à un même taux de déformation mais ayant des couches d'alumine initiales de différentes épaisseurs : 2,5 nm pour la couche d'oxyde native, 0,3 μm (figure I.32.a) et 1,84 μm (figure I.32.b) pour les couches d'oxyde fabriquées par anodisation.

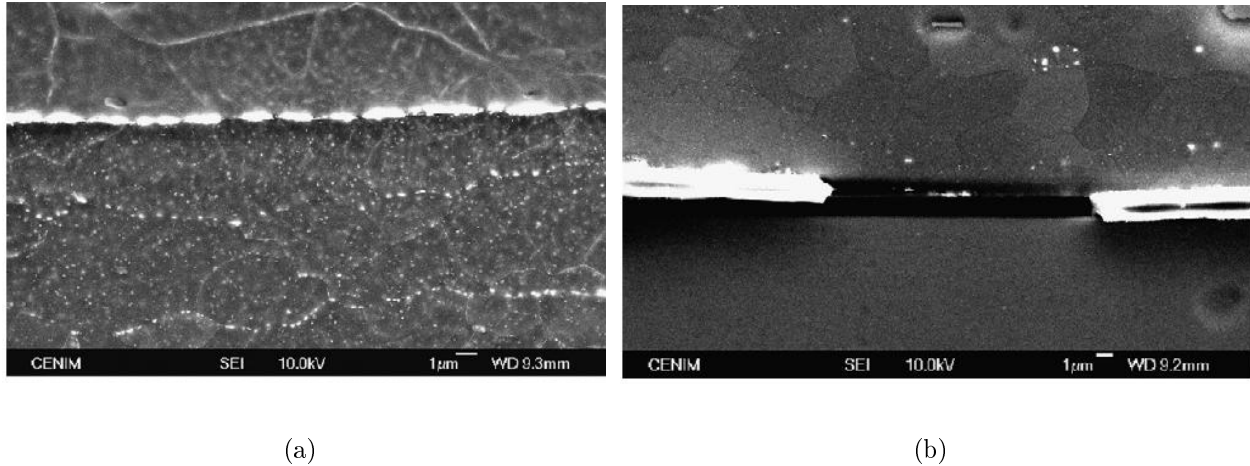


Figure I.32 – Images MEB des interfaces de co-laminés à chaud de plusieurs couches de deux alliages d'aluminium, avec des épaisseurs initiales d'alumine différentes : 0,3 μm (a) et 1,84 μm (l'ombre noire entre les deux fragments d'oxyde est due à un artefact de mesure, il y a bien adhésion entre les deux couches à cet endroit là) (b). Les fragments d'alumine apparaissent en blanc entre les deux couches d'alliage d'aluminium. [Cepeda-Jiménez et al., 2008a]

D'après cette étude, ils montrent que la taille des fragments d'oxydes et l'espacement entre ces derniers dépendent de l'épaisseur initiale d'oxyde. Plus l'oxyde est épais et plus la taille des fragments, ainsi que l'espacement entre eux, seront grands. La contrainte à rupture en cisaillement maximale des interfaces, quelle que soit l'épaisseur d'oxyde, est d'environ 50 MPa, ce qui est cohérent avec le fait que toutes les interfaces ont une même surface de contact créée entre les deux matériaux. La rupture a lieu systématiquement dans l'Al 5050, qui a une plus faible résistance mécanique en cisaillement ($\tau = 62$ MPa) que l'Al 6082 ($\tau = 154$ MPa). En revanche l'interface dont la couche d'oxyde est la plus épaisse est moins tenace [Cepeda-Jiménez et al., 2008a].

I.3.2 Verre métallique-verre métallique

La capacité de soudage des verres métalliques est un enjeu important afin de pouvoir tirer profit de tout leur potentiel en tant que matériaux de structure. Plusieurs techniques ont ainsi été expérimentées en vue d'assembler des verres métalliques entre eux. La réussite du soudage des verres métalliques implique de conserver leur structure amorphe au niveau du joint de soudure

et dans toute la zone thermiquement affectée, d'où la nécessité de maîtriser parfaitement la température. Tout comme pour les matériaux cristallins, l'état de surface des matériaux, la présence d'une couche d'oxyde ou de toute autre contamination sont des paramètres primordiaux à contrôler afin d'obtenir un contact intime entre les deux surfaces à assembler.

I.3.2.1 Soudage par ultrasons

Le soudage par ultrasons est réalisé à l'état solide en maintenant en contact les deux pièces à assembler tout en faisant propager des ultrasons, en général parallèlement à l'interface. Maeda et al. ont expérimenté cette méthode afin d'assembler un verre $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$ avec et sans apport de chaleur. Ils montrent que sans apport de chaleur, le soudage est partiel car il n'y a pas suffisamment de déformation locale à l'interface, tandis que si les matériaux sont chauffés (température inférieure à T_g), la surface de soudage augmente considérablement. Les auteurs ne donnent pas de valeur quant à la tenue mécanique des interfaces [Maeda *et al.*, 2008].

I.3.2.2 Soudage par laser et faisceau d'électrons

Le soudage par laser de verres métalliques base-Zirconium [Li *et al.*, 2006], base-Nickel [Louzguine-Luzgin *et al.*, 2008] et base-Cuivre [Kim *et al.*, 2007] donnent de bonne qualité de soudure. Le succès de cette technique réside dans l'adaptation de la vitesse de soudage afin que la zone thermiquement affectée n'atteigne pas des températures supérieures au T_g du verre métallique et évitant ainsi sa cristallisation. Les auteurs ne rapportent pas de valeur de résistance mécanique des interfaces soudées.

Le soudage par faisceau d'électrons semble quant à lui un peu plus délicat car cette technique implique plus d'énergie et donc des températures supérieures à celle de solidus du verre utilisé. Une vitesse de refroidissement importante est alors nécessaire afin de conserver une structure amorphe en évitant le "nez de cristallisation" (voir figure I.18). Louzguine-Luzgin et al. n'ont pour leur part pas réussi à souder leur verre base-Nickel sans éviter la cristallisation au joint de soudure malgré une bonne adhésion entre les deux parties [Louzguine-Luzgin *et al.*, 2008]. Yokayama et al. ont pour leur part réussi à souder un verre métallique $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$ en préservant sa structure amorphe [Yokoyama *et al.*, 2004].

I.3.2.3 Soudage-diffusion

Somekawa et al. ont mis en évidence la possibilité d'assembler des verres métalliques entre eux par soudage-diffusion en tirant profit de leur capacité de déformation dans leur zone de liquide surfondu, de manière analogue aux alliages cristallins, pour lesquels le soudage-diffusion est combiné à leur superplasticité (voir section I.3.1.1, page 38). Leurs essais ont porté sur un

verre $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ avec les paramètres de soudage-diffusion suivants : 673 K, une pression appliquée entre 150 et 200 MPa, des temps de maintien jusqu'à 1800 s et sous argon. La résistance mécanique des interfaces a été testée grâce à des essais de *lap shear test* en compression. Les contraintes de cisaillement à rupture de l'interface sont comprises entre 138 MPa et 155 MPa pour toutes les conditions utilisées. [Somekawa *et al.*, 2004].

I.3.2.4 Soudage par friction

Le soudage par friction malaxage semble être une technique bien adaptée au soudage des verres métalliques, dans la mesure où le contrôle de la géométrie après assemblage n'est pas primordial (figure I.33.a). Les paramètres à ajuster sont ici la pression appliquée entre les deux matériaux et le temps d'application de cette pression. La température au niveau du joint de soudure est également enregistrée et se trouve dans l'intervalle de température de la zone de liquide surfondue du verre métallique.

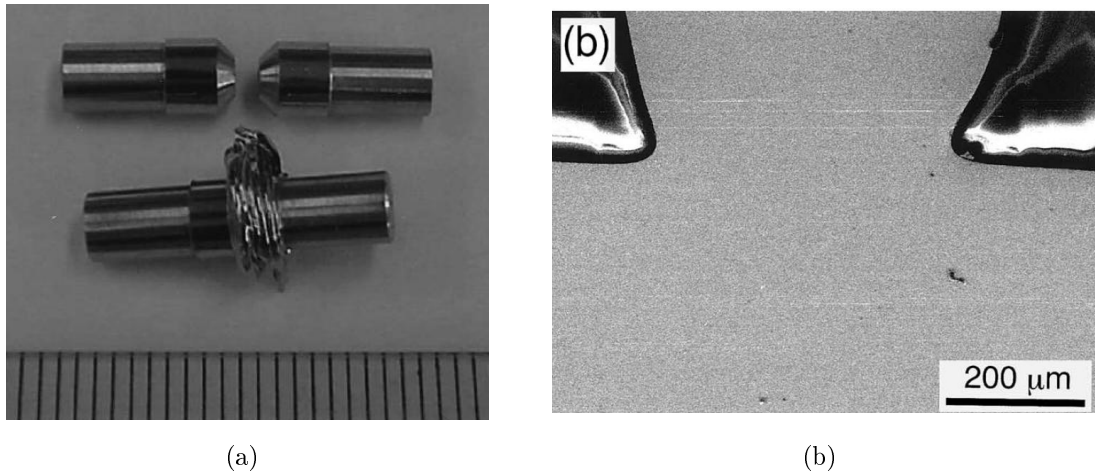


Figure I.33 – Échantillons de verre $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ avant et après soudage par friction (a). Image MEB d'une vue en coupe au niveau de la soudure par friction entre les deux échantillons de verre métallique (b). [Kawamura and Ohno, 2001]

La figure I.33.a montre la géométrie des échantillons en verre métallique $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ avant et après soudage des essais réalisés par Kawamura et al. [Kawamura and Ohno, 2001]. Ils obtiennent ainsi une très bonne qualité de soudure comme le montrent les images en coupe de la soudure figure I.33.b. L'interface entre les deux échantillons n'est plus visible et ne présente ni fissure ni porosité. Ils ont également mesuré une résistance en traction de l'assemblage après soudure de 1590 MPa qui est à peu près égale à celle du verre métallique seul (1600 MPa) [Kawamura and Ohno, 2001]. On trouve d'autres exemples dans la littérature concernant la réalisation de soudure par cette technique, comme Shin et al. avec l'assemblage de deux verres métalliques similaires base-Zirconium [Shin *et al.*, 2007] mais également de verres métalliques de compositions

différentes [Shin *et al.*, 2009]. Les résultats de ces études montrent de très bonnes qualités de soudure car en général la rupture ne se fait pas au niveau de l'interface.

I.3.3 Verre métallique-métal

I.3.3.1 Soudage par friction

Peu d'études existent sur ce type de technique dans le cas des verres métalliques mais on peut citer les travaux de Wang *et al.*, qui ont obtenu de bons résultats de soudage par friction malaxage entre l'alliage d'aluminium Al 7075-T651 et le verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. L'interface entre les deux matériaux ne comporte pas de fissure ni de porosité. Ils mesurent une limite à rupture en traction de leur soudure de 423 MPa, qui représente environ 70% de celle de l'alliage d'aluminium concerné. La rupture se faisant du côté de l'Al 7075, cela montre que l'adhésion entre les deux matériaux est bonne [Wang *et al.*, 2009b].

I.3.3.2 Soudage par faisceau d'électrons

On trouve dans la littérature des exemples de soudage par faisceau d'électrons pour assembler du titane avec un verre base-Zirconium [Kim and Kawamura, 2007] ou encore du zirconium avec un verre base-Zirconium [Kawamura *et al.*, 2001a]. L'énergie est ici concentrée sur une zone localisée (de l'ordre du millimètre), la soudure est profonde et étroite, et la zone thermiquement affectée est réduite. Cette technique implique la fusion des matériaux car les températures mises en jeu sont élevées. Il est donc important de contrôler la composition chimique du verre métallique car elle entraînerait une modification de ses propriétés physiques et mécaniques, que l'on cherche à éviter. Dans des conditions appropriées, Kim *et al.* ont soudé un verre $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ et du titane avec succès sans création de phase cristalline à l'interface [Kim and Kawamura, 2007]. Ils montrent que la position du faisceau par rapport à l'interface est importante afin de conserver la structure amorphe du verre métallique. L'observation au microscope optique de l'interface entre les deux matériaux après soudage est donnée figure I.34.a.

L'interface ne présente pas de défaut et d'après les clichés de diffraction la structure amorphe est conservée même près de l'interface. Les profils de diffusion effectués le long de l'interface révèlent une couche d'interdiffusion de 10 μm des éléments Ti et Zr dans le verre métallique. La résistance mécanique de la soudure a été mesurée par flexion 3 points et donne une résistance en flexion de 850 MPa avec la rupture se faisant dans le titane et non au niveau de la soudure [Kim and Kawamura, 2007].

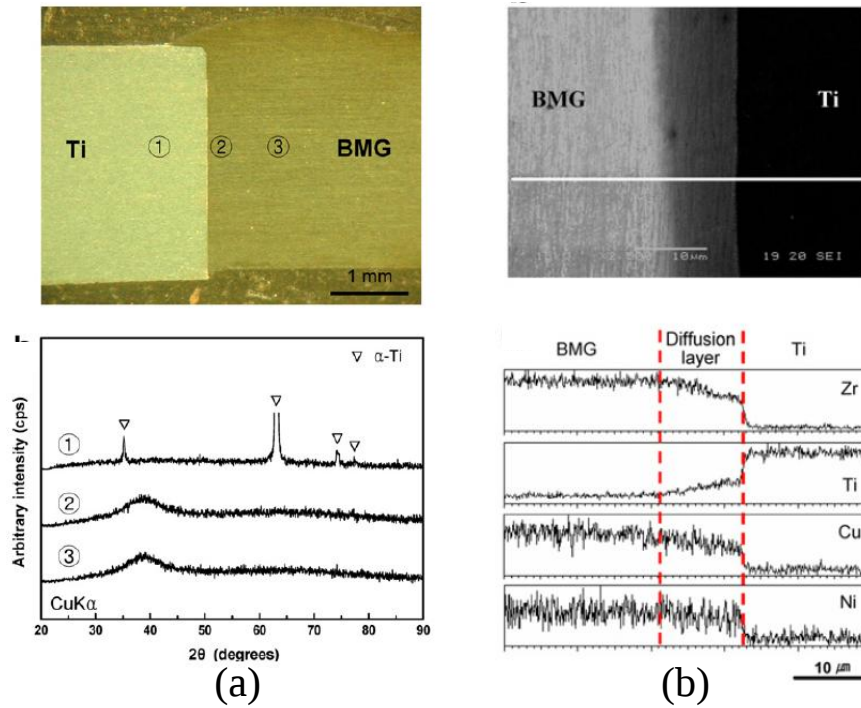


Figure I.34 – Observation au microscope optique de l'interface Ti/Verre après soudage par faisceau d'électrons. En bas de la figure sont donnés les clichés de diffraction correspondants aux différentes zones numérotées sur les micrographies (a). Microstructure près de l'interface Verre/Ti avec les profils de diffusion de différents éléments (b). [Kim and Kawamura, 2007]

I.3.3.3 Co-extrusion

Gravier et al. ont été les premiers à utiliser les verres métalliques comme renfort au sein d'alliages conventionnels, de la même manière que l'on utilise actuellement les fibres céramiques [Gravier *et al.*, 2006]. Ils ont démontré la possibilité de co-extruder à chaud une fibre en verre métallique dans une matrice en alliage cristallin. Pour cela ils ont combiné deux types de verres métalliques, une base-Zirconium et une base-Magnésium, avec deux types d'alliages légers, un alliage de magnésium (AZ31) et un alliage d'aluminium (Al-5056). Les observations MEB des interfaces obtenues sont données figure I.35. Les interfaces semblent de bonne qualité car elles ne présentent pas de fissure ni de porosité.

Des essais de compression réalisés sur ces échantillons donnent des contraintes à rupture similaires à celles calculées par une loi des mélanges. Les auteurs ont testé la résistance des interfaces par essais de *push-out*. Les résultats donnent une tenue mécanique faible dans le cas de la fibre en verre base-Magnésium (contrainte de cisaillement de l'ordre de 10-20 MPa) alors que dans le cas de la fibre base-Zirconium elle semble beaucoup plus élevée (contrainte de cisaillement de l'ordre de 70 MPa).

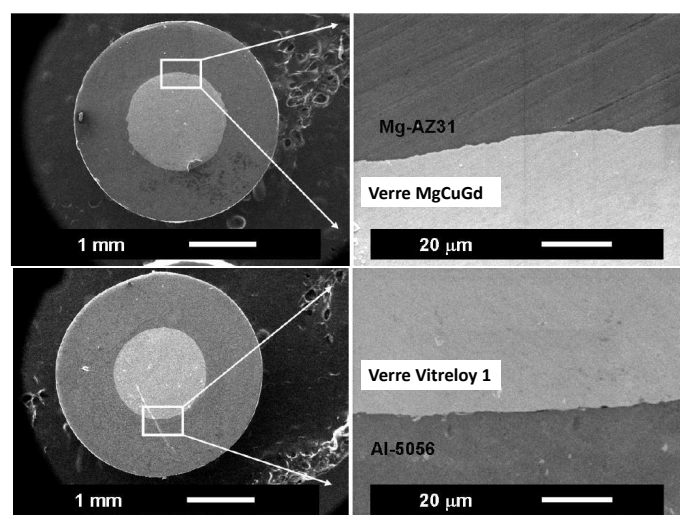


Figure I.35 – Observations MEB des interfaces entre un verre métallique et un alliage cristallin après co-extrusion des deux matériaux [Gravier et al., 2006].

Les co-extrudés composés d'une fibre en verre base-Zirconium montrent qu'une partie de l'alliage cristallin est resté soudé à la surface du verre métallique après décollement de l'interface contrairement aux co-extrudés avec la fibre en verre base-Magnésium qui présentent une surface de rupture lisse. La différence importante entre les coefficients de dilatation thermique du verre base-Magnésium et de l'alliage de magnésium semble être à l'origine de la moins bonne résistance de l'interface [Gravier *et al.*, 2006].

I.4 Bilan du chapitre I sur l'étude bibliographique

Les verres métalliques :

- absence d'ordre à longue distance
- présentent une transition vitreuse et une Zone de Liquide Surfondu (ZLS) définie par : $\Delta T = T_x - T_g$, avec T_g la température de transition vitreuse et T_x la température de cristallisation. Ces températures dépendent des paramètres cinétiques de mesure et du verre métallique étudié.
- leurs mécanismes de diffusion sont encore mal identifiés.
- suivant la température et la vitesse de déformation, deux types de comportement mécanique sont observés :
 - un mode de déformation hétérogène ($T \ll T_g$) : localisation de la déformation, conduisant généralement à une rupture macroscopiquement fragile.
 - un mode de déformation homogène ($T \geq T_g$) : tout le matériau participe à la déformation, permettant d'atteindre des déformations très importantes. On distingue un régime Newtonien (faible vitesse de déformation et haute température) et un régime non-Newtonien (forte vitesse de déformation et basse température).
- remarquable capacité de déformation dans leur ZLS, nombreuses techniques de thermoformage envisageables pour leur mise en forme.
- matériaux hors équilibre thermodynamique d'où une relation temps-température fondamentale.
- une cristallisation partielle peut avoir lieu lors de la mise en forme, une augmentation de la contrainte d'écoulement est généralement associée et elle peut entraîner une fragilisation du verre métallique.

Les alliages de magnésium :

- les plus légers de tous les matériaux de structure et possèdent des propriétés spécifiques intéressantes.
- leur déformation plastique à température ambiante est souvent limitée du fait de l'activation d'un nombre de systèmes de glissement restreint.
- à chaud, leur capacité de déformation augmente considérablement grâce à la montée des dislocations et à l'activation de plus de plans de glissement. Le mécanisme de déformation le plus souvent rencontré est le mouvement des dislocations, la taille des grains n'intervient pas et le fluage est décrit par une loi puissance. Pour ce mécanisme, de la recristallisation dynamique peut avoir lieu en début de déformation. Dans certaines conditions, du glissement aux joints de grains peut être activé qui confèrent au matériau

des propriétés superplastiques.

- la texture cristallographique et la possibilité d'activer du maclage peuvent influencer sur le comportement mécanique à froid et à chaud.

Assemblage de multi-matériaux :

Les différentes méthodes passées en revue font ressortir plusieurs points clés permettant un assemblage de qualité entre les matériaux :

- les propriétés mécaniques des matériaux doivent être préservées à l'issue de l'assemblage, dans le cas des verres métalliques cela signifie notamment de préserver leur état amorphe ; les techniques à l'état solide semblent permettre un contrôle plus aisé sur ce point.
- contrôle de l'état de surface initiale des matériaux (rugosité initiale, contamination de la surface, etc.).
- obtention d'une bonne résistance mécanique des interfaces.

Dans le cas d'un assemblage de matériaux dissimilaires, la tenue des interfaces est généralement évaluée en terme de résistance à la rupture en cisaillement. Dans le cas d'un assemblage de matériaux similaires, on teste principalement la continuité des propriétés mécaniques à travers l'interface par des essais de traction.

Chapitre II

Étude des matériaux

Cette partie donne dans un premier temps les raisons qui ont nous guidé dans le choix des matériaux utilisés pour l'élaboration des stratifiés. Le verre métallique et l'alliage léger, une fois sélectionnés, ont fait l'objet d'une caractérisation structurale et mécanique dont les résultats sont exposés dans un deuxième temps. Le but de cette étude étant de pouvoir sélectionner *in fine* les paramètres de l'élaboration par co-pressage à partir notamment du comportement à chaud des matériaux.

II.1 Choix des matériaux

Les verres métalliques présentent une grande capacité de déformation viscoplastique dans leur Zone de Liquide Surfondue (ZLS) dont l'étendue constitue alors un critère important dans le choix du verre métallique. Les verres métalliques base-Zirconium ont généralement une large ZLS avec une température de transition vitreuse de l'ordre de 700 K. Ces verres métalliques présentent de plus un bon compromis entre propriétés mécaniques et capacité de déformation à chaud. Parmi les nombreuses nuances existantes de verres métalliques base-Zirconium, nous avons décidé d'utiliser la nuance $Zr_{52,5}Cu_{27}Al_{10}Ni_8Ti_{2,5}$ pour différentes raisons : son élaboration sous forme massive avait déjà été optimisée lors de la thèse de Marc Blétry et nous disposions de plusieurs résultats sur la stabilité thermique et la cristallisation de ce verre [Blétry, 2004]. De plus cette nuance ne comprend pas de béryllium comme on en trouve dans les nuances « Vitreloy », ce qui est préférable compte tenu de la toxicité de cet élément.

L'objectif de ce travail est de créer de nouveaux multi-matériaux alliant ce verre métallique avec un alliage cristallin léger par un procédé de co-déformation à chaud. L'alliage cristallin doit alors pouvoir se mettre en forme dans une gamme de températures proches de celles du verre métallique choisi (c'est-à-dire comprise dans sa ZLS). Un alliage de magnésium a ainsi été sélectionné, l'AZ31 (3%-Al, 1%-Zn, %poids), qui de plus se retrouve très souvent dans les études portant sur les propriétés structurales et mécaniques des alliages de magnésium.

Il convient ensuite de définir un cadre expérimental dans lequel nous allons pouvoir élaborer nos stratifiés. Ce cadre va être en grande partie fixé à partir des propriétés du verre métallique. La figure II.1 reprend de manière schématique la carte des différents modes de déformation qu'il est possible d'établir pour les verres métalliques (voir figure I.14, page 18). En fonction de la vitesse de déformation et de la température, on retrouve les comportements suivants :

- une déformation hétérogène à plutôt basse température et grande vitesse de déformation.
- une déformation homogène à haute température et faible vitesse de déformation qui se di-

visé encore en deux régimes : un écoulement Newtonien et un écoulement non-Newtonien.

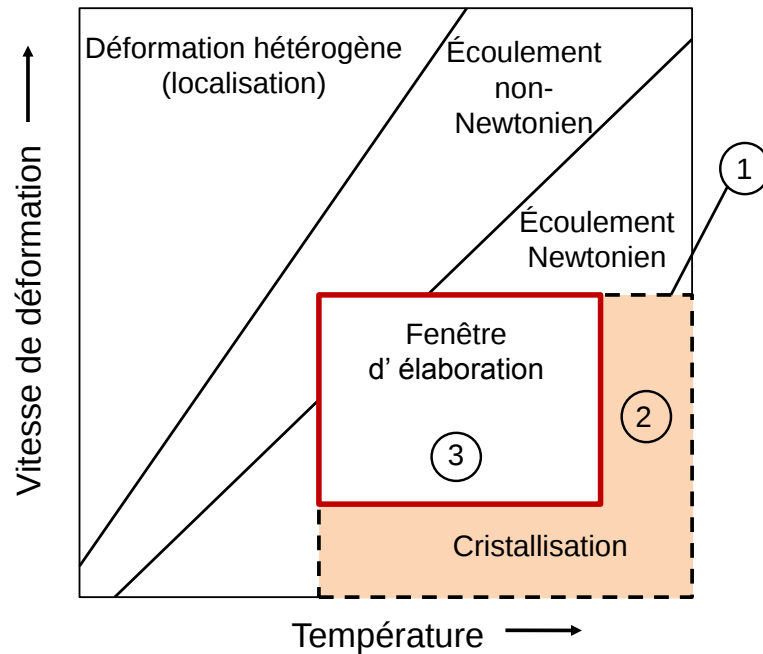


Figure II.1 – Représentation des différents domaines de déformation d'un verre métallique en fonction de la température et de la vitesse de déformation ainsi que la fenêtre d'élaboration identifiée.

Pour mettre en forme un verre métallique, on doit donc se placer dans son domaine de déformation homogène dans lequel il est possible de le déformer viscoplastiquement de manière importante. Afin d'obtenir une déformation suffisante et des contraintes d'écoulement raisonnables, il faut de plus se placer à des vitesses de déformation qui ne soient pas trop faibles et des températures suffisamment élevées. Ces conditions nous donnent un premier domaine délimité par le cadre numéroté 1 sur la figure II.1. La possible cristallisation des verres métalliques lors d'un traitement thermique va de plus imposer un temps de mise en forme limité et donc éliminer un certain domaine de vitesses et de températures possibles (zone numérotée 2). On obtient finalement le domaine 3 qui représente notre « fenêtre d'élaboration » dans laquelle on va pouvoir choisir nos paramètres de mise en forme.

L'étude qui suit présente les différents essais réalisés permettant de caractériser le verre base-Zirconium et l'alliage de magnésium AZ31 choisis, dans le but de déterminer une fenêtre d'élaboration pour nos stratifiés et d'obtenir les données nécessaires à l'étude du co-pressage et à la caractérisation des multi-matériaux après élaboration.

II.2 Étude du verre métallique

II.2.1 Caractérisation structurale

II.2.1.1 Présentation du verre métallique étudié

La composition du verre métallique base-Zirconium utilisé dans cette étude est donnée dans le tableau II.1.

Verre D''	Zr	Cu	Al	Ni	Ti
% atomique	52,5	27	10	8	2,5

Tableau II.1 – *Composition du verre métallique étudié en pourcentage atomique.*

Nous appellerons par la suite cette composition « verre D'' ». Les élaborations du verre D'' ont été faites au Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées (CRETA, Grenoble). Selon les besoins, le verre a été coulé sous forme de barreau (diamètre 3 mm ou 5 mm) ou sous forme de plaque (épaisseur 3 ou 2 mm). Les différentes étapes de la fabrication sont décrites dans l'annexe A et quelques exemples d'échantillons sont présentés figure II.2.

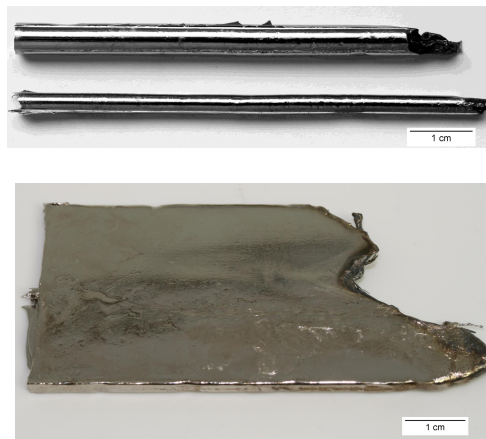


Figure II.2 – *Photos de barreaux de verre D'' de diamètre 3 mm et 5 mm et d'une plaque de D'' d'épaisseur 2 mm.*

Il est nécessaire après chaque élaboration de vérifier l'état amorphe de l'échantillon. Les surfaces d'échange lors du refroidissement n'étant pas les mêmes entre une plaque et un barreau, nous pouvons supposer l'existence de différences structurales dans le matériau entre les deux types de géométrie. Ces différences pourraient notamment affecter la stabilité thermique. C'est pour cette raison que nous présenterons, en parallèle, les résultats obtenus pour des échantillons sous forme de barreau et de plaque. La comparaison des résultats nous permettra de mettre en évidence d'éventuelles disparités.

II.2.1.2 Vérification de l'état amorphe

Afin de vérifier l'état amorphe des échantillons, nous les avons systématiquement analysés par diffraction RX. La vitesse de refroidissement de l'échantillon étant plus grande dans le bas du moule que dans la partie haute, nous avons effectué des analyses à chaque extrémité des barreaux et des plaques afin de s'assurer que le verre métallique est bien amorphe tout le long de l'échantillon. Des exemples de spectres de diffraction obtenus dans le cas d'un barreau et d'une plaque sont donnés figure II.3. Ces spectres présentent bien des bosses de diffraction, caractéristiques d'un ordre à courte distance.

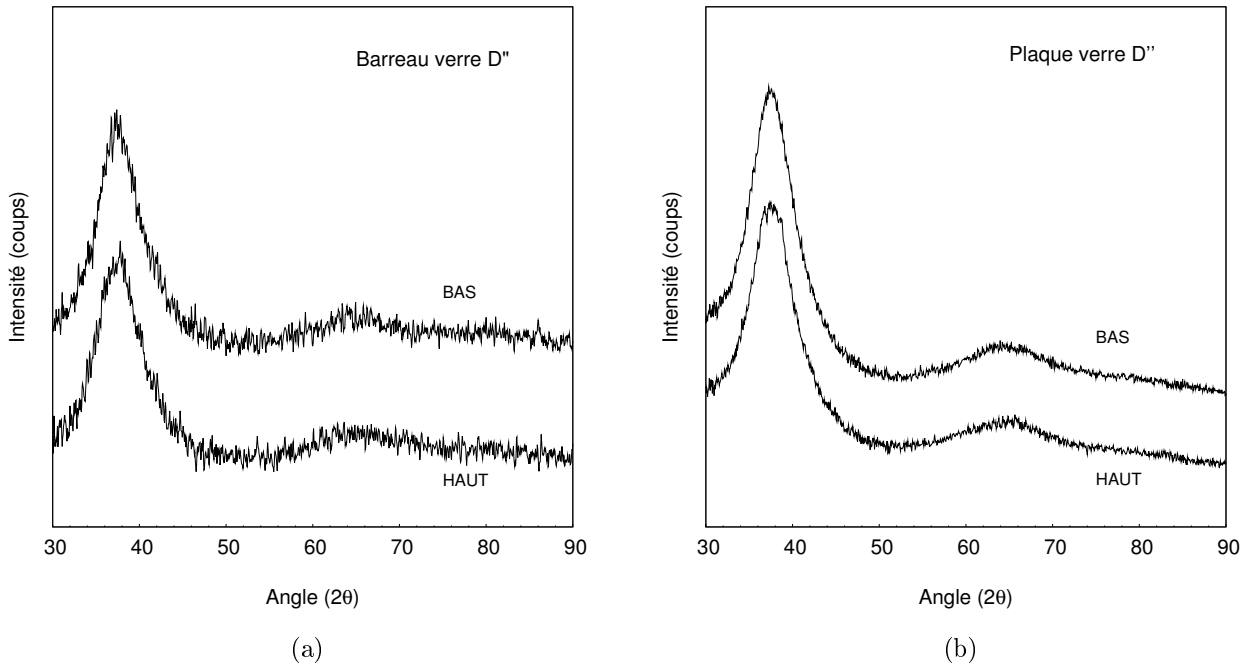


Figure II.3 – Spectres de diffraction RX des parties hautes et basses d'échantillons de verre D'' : sur une section d'un barreau $\varnothing 3$ mm (a) et dans l'épaisseur d'une plaque de 2 mm (b).

Toutefois, cette technique ne permet pas de détecter des cristaux de tailles importantes d'une fraction inférieure à 1%, ni la présence de nanocristaux en proportion importante. Or, il semblerait qu'une très faible quantité de cristaux "primaires" puisse se former durant le refroidissement, comme ont pu l'observer He et al. dans le cas du verre $Zr_{52,5}Ni_{14,6}Al_{10}Cu_{17,9}Ti_5$ [He et al., 2000]. Leurs observations montrent que ces cristaux sont de petites tailles ($< 1 \mu m$) et qu'ils ne sont pas le siège de nucléation lors d'une cristallisation ultérieure. Les auteurs considèrent en général que cette cristallisation durant l'élaboration n'influe pas sur les propriétés des matériaux [Heilmaier, 2001; Gravier, 2006; Van de Moortèle, 2002]. Bien que nous n'ayons pas fait d'observation de ces cristaux sur nos échantillons, si de tels cristaux sont présents, il est probable qu'ils influenceront peu sur nos essais réalisés par la suite.

II.2.1.3 Étude calorimétrique

Une étude calorimétrique permet de caractériser le phénomène de transition vitreuse d'un verre métallique et sa cristallisation. Des scans en *DSC* vont dans un premier temps nous permettre de déterminer les températures caractéristiques du verre D'', telles que la température de début de cristallisation T_x ou la température de transition vitreuse au point d'inflexion $T_g^{inflexion}$ (ce choix du point d'inflexion est expliqué à la section I.1.1.3, page ??). Nous avons réalisé des thermogrammes sur les différents barreaux et les différentes plaques avec une vitesse de montée en température de 10 K/min. La figure II.4.a présente deux exemples de thermogrammes parmi ceux réalisés, dans le cas d'un barreau de diamètre 5 mm et dans le cas d'une plaque de 3 mm d'épaisseur.

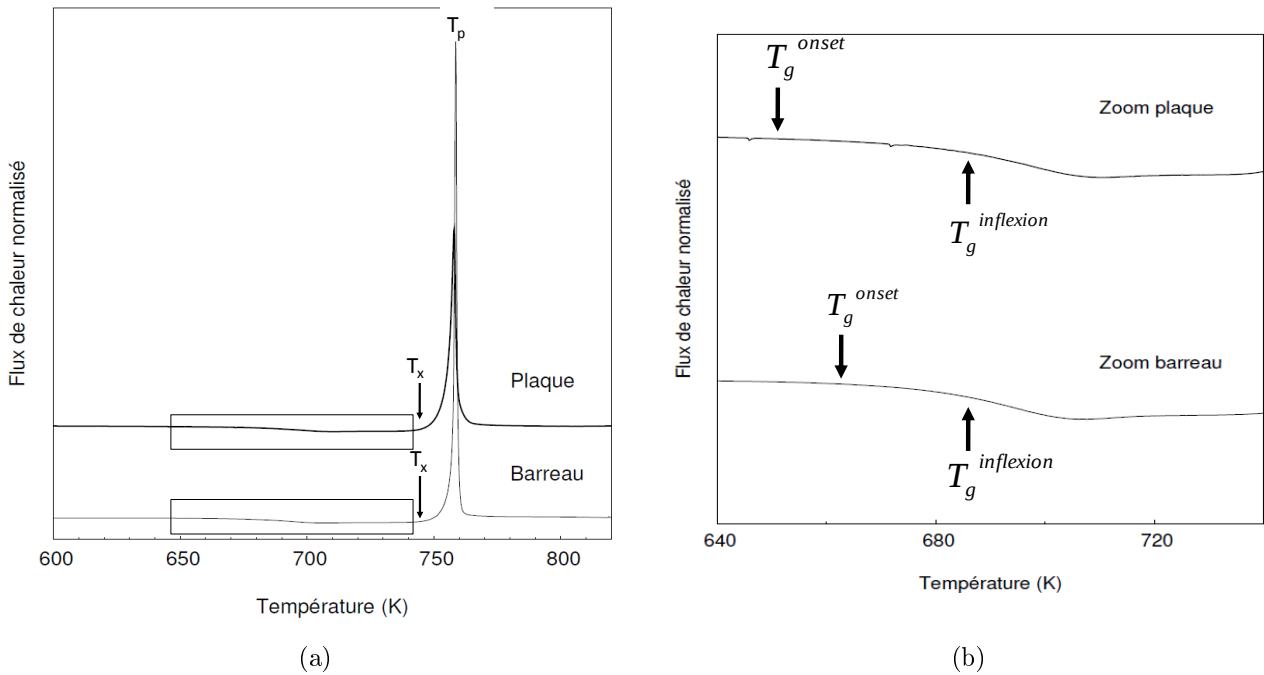


Figure II.4 – Courbes de *DSC* sur des échantillons amorphes de verre D'' (barreau et plaque) réalisées avec une vitesse de montée en température de 10 K/min (a). Zooms des scans de *DSC* entre 640 K et 740 K (b). Les températures caractéristiques suivantes sont indiquées : début de cristallisation (T_x), au pic de cristallisation (T_p), début de transition vitreuse (T_g^{onset}) et au point d'inflexion de la transition vitreuse ($T_g^{inflexion}$).

Le verre D'' ne présente qu'un seul pic de cristallisation (T_p). Les zooms réalisés sur les courbes de *DSC* entre 640 K et 740 K (figure II.4.b) montrent quant à eux une zone de transition vitreuse assez marquée. La zone de liquide surfondu est comprise entre la température de début de transition vitreuse T_g^{onset} et la température de début de cristallisation T_x . Cette zone est définie par : $\Delta T = T_x - T_g^{onset}$. Dans le tableau II.2 sont regroupées les valeurs des températures caractéristiques à partir de ces scans de *DSC*.

	T_g^{onset} (K)	$T_g^{inflexion}$ (K)	T_x (K)	ΔT	T_p (K)
Verre D''- barreau $\varnothing 3$ mm (cette étude)	665	692	744	79	759
Verre D''- barreau $\varnothing 5$ mm (cette étude)	660	690	737	77	759
Verre D''- plaque - 3 mm (cette étude)	653	693	738	85	757
Verre D'' [Blétry, 2004]	663	—	745	82	—
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [Liu, 2002]	678	—	754	76	759
Vitreloy 4 [Waniuk, 2001]	622	—	727	105	—

Tableau II.2 – Comparaison des températures caractéristiques pour divers échantillons de verre D'' et pour deux autres compositions de verres métalliques base-Zr. Ces valeurs étant issues de mesures de DSC à une vitesse de montée en température de 10 K/min.

Le verre D'' possède un large ΔT (de l'ordre de 80 K) témoignant d'une bonne stabilité thermique vis à vis de la cristallisation. En comparaison, le verre Vitreloy 4 ($Zr_{46,25}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$) réputé pour sa grande capacité d'amorphisation et de mise en forme, possède un ΔT de 105 K [Waniuk *et al.*, 2001]. Les températures caractéristiques mesurées pour le verre D'' sont également en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour une même vitesse de montée en température, que se soit dans le cas d'autres compositions de verres métalliques base-Zirconium [Waniuk *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2002] ou dans le cas du même verre [Blétry, 2004]. La comparaison des valeurs trouvées entre des plaques et des barreaux de verre D'' montre que la transition vitreuse débute à une température plus faible dans le cas du barreau et pourrait indiquer une vitesse de refroidissement plus lente lors de l'élaboration.

II.2.2 Stabilité thermique

II.2.2.1 Étude de la cristallisation par mesures isothermes

La quantification de la cristallisation se fait idéalement en calculant la fraction volumique de cristaux dans le verre métallique. Cette mesure peut se révéler assez délicate à réaliser du fait de la variation de composition de la matrice environnante ainsi que de la nature des cristaux [Gravier, 2006]. Les valeurs de fraction volumique de cristaux n'étant pas nécessaires dans cette étude, nous nous sommes contentés d'une mesure indirecte qui permet d'avoir une idée de l'évolution de la transformation durant la cristallisation. Cette mesure consiste en général à réaliser un traitement isotherme dans une DSC permettant de mesurer la puissance dissipée au cours de l'essai. L'intégration de la surface de la courbe par rapport au temps permet ainsi de calculer une fraction "transformée" du matériau :

$$\text{Fraction transformée}(t) = \frac{A(t)}{A_{tot}}, \quad (\text{II.1})$$

avec $A(t)$ la valeur de l'aire en fonction du temps et A_{tot} l'aire totale de la transformation.

Nous avons donc effectué des isothermes sur un des barreaux de verre D'' pour trois températures : 693 K, 703 K et 713 K (figure II.5.a). Ces températures nous permettent de confronter nos résultats avec ceux de Blétry et également d'obtenir des données pour des températures plus basses [Blétry, 2004]. On a ici opté pour une montée en température identique à celle du four dans lequel seront réalisés par la suite les essais de co-pressage³. Le tracé des fractions transformées en fonction du temps de maintien issues des isothermes est donné figure II.5.b.

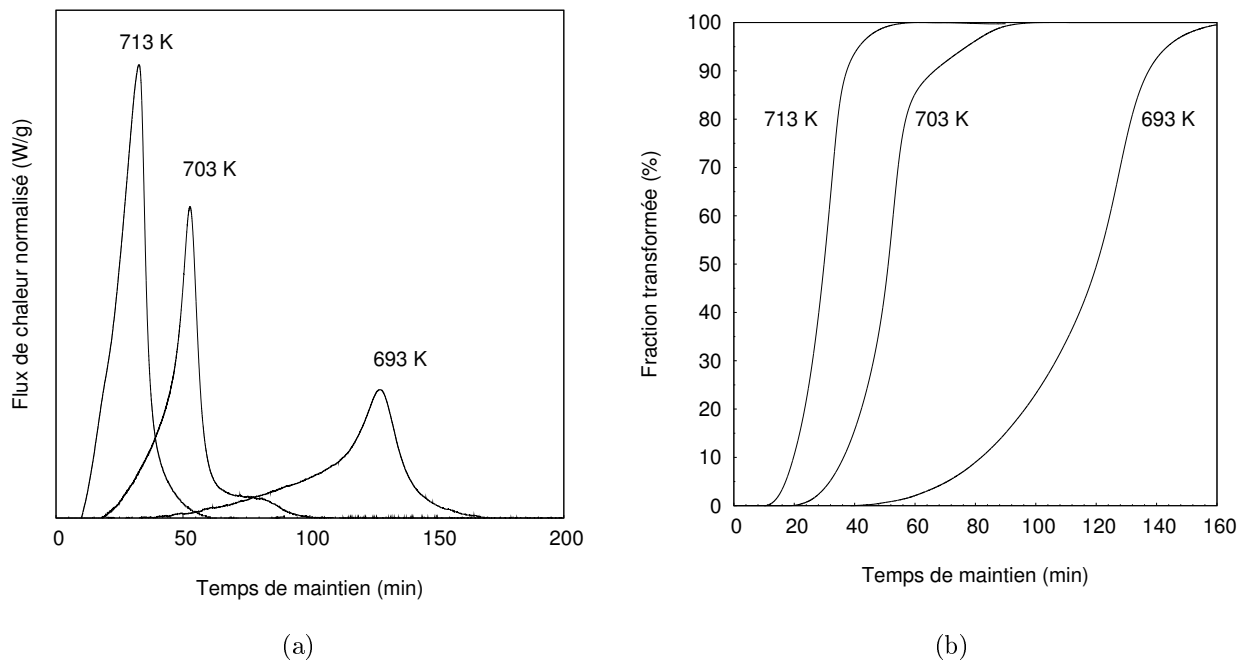


Figure II.5 – Courbes de DSC en isotherme d'un barreau de verre D'' à différentes températures (a). Fractions transformées calculées à partir des isothermes de la figure a (b).

Les courbes de fractions transformées figure II.5.b nous renseignent quant à l'avancement de la réaction de cristallisation et permettent de déterminer des temps caractéristiques de la transformation. Une fraction transformée de 100% ne correspond donc pas à une structure totalement cristallisée. Les temps de début et de fin de transformation sont assez délicats à déterminer avec précision. On se réfère plutôt aux temps de maintien pour lesquels on atteint respectivement 5% et 95% de transformation. Ces valeurs, ainsi que le temps à 50% de transformation ($t_{50\%}$) et le temps au pic de transformation (t_{pic}), sont reportées dans le tableau II.3.

3. 20 K/min jusqu'à 20 K en dessous de la température visée puis 10 K/min pour les vingt derniers degrés.

T(K)	$t_{5\%}$ (min)	$t_{50\%}$ (min)	t_{pic} (min)	$t_{95\%}$ (min)
693	70	120	128	144
703	32	51	53	77
713	17	30	32	42

Tableau II.3 – Temps caractéristiques de l'avancement de la transformation lors de la cristallisation d'un barreau de verre D'' .

La cinétique de transformation dépend de la température : elle débute pour un temps d'autant plus court que l'on augmente la température et la durée conduisant à une transformation totale est plus longue à basse température. L'isotherme à 693 K présente de plus une plus grande dissymétrie du pic de cristallisation par rapport aux autres températures, avec le maximum de la courbe de *DSC* qui correspond à une fraction de transformation supérieure à 50%. Cette dissymétrie pourrait suggérer la formation de plusieurs types de cristaux. On note également une dissymétrie de la courbe à 703 K mais plutôt en fin de transformation.

Dans le cas des plaques, nous avons réalisé des mesures isothermes uniquement à 703 K sur des plaques d'épaisseur différentes (2 mm et 3 mm). La figure II.6 présente le graphe des fractions transformées calculées d'après ces isothermes.

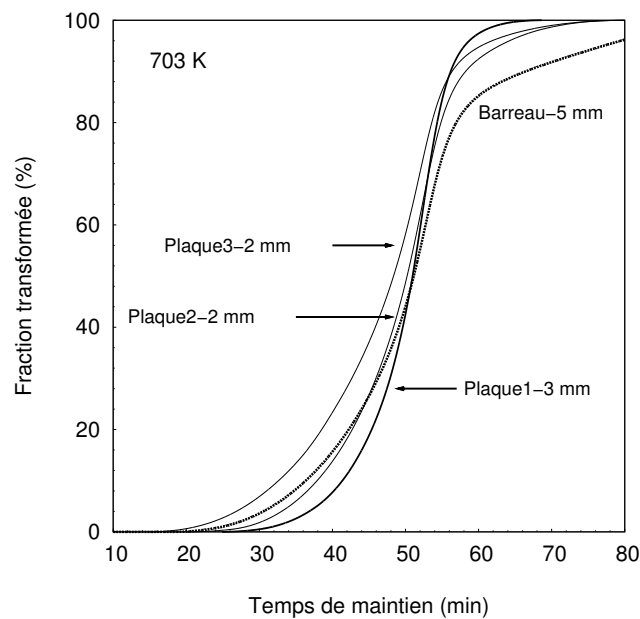


Figure II.6 – Fractions transformées en fonction du temps de maintien à 703 K pour différentes plaques et un barreau de 5 mm de verre D .

Les temps caractéristiques sont reportés dans le tableau II.4. Ces fractions transformées indiquent une différence de cinétique de cristallisation entre les différentes plaques jusqu'à 50%

de transformation. Un écart de 10 minutes est mesuré entre les temps d'incubation à 5% pour des plaques d'épaisseurs différentes (tableau II.4). En revanche à partir de 50% de transformation, les cinétiques sont quasi identiques quelque soit la plaque.

$T = 703K$	$t_{5\%}$ (min)	$t_{50\%}$ (min)	t_{pic} (min)	$t_{95\%}$ (min)
Plaque 1-3mm	38	51	52	58
Plaque 2-2mm	34	50	52	63
Plaque 3-2mm	28	48	52	60
Barreau - Ø 5mm	32	51	53	77

Tableau II.4 – Comparaison des temps caractéristiques de transformation lors de la cristallisation en isotherme à 703 K de différentes plaques de verre D".

L'origine exacte de cet écart à 5% de transformation reste inconnue, mais cette fluctuation pourrait poser des problèmes lors de l'élaboration des stratifiés. Il ressort de la comparaison des cinétiques de transformation entre le barreau Ø 5mm et les plaques de différentes épaisseurs les points de verre D" suivants :

- Les temps à 5% et 50% de transformation mesurés dans le cas du barreau sont compris dans les intervalles de temps trouvés pour les plaques.
- Un écart entre les cinétiques de transformation est observé uniquement en fin de transformation.

À partir de ces résultats, il est possible de tracer un diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) du verre D" (figure II.7).

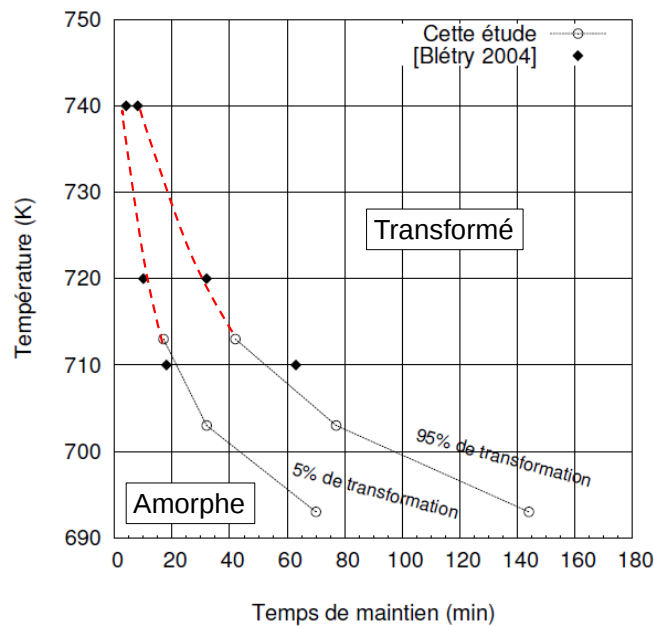


Figure II.7 – Diagramme Temps-Température-Transformation pour un barreau de verre D" (Ø5 mm).

Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Marc Blétry sur du verre D'' sont également reportés sur la figure II.7 car ils apportent des informations complémentaires sur les cinétiques de transformation à plus hautes températures. Ce diagramme TTT du verre D'' nous sera particulièrement utile lors de la mise en forme par co-presseage avec l'alliage AZ31 pour déterminer si une cristallisation peut avoir lieu lors de l'essai suivant nos conditions d'élaboration choisies.

II.2.2.2 Identification des espèces cristallisées

L'échantillon de plaque de verre D'' a été analysé par diffraction RX après traitement isotherme à 703 K pendant 90 minutes (figure II.6). Cette mesure permet de déterminer les espèces se formant lors de la cristallisation. D'après le spectre de diffraction obtenu figure II.8, deux phases ont été indexées (moyennant une modification des paramètres de maille afin de faire coïncider parfaitement les pics de diffraction) : la phase Zr_2Ni tétragonale et la phase $Zr_2(Cu, Ni)$ cubique (avec un paramètre de maille modifié de 12,07 Å).

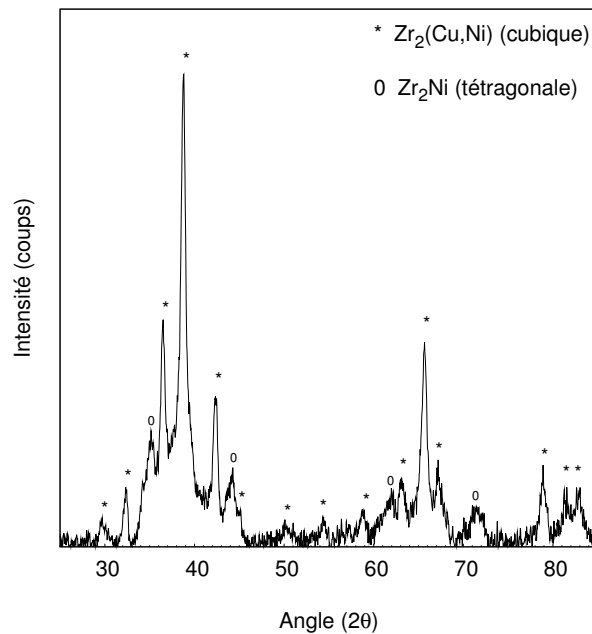


Figure II.8 – Spectre RX de l'échantillon de plaque de verre D'' ayant subi un traitement isotherme à 703 K pendant 90 min.

La cristallisation des verres métalliques de composition $Zr_{65-x-y}Ti_xAl_yCu_{22}Ni_{13}$ avec différents pourcentages d'Al et de Ti, a été étudiée par des mesures de diffraction *in situ* [Soubeyroux and Claret, 2001]. Pour des teneurs en Ti de 2,5%, la première phase apparaissant lors de la chauffe est une phase quasicristalline, puis à plus hautes températures elle se transforme principalement en Zr_2Cu . Marc Blétry a fait des mesures de diffraction de neutrons *in situ* sur du verre D'' pendant la chauffe avec des paliers de maintien en température de 2 heures pour

plusieurs températures [Blétry, 2004]. Il trouve que la première phase à cristalliser est du Zr_2Ni tétraédrique métastable qui se décompose ensuite en Zr_2Cu tétraédrique ainsi que quelques phases minoritaires : Ti_2Ni cubique et $Zr_7(Ni, Cu)_{10}$. Il a également réalisé des mesures, cette fois-ci en diffraction RX, sur un échantillon cristallisé à 720 K en *DSC* qui montrent la cristallisation de deux phases : Zr_2Ni tétraédrique et $Zr_2(Cu, Ni)$ cubique (avec un paramètre de maille de 12,08 Å) [Blétry, 2004]. Cette dernière phase à grande maille est appelée « *big cube* » et avait déjà été rencontrée pour d'autres verres base-Zirconium [Baricco *et al.*, 2001; Li and Saida, 2000].

II.2.3 Propriétés mécaniques du verre D''

II.2.3.1 Comportement à froid

Nous allons dans un premier temps aborder les propriétés mécaniques à froid du verre D'' amorphe par des mesures de dureté, des essais de compression et des observations de faciès de rupture.

Microdureté : Les valeurs de microdureté Vickers mesurées dans le cas d'un barreau et d'une plaque de verre D'' sont reportées dans le tableau II.5. Ces mesures ont été faites dans l'épaisseur des plaques et sur une section pour les barreaux.

Verre D''	Barreau Ø 3 mm	Barreau Ø 5 mm	Plaque 1 3 mm	Plaque 2 2 mm	Plaque 3 2 mm
HV	504 ±17	494 ±16	481 ±30	504 ±30	502 ±25

Tableau II.5 – *Microduretés Vickers des plaques et des barreaux de verre D''.*

L'ordre de grandeur de ces mesures est celui attendu dans le cas de verres métalliques base-Zirconium. Xing *et al.* trouvent par exemple une dureté autour de 520 HV pour le verre $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ [Xing *et al.*, 1998]. La dispersion des mesures est plus importante dans le cas des plaques, cela peut provenir d'une hétérogénéité de la dureté d'un bord à l'autre dans l'épaisseur de la plaque.

Compression à température ambiante : Des essais de compression ont été réalisés sur un des barreaux amorphes à une vitesse de déformation de $2.10^{-4} s^{-1}$. Les courbes tracées figure II.9 ont été corrigées en prenant en compte la rigidité de la machine.

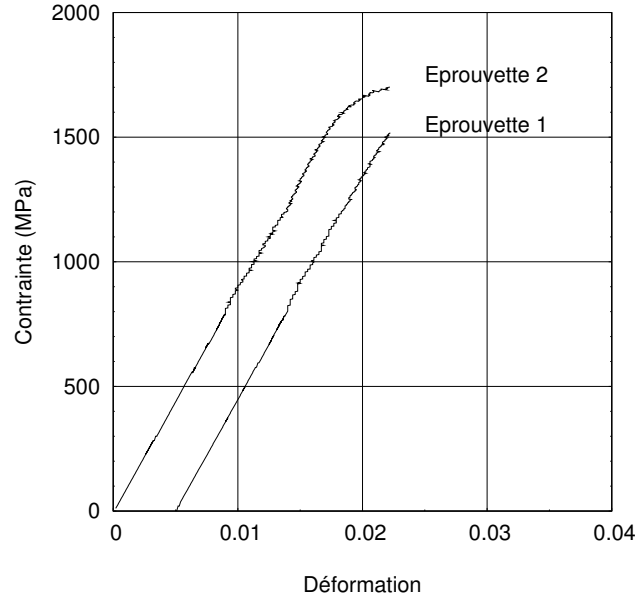


Figure II.9 – Courbes contrainte-déformation en compression à température ambiante du verre D'' . Les essais sont réalisés à une vitesse de déformation de 2.10^{-4} s^{-1} .

Dans le cas de nos essais de compression, l'éprouvette 2 présente un début de déformation plastique alors que l'éprouvette 1 présente un comportement macroscopiquement fragile (figure II.9). Lors d'une sollicitation en compression il est fréquent d'observer une faible déformation plastique (moins de 1%) après la déformation élastique (voir section I.1.2.1, page 10). Une récente étude menée par Wu et al. montre d'après une analyse statistique que leur verre métallique présente une faible dispersion de sa valeur de contrainte à rupture et donc une grande fiabilité quant à ses valeurs de propriétés mécaniques [Wu *et al.*, 2008]. Les auteurs mettent néanmoins en évidence que des irrégularités de géométrie des échantillons peuvent mener à une rupture prématurée de l'échantillon. Il est possible qu'une imperfection de géométrie soit à l'origine de la différence de comportement observée entre nos deux éprouvettes.

Les différentes propriétés mécaniques mesurées sont données dans le tableau II.6 ainsi que les résultats obtenus par Zhang et al. pour des essais en compression sur un verre métallique base-Zr de composition proche du verre D'' ($Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$) [Zhang *et al.*, 2003].

Éprouvette	$\dot{\varepsilon} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\sigma_e \text{ (MPa)}$	$\sigma_r \text{ (MPa)}$	$\varepsilon_e \text{ (\%)}$	$\varepsilon_p \text{ (\%)}$
1	2.10^{-4}	1520	1520	1,72	-
2	2.10^{-4}	1510	1700	1,75	0,3
[Zhang <i>et al.</i> , 2003]	$4,5.10^{-5}$	1450	1690	1,5	0,52

Tableau II.6 – Propriétés mécaniques en compression à froid du verre D'' comparées à celles reportées dans le cas du verre métallique $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ [Zhang *et al.*, 2003].

Les valeurs de limite d'élasticité (σ_e), contrainte à rupture (σ_r) et déformation élastique (ε_e) sont cohérentes avec celles trouvées par Zhang et al. [Zhang *et al.*, 2003]. Les auteurs observent également un début de déformation plastique de leur matériau avant rupture.

Les angles de rupture mesurés sont de 43° pour l'éprouvette 1 et 41° pour l'éprouvette 2⁴, ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans la littérature et confirment la sensibilité à la pression [Zhang *et al.*, 2003] [Lowhaphandu *et al.*, 1999]. L'observation au MEB de l'éprouvette 2, figure II.10.a, montre que la rupture s'est faite par localisation de la déformation dans une bande de cisaillement. On retrouve le faciès de rupture caractéristique d'une rupture en compression des verres métalliques (figure II.10.b), c'est-à-dire présentant des "veines" sur toute la surface (voir section I.1.2.1, page 9).

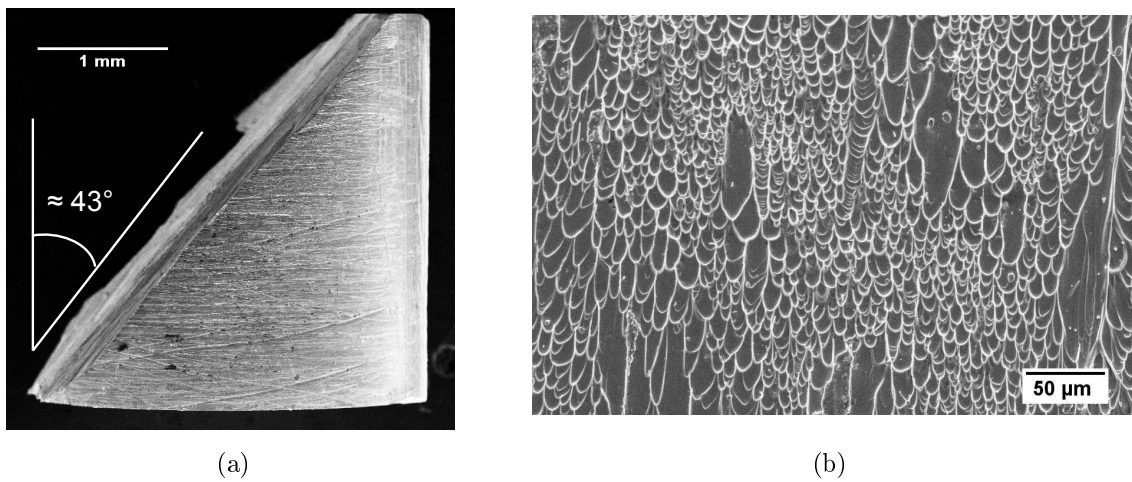


Figure II.10 – Observations au MEB de l'éprouvette 2 de verre D'' après essai : mesure de l'angle de rupture (a) et du faciès de rupture correspondant (b).

Un modèle élastoplastique proposé par Tabor permet de relier un essai d'indentation à une courbe de compression (ou traction). Il a en effet montré qu'en associant l'indentation à une déformation moyenne ε_x on peut alors relier la dureté à la contrainte σ_x , correspondant alors à ε_x de déformation sur la courbe de compression, grâce à la relation [Tabor, 1951] [Charleux, 2006] :

$$\sigma_x = \frac{HV(GPa)}{3}. \quad (II.2)$$

La valeur de la déformation ε_x dépend de l'indenteur utilisé et vaut 8% dans le cas d'un indenteur Vickers. Pour les barreaux 3 mm utilisés pour ces essais de compression, on a trouvé une dureté de 504 ± 17 HV (tableau II.5) qui correspond 5,3 GPa. En utilisant la loi de Tabor (équation II.2) on devrait alors trouver une contrainte de $\sigma_x = 1,8$ GPa. Cette valeur est un

4. L'angle de rupture est mesuré entre l'axe de surface de rupture et l'axe de compression (voir figure II.10.a).

peu supérieure à celles mesurées expérimentalement mais on peut noter que cette différence est souvent observée dans les verres métalliques. Cette différence peut venir du fait que lors de nos essais de compression la déformation moyenne de 8% requise n'est pas atteinte et donc la relation II.2 n'est pas utilisable directement. Il est néanmoins intéressant de noter que ces valeurs sont proches et donc que la loi de Tabor peut être grossièrement vérifiée dans le cas des verres métalliques.

II.2.3.2 Comportement à chaud

Le comportement à chaud des verres métalliques est très différent de celui à température ambiante, puisque leur déformation homogène à haute température leur permet de se déformer de manière viscoplastique. Dans cette partie nous allons étudier la rhéologie du verre D'', afin de délimiter ses régimes de déformation et de déterminer les données nécessaires à sa mise en forme. Pour cela on effectue des essais de sauts de vitesses de déformation, ici en compression, à différentes températures.

Essais de sauts de vitesses : Des essais de sauts de vitesses ont été réalisés pour des températures allant de 673 K à 703 K, en prenant un même intervalle de déformation de 0,2 entre chaque saut, avec la séquence de vitesses de déformation suivante : $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et de nouveau $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les courbes des sauts de vitesses obtenues sont tracées figure II.11.

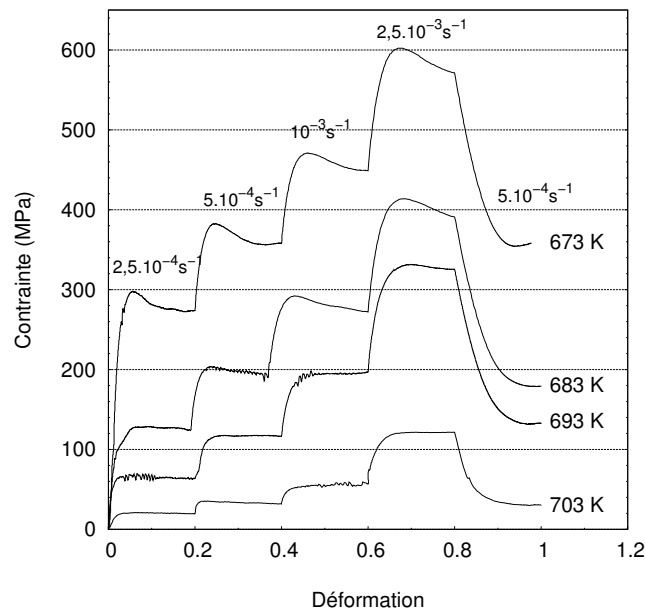


Figure II.11 – Courbes des sauts de vitesses de déformation à différentes températures effectués sur un barreau de verre D''. Les vitesses de déformation utilisées sont indiquées en haut de chaque saut.

On remarque tout d'abord la grande capacité de déformation du verre D'', jusqu'à une déformation de 1 en compression pour ces essais. On remarque ensuite que la contrainte d'écoulement dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation :

- à une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, en augmentant la température de 30 K on multiplie par 20 la contrainte d'écoulement.
- à une température donnée, en doublant la vitesse de déformation on augmente de façon importante la contrainte d'écoulement.

Pour des températures élevées ou des vitesses de déformation faibles, on constate que l'on double la contrainte d'écoulement en doublant la vitesse de déformation. La viscosité du verre étant alors indépendante de la vitesse de déformation, le comportement est Newtonien. En revanche, pour des températures faibles ou pour des vitesses de déformation élevées, cette proportionnalité n'est plus respectée et des *overshoots* peuvent apparaître avant d'atteindre le régime stationnaire. À la fin de chaque essai, on revient à une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour s'assurer qu'il n'y ait pas eu de transformation irréversible au cours des sauts de vitesses. C'est effectivement bien le cas pour nos essais (figure II.11), autrement dit la contrainte d'écoulement est bien indépendante de l'histoire thermomécanique. D'après le diagramme TTT de la figure II.7 et compte tenu du temps total de ces essais de sauts de vitesses qui est de 2000 secondes, on s'attend à ce qu'il n'y ait pas eu de transformation du verre D''.

Analyse en contrainte : Lors de l'étude de la plasticité des solides cristallins, on a plutôt l'habitude de représenter l'évolution de la contrainte avec la vitesse de déformation. Le but de ce travail étant de mettre en forme à chaud un verre métallique avec un alliage cristallin, nous aurons donc besoin d'adopter un même point de vue quand il s'agira de choisir les conditions d'élaboration. La loi de comportement à chaud des verres métalliques, en terme de contrainte, peut s'exprimer sous la forme d'une loi puissance analogue à celle des matériaux cristallins (équation II.3).

$$\sigma = B\dot{\varepsilon}^m, \quad (\text{II.3})$$

avec m le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

À partir des sauts de vitesses, on a alors tracé sur la figure II.12 la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour chaque température étudiée. D'après l'équation II.3 la pente des différentes portions de droites des courbes nous donnent la valeur du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (m), que l'on a indiqué sur la figure II.12.

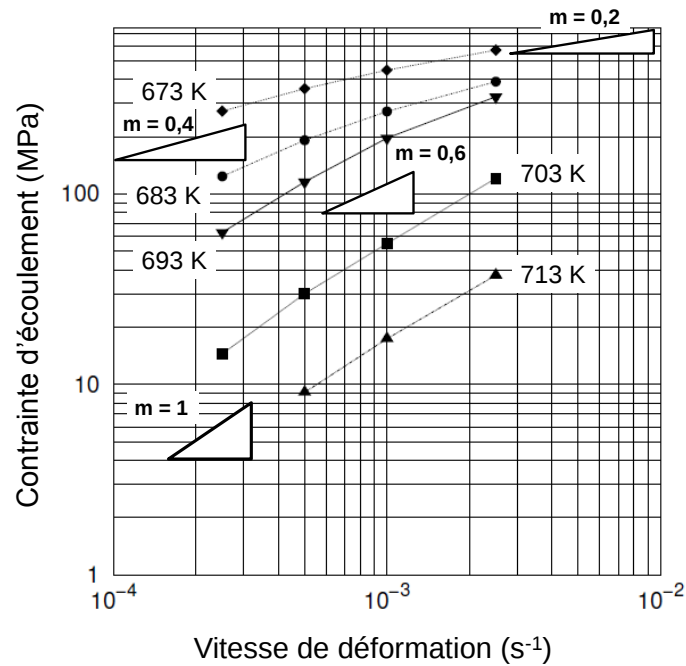


Figure II.12 – Valeurs des contraintes d'écoulement d'un barreau de verre D'' en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures issues des essais de sauts de vitesses.

Le coefficient m , dans le cas des alliages cristallins, nous renseigne sur le type de mécanisme de déformation mis en jeu. Pour les verres métalliques, un seul type de mécanisme de déformation opère (mécanisme de type diffusionnel) qui correspond à une valeur de $m = 1$ en régime Newtonien. En régime non-Newtonien, m se met à décroître continûment sans atteindre de valeur plateau. Cette diminution résulte du fait que l'augmentation de la vitesse de déformation va augmenter la vitesse de création de défauts dans le verre métallique et donc limiter l'augmentation de la contrainte [Lu *et al.*, 2003; Blétry *et al.*, 2004].

Analyse en viscosité : Il est d'usage lors de l'étude de la déformation viscoplastique des verres métalliques de représenter l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation (figure II.13). À partir des courbes de sauts de vitesses, on peut calculer la viscosité du verre métallique pour chaque couple [Température - Vitesse de déformation] grâce à la relation : $\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}}$. Pour ce calcul, la valeur de la contrainte est prise au plateau de chaque saut, cette valeur étant la contrainte d'écoulement représentative du matériau en régime stationnaire. Les valeurs de viscosités calculées sont tracées en fonction de la vitesse de déformation figure II.13 pour les différentes températures d'essai. Un essai de sauts de vitesses a également été effectué à 713 K, mais étant donné la stabilité thermique du verre D'' à cette température (voir figure II.7), la séquence de vitesses de déformation suivante a été adoptée : $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On retrouve bien sur la figure II.13 les deux types de comportements caractéristiques des verres métalliques :

- un comportement Newtonien, pour lequel la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation.
- un comportement non-Newtonien, pour lequel la viscosité diminue lorsque l'on augmente la vitesse de déformation.

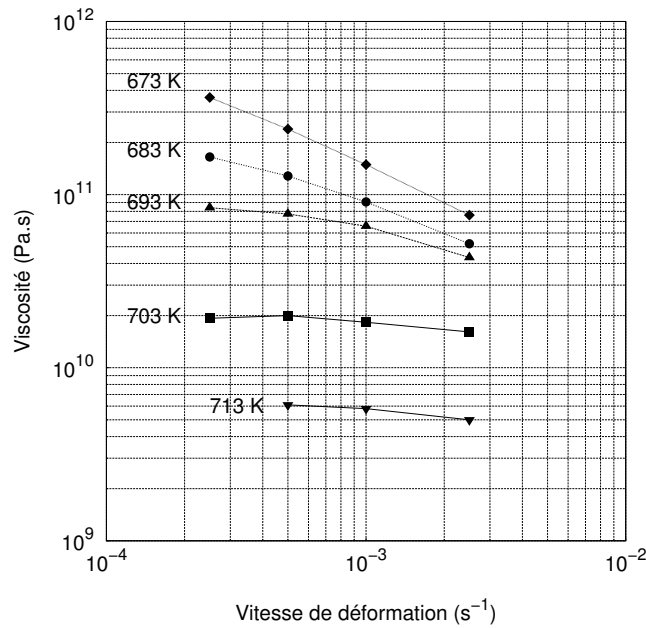


Figure II.13 – Valeur de la viscosité d'un barreau de verre D'' en fonction de la vitesse de déformation aux alentours de la température de transition vitreuse.

Viscosités Newtoniennes : En régime Newtonien, le verre tend vers une valeur de viscosité constante appelée "viscosité Newtonienne" (notée η_N). Pour chaque température et pour des vitesses de déformation faibles, les courbes de viscosités figure II.13 vont tendre vers une valeur de viscosité Newtonienne. Nous allons ici utiliser l'approche énoncée par Kato et Kawamura afin de regrouper toutes les courbes de viscosités du verre D'' en une unique courbe maîtresse (voir section I.1.2.2, page 15) [Kato *et al.*, 1998; Kawamura *et al.*, 2001b]. En traçant la viscosité normalisée ($\frac{\eta}{\eta_N}$) en fonction de la vitesse de déformation normalisée ($\dot{\epsilon}\eta_N$), avec η la viscosité correspondante à une vitesse de déformation et η_N la viscosité Newtonienne correspondante à la température considérée, la courbe maîtresse suit une loi de la forme :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\alpha}{\dot{\epsilon}\eta_N}\right)^\beta\right), \quad (\text{II.4})$$

avec α et β des paramètres d'ajustement.

Toutes les valeurs de viscosités, quelle que soit la température, doivent alors vérifier cette loi. La méthode consiste à ajuster les paramètres α et β pour que toutes nos courbes de viscosités vérifient l'équation II.4, on obtient ainsi la figure II.14.a. Les paramètres d'ajustement trouvés pour le verre D'' sont de 115 MPa pour α et de 0,8 pour β . Cette approche est phénoménologique, il est donc difficile de relier ces grandeurs à des paramètres caractéristiques du verre métallique. On peut néanmoins noter que les valeurs de l'exposant β trouvées dans la littérature sont généralement comprises entre 0,8 et 0,9. Gravier trouve par exemple pour le Vitreloy 1 : $\alpha = 110$ MPa et $\beta = 0,8$ [Gravier, 2006].

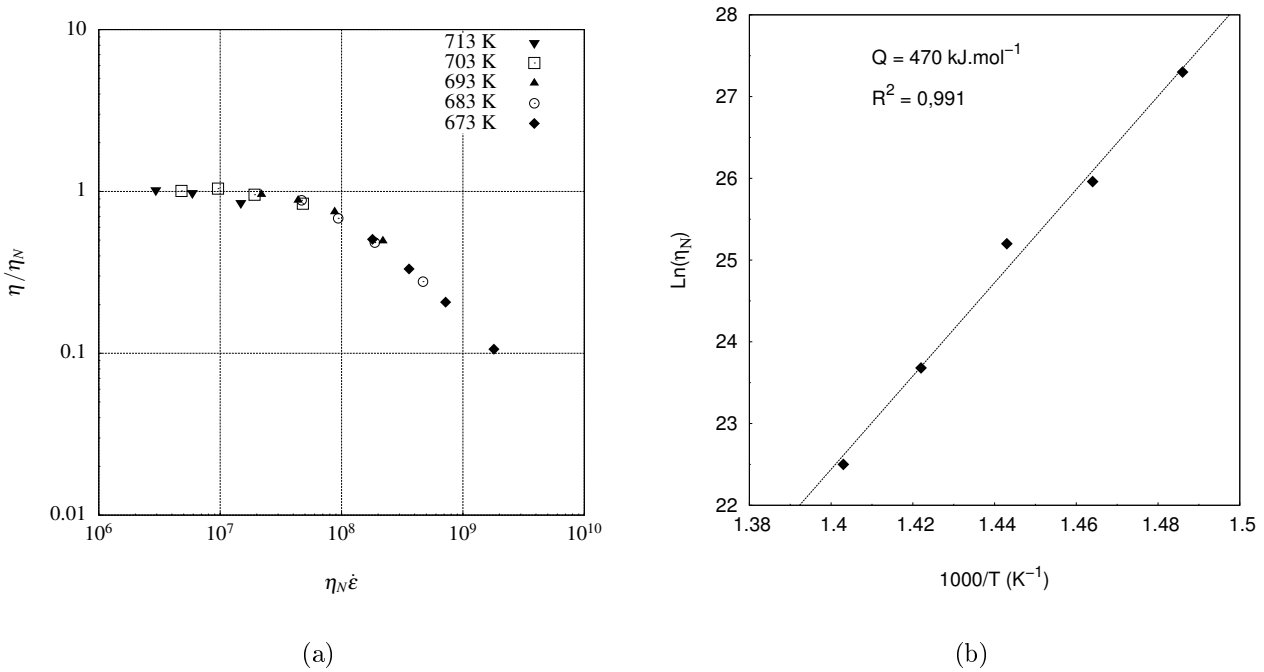


Figure II.14 – Courbe maîtresse des viscosités normalisées obtenue pour le verre D'' (a). Détermination de l'énergie d'activation apparente de la viscosité Newtonienne du verre D'' (b).

Cette courbe maîtresse nous permet également d'obtenir les valeurs de viscosités Newtoniennes dans les cas où elles n'ont pas pu être atteintes expérimentalement. On remarque de plus, que la transition entre les régimes Newtonien et non-Newtonien s'effectue à une valeur $\dot{\epsilon}\eta_{N\text{limite}}$ constante, indépendante de la température et de la vitesse de déformation. Dans le cas du verre D'' cette constante correspond à une contrainte d'écoulement comprise entre 50 et 100 MPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans le cas du Vitreloy 1 [Gravier, 2006] ou encore du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ [Puech, 2008]. Dans le cas du verre D'', cela signifie que le matériau peut se déformer sans avoir besoin de créer de défauts jusqu'à une contrainte d'environ 50 MPa. Pour des contraintes supérieures à cette valeur, le matériau devra

créer des défauts pour accommoder la déformation. Les valeurs de viscosités Newtoniennes et de vitesses de déformation limites sont regroupées dans le tableau II.7.

Température (K)	673	683	693	703	713
η_N (Pa.s)	$7,2 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$
$\dot{\epsilon}_{limite}$ (s^{-1})	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$

Tableau II.7 – Viscosités Newtoniennes et vitesses de déformation limites en dessous desquelles on passe en régime Newtonien.

Énergie d'activation : L'effet de la température sur la viscosité Newtonienne peut être formalisé par une loi de type Arrhénius (voir section I.1.2.2, page 13) :

$$\eta_N = \eta_o \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (II.5)$$

avec η_N , la viscosité Newtonienne, Q l'énergie d'activation apparente et R la constante des gaz parfaits.

En traçant $\ln(\eta_N)$ en fonction de $(1000/T)$ on obtient une droite dont la pente nous donne Q/R (figure II.14.b) et nous permet d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation apparente : $Q = 470 \text{ kJ.mol}^{-1} = 4,9 \text{ eV}$. On trouve pour le terme pré-exponentiel : $\eta_o = 1,2 \cdot 10^{-25} \text{ Pa.s}$. Parmi les exemples trouvés dans la littérature, les auteurs reportent des valeurs d'énergie d'activation de 3,8 eV pour le verre $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ [Kawamura *et al.*, 2001b] ou encore 4,6 eV pour le Vitreloy 1 [Gravier, 2006]. L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation calculée dans le cas du verre D" est donc classiquement reporté pour des verres base-Zirconium.

II.2.3.3 Influence de la cristallisation sur le comportement mécanique

Effet sur la dureté : La dureté Vickers du verre D" augmente après un traitement isotherme de 703 K pendant 90 minutes comme le montrent les valeurs du tableau II.8, avec une augmentation d'environ 28% par rapport à l'état amorphe.

Plaque verre D"		
	Amorphe	Traitement à 703 K pendant 90 min
HV	481 ± 30	617 ± 11

Tableau II.8 – Microduretés Vickers d'une plaque de D" amorphe et après un traitement à 703 K pendant 90 min.

Ce traitement correspond à une transformation totale de l'échantillon (voir figure II.6) et le spectre RX réalisé sur celui-ci confirme sa cristallisation partielle (voir figure II.8). On a donc un

durcissement du verre D'' suite à une cristallisation partielle. Ce durcissement est classiquement observé pour les verres métalliques, ils présentent généralement une augmentation de la dureté continue avec la transformation [Xing *et al.*, 1998; Gravier, 2006; Puech, 2008]. Xing *et al.* reportent, par exemple, une augmentation de 35% après transformation totale dans le cas du verre $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ [Xing *et al.*, 1998].

Effet sur la déformation à chaud : La courbe de la figure II.15 montre l'évolution de la contrainte d'un échantillon de la plaque 2-2 mm de verre D'', au cours d'un essai de compression à 703 K et à une vitesse de déformation constante de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (l'essai de compression débute après 120 s de stabilisation à la température voulue).

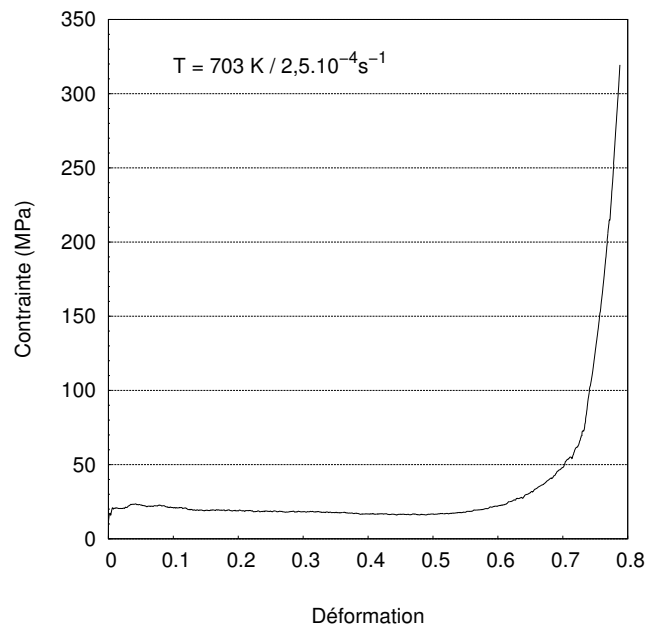


Figure II.15 – Courbe contrainte-déformation en compression à 703 K de la plaque de verre D'' à une vitesse de déformation constante de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Une augmentation importante de la contrainte d'écoulement (et donc de la viscosité) est observée au bout d'une déformation d'environ 0,55, qui équivaut à un temps d'essai d'environ 2200 s. Le temps à 5% de transformation mesuré lors d'un traitement à 703 K en *DSC* pour cette plaque est de 2040 s (voir tableau II.4); ce temps est compatible avec le temps d'essai correspondant au début de l'augmentation de la contrainte observée. Un verre métallique étant dans un état hors équilibre il peut avoir tendance à cristalliser, ce qui se traduit ici par une augmentation de la contrainte d'écoulement. On a par exemple multiplié par 5 la contrainte d'écoulement pour un temps d'essai équivalant à un temps d'avancement de la réaction de 60%. Cet essai tend de plus à montrer que la déformation n'influe pas sur la cristallisation dans le

cas des conditions prises pour celui-ci. À 703 K et une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ le verre D" se trouve en régime Newtonien, on ne s'attend effectivement pas à une influence de la déformation sur la cristallisation dans ce régime de déformation (voir section I.1.3.1, page 21).

II.3 Étude de l'alliage de magnésium

Dans cette partie, on se propose dans un premier temps de caractériser structuralement et mécaniquement l'alliage de magnésium à température ambiante. Puis, on présentera les résultats de l'étude du comportement à chaud, réalisée en se plaçant dans le même domaine de températures et de vitesses de déformation que celui sélectionné précédemment pour le verre D".

II.3.1 Matériau initial

L'alliage de magnésium étudié ici est l'AZ31 et sa composition est donnée dans le tableau II.9. Cet alliage de magnésium est disponible sous forme de plaque d'épaisseur 10 mm laminée à chaud et n'ayant subi aucun traitement ultérieur.

Éléments (% en poids)	Al	Zn	Mn
AZ31	3	1	0,4

Tableau II.9 – Composition de l'alliage de magnésium AZ31.

L'orientation de la plaque d'AZ31 ainsi que les notations utilisées sont données sur la figure II.16.

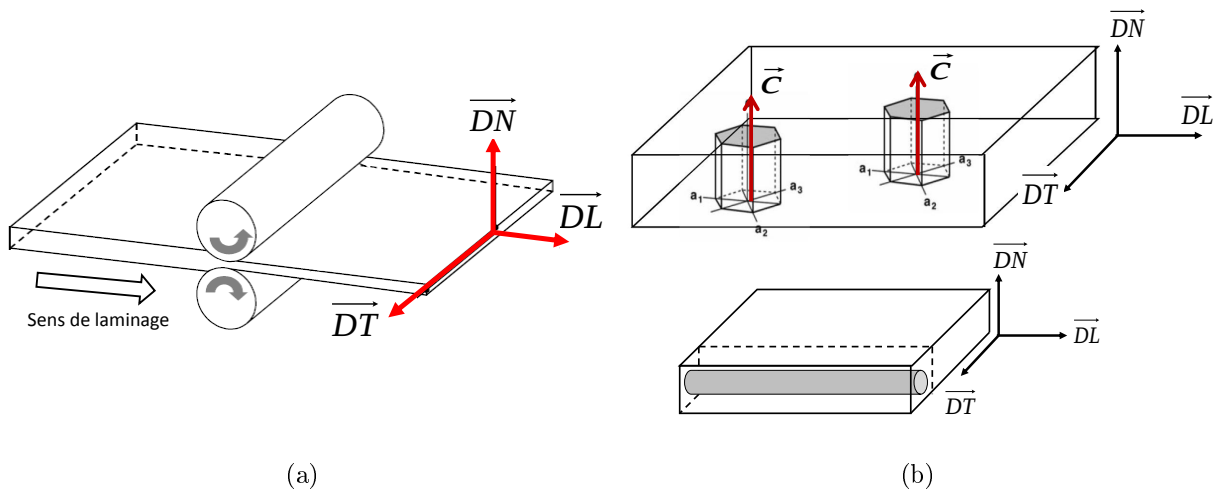


Figure II.16 – Directions spécifiques de la plaque d'AZ31 laminée (a). Orientation cristallographique principale des grains à l'issue du laminage et prélèvement des échantillons pour l'étude du comportement à chaud (b).

Les trois directions principales de ce schéma sont définies de la manière suivante :

- $\vec{DL}$ = direction de laminage
- $\vec{DN}$ = direction normale au plan de laminage
- $\vec{DT}$ = direction transverse

L'étude du comportement à chaud a été réalisée sur des échantillons prélevés de sorte que l'axe de sollicitation soit parallèle à la direction de laminage. Pour l'élaboration des stratifiés, les échantillons de plaque d'AZ31 ont également été pris de sorte que la compression se fasse dans la direction $\vec{DL}$.

II.3.1.1 Caractérisation microstructurale

Les observations au microscope optique de la plaque d'AZ31 ont été faites dans les plans $(\vec{DT}, \vec{DL})$ et $(\vec{DT}, \vec{DN})$ (figure II.17).

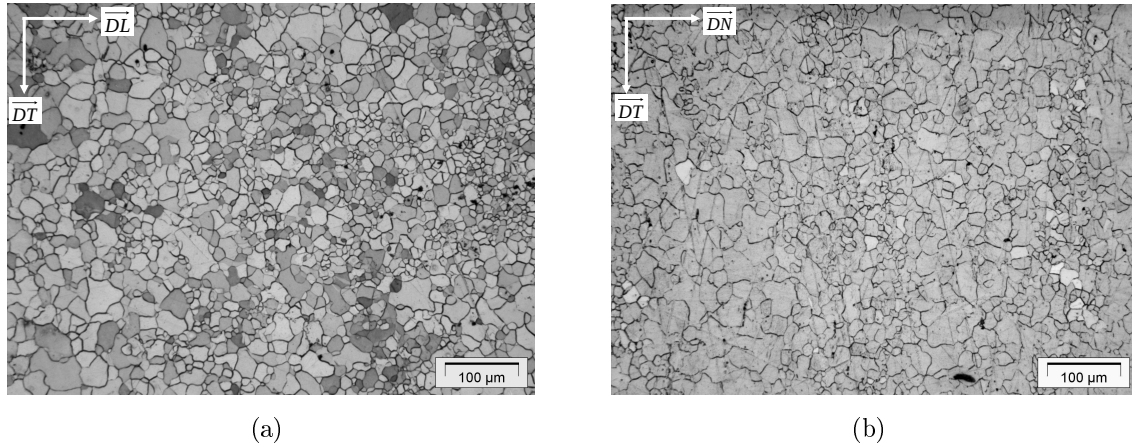


Figure II.17 – Micrographies de la plaque d'AZ31 laminée : dans le plan $(\vec{DT}, \vec{DL})$ (a) et dans le plan $(\vec{DT}, \vec{DN})$ (b).

Les longueurs interceptées⁵ des grains mesurées sur les micrographies sont reportées dans le tableau II.10.

Direction	$\vec{DL}$	$\vec{DT}$	$\vec{DN}$
Longueur interceptée des grains (μm)	24	25	25

Tableau II.10 – Longueurs interceptées des grains de la plaque d'AZ31 brut de laminage mesurées à partir des micrographies.

Les grains sont donc équiaxes avec une taille moyenne de 25 μm . Les micrographies montrent

5. voir annexe A

également que la taille de grains est quelque peu hétérogène avec des zones à petits grains et à gros grains.

II.3.1.2 Caractérisation texturale

Des mesures de texture ont été faites à cœur et en surface avec différentes orientations du faisceau RX. Dans le cas des alliages laminés, l'orientation du faisceau est prise usuellement perpendiculairement au plan de la plaque c'est-à-dire le plan $(\vec{DL}, \vec{DT})$. Cette orientation donne à cœur comme en surface un signal concentré au centre de la figure de pôle (0002) (figure II.18.a), signifiant que la majorité des grains sont orientés avec leurs axes $\vec{c}$ parallèles à la normale $(\vec{DN})$ au plan de la plaque $(\vec{DT}, \vec{DL})$.

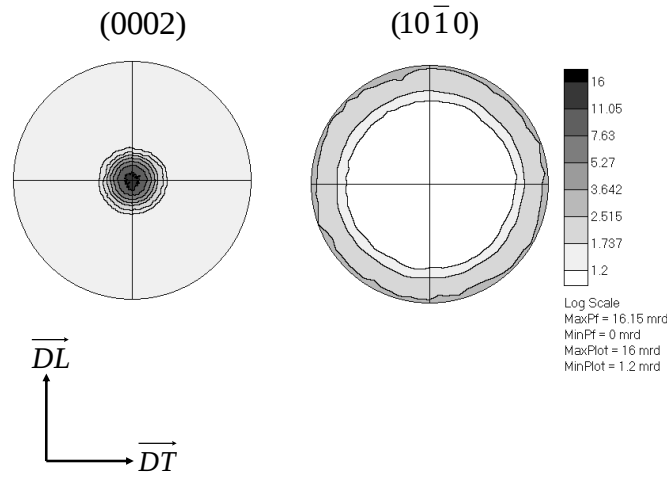


Figure II.18 – Figures de pôles (0002) et (10 $\bar{1}$ 0) de la plaque d’AZ31 brut de laminage, le faisceau étant orienté perpendiculairement au plan $(\vec{DL}, \vec{DT})$.

La texture de la plaque d’AZ31 brut de laminage est donc de type fibre basale, comme attendue après une opération de laminage. La figure de pôle (0002) ne présente pas d'étalement plus important de la texture dans une direction comme ont pu l'observer Agnew et al. [Agnew and Duygulu, 2005] mais une répartition parfaitement symétrique.

II.3.1.3 Particules de seconde phase

Les alliages de magnésium contenant de l'aluminium ont habituellement une capacité de durcissement structural due à la formation de précipités $Mg_{17}Al_{12}$. L’AZ31 contenant peu d'aluminium, on ne s'attend pas à observer beaucoup de ces précipités [Yin *et al.*, 2005]. Des observations au MEB ont été réalisées dans la thèse de Boissière sur de la tôle d’AZ31 (état 'O'). Ses observations présentées figure II.19 ne révèlent pas la présence de $Mg_{17}Al_{12}$ mais on note

en revanche la présence de particules riches en aluminium et en manganèse, mesurant entre 5 et 10 μm . La fraction surfacique de ces phases est d'environ 1% [Boissière, 2008].

La plaque d'AZ31 étudiée ici est testée dans l'état brut de laminage et n'a donc pas subi de traitement de recuit. On s'attend donc d'une part à une teneur en dislocations plus importante que dans l'état 'O' et d'autre part à la possibilité qu'il reste des précipités $Mg_{17}Al_{12}$.

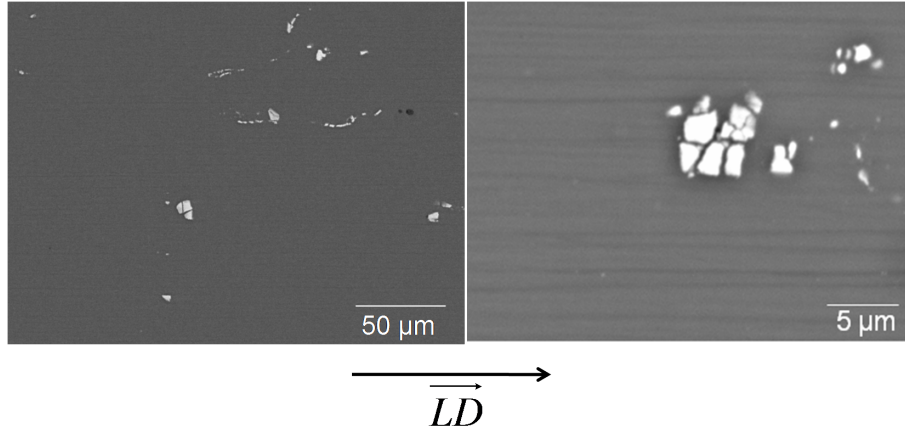


Figure II.19 – Observations MEB en électrons rétrodiffusés d'une tôle d'AZ31 recuite montrant des particules riches en Al et Mn (en blanc) [Boissière, 2008].

II.3.2 Propriétés mécaniques

II.3.2.1 Propriétés mécaniques à froid

Dureté de l'AZ31 : La microdureté Vickers mesurée de la plaque est donnée dans le tableau II.11. À titre comparatif la dureté mesurée dans le cas d'une tôle d'AZ31 à l'état 'O' et présentant une taille de grains de 15 μm est également donnée.

—	Tôle état 'O'	Plaque brut de laminage
Taille de grains (μm)	15	25
Dureté HV	59 ± 3	56 ± 3

Tableau II.11 – Mesures de dureté Vickers d'une tôle d'AZ31 à l'état 'O' et d'une plaque d'AZ31 brut de laminage.

Les valeurs de dureté sont proches dans le cas de la plaque et de la tôle. Mais d'après la loi de Hall Petch, on s'attendrait à avoir une dureté plus élevée dans le cas de la tôle, puisque sa taille de grains est plus petite. Ces résultats de dureté peuvent s'expliquer par le fait que l'état écroui de la plaque (brut de laminage) contrebalance l'effet de la taille de grains.

Compression en compression : Les essais de compression à température ambiante associés à la plaque d'AZ31, réalisés suivant différentes directions de sollicitation, sont présentés figure

II.20. Le comportement est variable suivant la direction de sollicitation : dans la direction normale ($\vec{DN}$), le matériau présente peu de déformation et nécessite de fortes contraintes. Dans les directions $\vec{DT}$ et $\vec{DL}$, les courbes de compression ont quant à elles une allure différente et particulière. Elles présentent une limite d'élasticité plus faible que dans la direction normale ainsi qu'une courbure inversée.

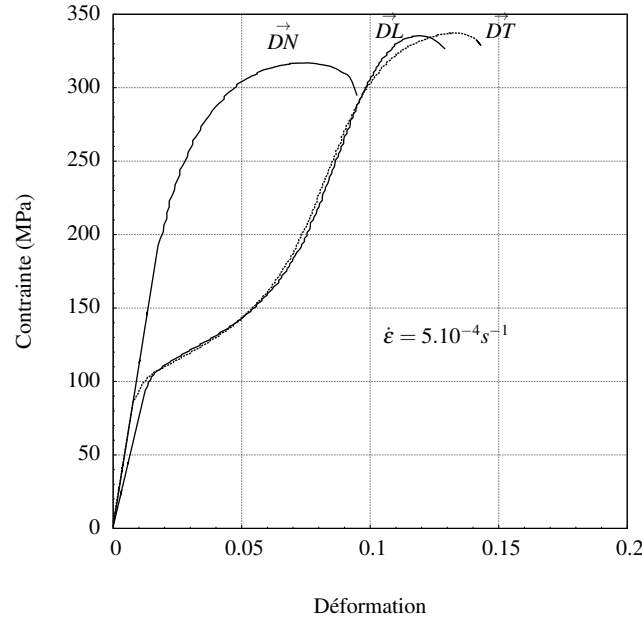


Figure II.20 – Courbes contrainte-déformation en compression à froid suivant les trois directions principales de la plaque d’AZ31 brut de laminage.

Dans le cas du magnésium, le glissement basal possède la *CRSS* la plus faible et sera donc le système de glissement le plus aisé à activer. Or la plaque d’AZ31 étudiée possède une texture fibre basale suite au laminage (figure II.18), les plans de base sont donc orientés défavorablement par rapport aux axes de sollicitation. La texture fibre explique donc les contraintes élevées requises lors de la compression de la plaque dans la direction $\vec{DN}$. On n’observe pas d’anisotropie en contrainte entre les directions $\vec{DL}$ et $\vec{DT}$, ce qui est en accord avec la texture symétrique de la figure de pôle (0002) (figure II.18). En effet une texture non symétrique implique généralement une activation des plans de base plus aisée dans la direction d’étalement plus important de la texture.

Les courbures inversées des courbes de compression dans les directions $\vec{DL}$ et $\vec{DT}$ sont généralement reliées à l’activation de maclage [Barnett *et al.*, 2004]. En reprenant la figure I.27 (page 33), présentant les mécanismes de déformation prédominants en fonction du paramètre de Zener Hollomon (Z), on constate que pour une taille de grain de $25 \mu m$ et à température ambiante, on s’attend bien à activer du maclage. De plus, le maclage peut prendre place ici car les plans

de base étant orientés défavorablement, la contrainte d'activation de ces derniers est alors plus élevée que celle du maclage.

Les propriétés mécaniques mesurées sur ces courbes sont reportées dans le tableau II.12 ainsi que les valeurs mesurées par Barnett et al. dans le cas d'un barreau d'AZ31 extrudé sollicité dans l'axe d'extrusion [Barnett *et al.*, 2004]. L'extrusion conduit à un alignement des plans de base parallèlement à la direction d'extrusion et donc a une texture comparable à celle de la plaque d'AZ31 étudiée ici. La compression dans l'axe $\vec{DN}$ confirme la difficulté de déformation du matériau dans cette direction avec une limite d'élasticité plus élevée et une déformation à rupture plus faible que dans les directions de laminage et transverse.

Matériau	Plaque laminée AZ31 - 25 μm (ce travail)			Barreau extrudé AZ31 - 27 μm [Barnett <i>et al.</i> , 2004]
Direction de sollicitation	$\vec{DL}$	$\vec{DT}$	$\vec{DN}$	parallèle au sens d'extrusion (équivalent à $\vec{DL}$)
σ_e (MPa)	90	90	190	90
σ_{max} (MPa)	335	337	317	375
$\varepsilon_{rupture}$ (%)	11	9	7	14

Tableau II.12 – *Propriétés mécaniques en compression à froid de la plaque d'AZ31 brut de laminage dans ses trois directions principales, comparées aux valeurs d'un barreau extrudé d'AZ31 [Barnett et al., 2004].*

II.3.2.2 Mécanisme de déformation à chaud

La déformation à chaud des matériaux cristallins est décrite par la loi de fluage suivante :

$$\dot{\varepsilon} = C \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p D_0 \exp(-Q/RT), \quad (\text{II.6})$$

avec C une constante, σ la contrainte d'écoulement, E le module d'élasticité, n l'exposant de contrainte (et le coefficient de sensibilité à la vitesse qui vaut $m = 1/n$), b le vecteur de Burgers, d la taille des grains, p le coefficient de sensibilité de la vitesse de déformation à la taille des grains, Q l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits, et $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation.

Les valeurs de Q, n et p sont caractéristiques du mécanisme de déformation mis en jeu, l'exposant de contrainte n renseigne notamment sur la capacité de déformation du matériau. Ces paramètres seront déterminés par l'exploitation d'essais de sauts de vitesses menés à différentes températures.

Dans l'optique d'étudier le comportement à chaud et de déterminer les mécanismes de déformation de la plaque d'AZ31 dans le domaine de températures et de vitesses de déformation

choisi, des essais de sauts de vitesses en compression ont été réalisés. Les échantillons de plaque d'AZ31 ont été usinés de sorte que l'axe de sollicitation soit parallèle à la direction de laminage (direction $\vec{DL}$). Les propriétés mécaniques et la taille des grains ont ensuite été examinées dans le cas d'un échantillon comprimé à vitesse de déformation constante de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, à une température de 703 K et pour une déformation macroscopique de 0,5.

Essais de sauts de vitesses : Ces essais ont été réalisés à trois températures différentes (643 K, 673 K et 703 K), pour des vitesses de déformation allant de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et avec un intervalle de 0,2 de déformation entre chaque saut. Les sauts de vitesses sont présentés figure II.21.

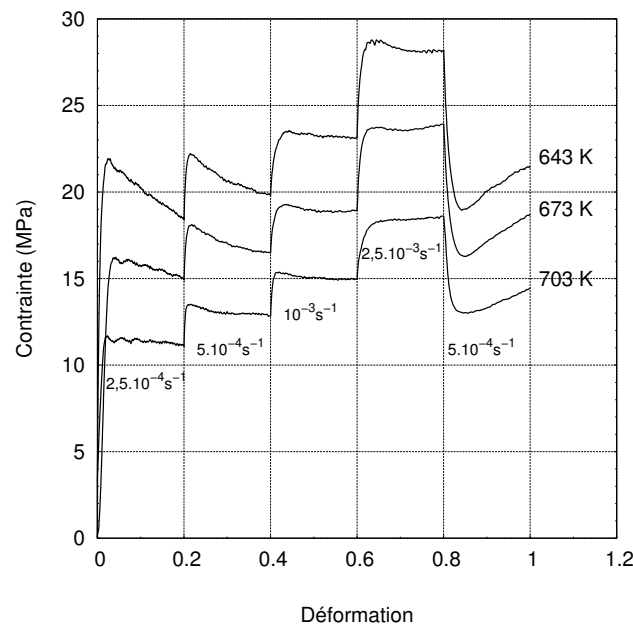


Figure II.21 – Courbes de sauts de vitesses de la plaque d'AZ31 à différentes températures. Les vitesses de déformation utilisées sont indiquées en bas de chaque saut.

Certaines courbes présentent un adoucissement particulièrement marqué à mesure que la température diminue. La plaque d'AZ31 étudiée ici étant brut de laminage, on part donc d'une structure écrouie qui a la possibilité de se restaurer lorsque celle-ci est portée à haute température. Cette restauration, si elle a lieu, peut se faire durant la chauffe avant de débiter l'essai de sauts de vitesses. Cela expliquerait donc qu'à 703 K la plaque se soit complètement restaurée avant de débiter l'essai, alors qu'à plus basse température la restauration n'est pas terminée et se poursuit pendant les sauts de vitesses, d'où l'adoucissement observé. Pour chaque saut, la contrainte n'atteint pas toujours une valeur plateau et il peut donc être délicat de relier une valeur de contrainte d'écoulement à un couple $(\dot{\epsilon}, T)$. Quelle que soit la température, en revenant

à une vitesse de déformation plus faible à la fin de l'essai, on observe un durcissement apparent pouvant résulter du frottement de l'échantillon avec les mors (la hauteur de l'échantillon devient relativement faible à partir de -0,7 de déformation).

Sur les figures II.22.a et II.22.b, on a superposé aux essais de sauts de vitesse à 673 K et 703 K, des essais à vitesse de déformation constante, respectivement de 5.10^{-4} s^{-1} et $2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

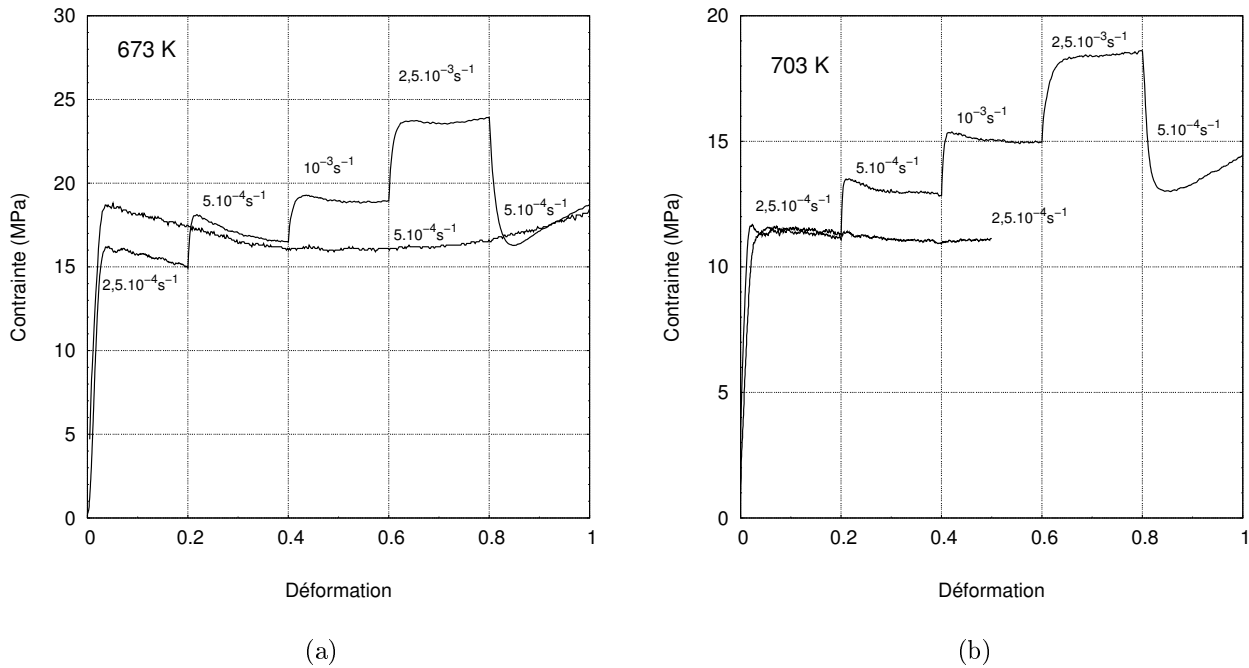


Figure II.22 – Essai à vitesse de déformation constante de 5.10^{-4} s^{-1} à 673 K, superposé à la courbe de sauts de vitesses à 673 K (a). Essai à vitesse de déformation constante de $2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 703 K, superposé à la courbe de sauts de vitesses à 703 K (b).

La courbe de compression à vitesse de déformation constante (figure II.21.b) montre une première phase de restauration ainsi qu'un durcissement apparent à partir de 0,7 de déformation. Ces évolutions sont donc similaires à ce qui est observé lors du saut de vitesse effectué à la même température. On retrouve de plus le même niveau de contrainte lors d'un essai à vitesse de déformation constante que celui obtenu lors des sauts de vitesses à une même vitesse de déformation et une même température, cela tend à appuyer la pertinence des essais de sauts de vitesses.

Analyse en contrainte : À partir des sauts de vitesses, on peut tracer l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour les différentes températures (figure II.23). Les barres d'erreur sur la figure II.23 représentent les contraintes prises au début et à la fin de chaque saut. En échelle logarithmique, les pentes de ces courbes nous donnent les

valeurs du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (m).

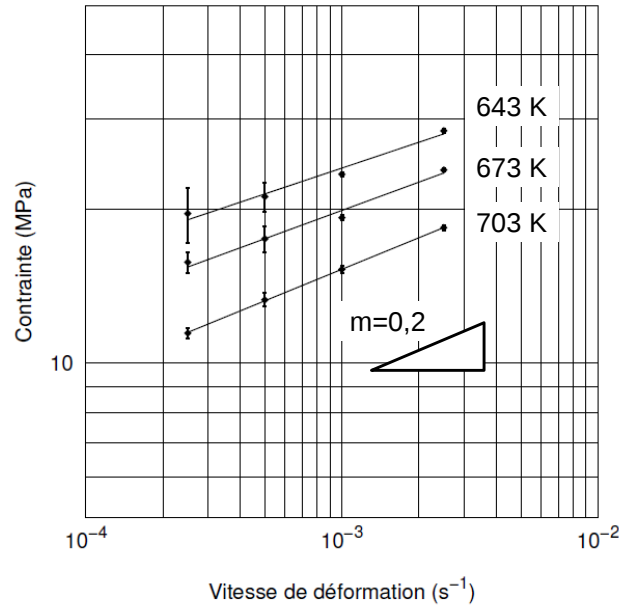


Figure II.23 – Valeurs de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation de l'AZ31 (brut de laminage) avec une taille de grains de 25 μm pour différentes températures.

Afin de comparer nos résultats avec des études similaires trouvées dans la littérature et d'identifier le ou les mécanismes de déformation, on normalise par la suite la contrainte par le module élastique (σ/E). Ce module élastique est calculé pour chaque température par la relation suivante [Frost and Ashby, 1982] :

$$E(MPa) = 4,3 \cdot 10^4 [1 - 5,3 \cdot 10^{-4} (T(K) - 300)] . \quad (II.7)$$

La figure II.24.a compare nos résultats à 643 K avec ceux de DelValle et al., obtenus pour de l'AZ31 avec des tailles de grains⁶ de 17 μm et 40 μm et à une température de 648 K [del Valle et al., 2005]. Dans leurs travaux ils étudient l'influence de la taille de grains et de la vitesse de déformation sur l'activation des mécanismes de déformation. Pour des vitesses de déformation supérieures à $5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, ils trouvent pour leur matériau une valeur de n égale à 5, indiquant un mécanisme de déformation par mouvement des dislocations. En dessous de cette vitesse, les valeurs de n plus faibles signifient un changement de mécanisme de déformation vers du glissement aux joints de grains.

6. Toutes les tailles de grains indiquées ont été recalculées avec la méthode des lignes interceptées (Annexe A)

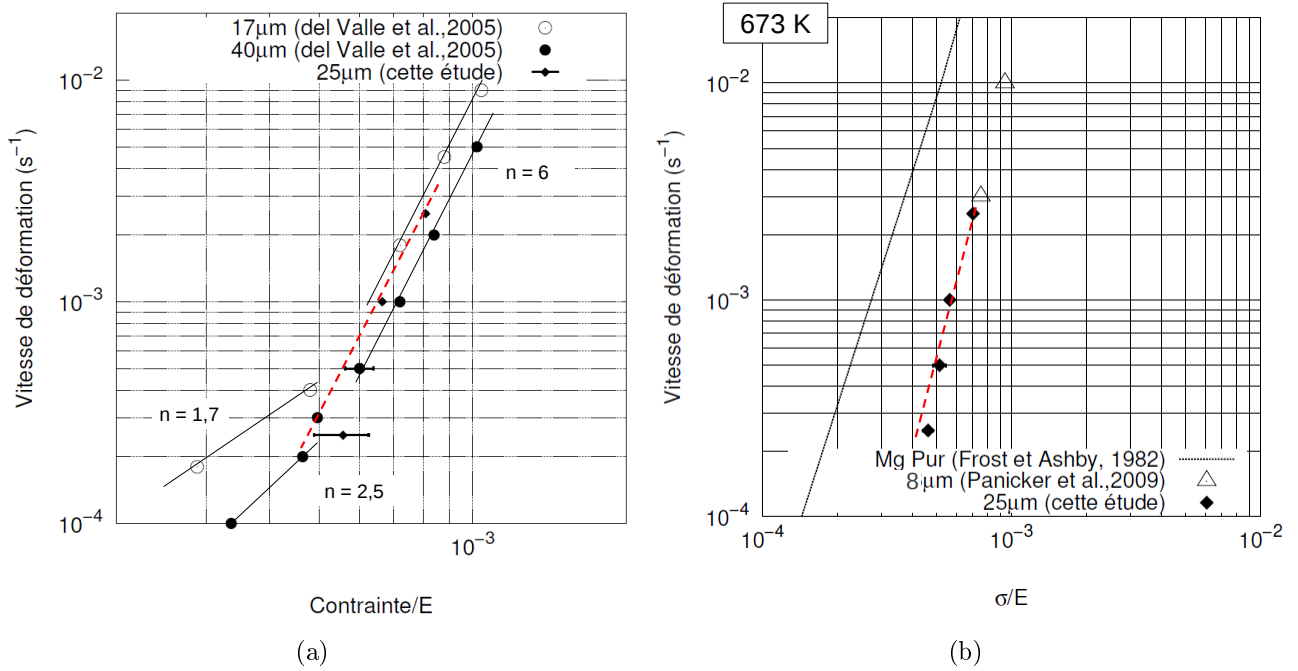


Figure II.24 – Courbes de vitesse de déformation en fonction de σ/E à 648 K et 643 K dans le cas de l'alliage AZ31 pour différentes tailles de grains (a). Courbes de vitesse de déformation en fonction de σ/E à 673 K du magnésium pur et de l'alliage AZ31 pour différentes tailles de grains (b).

Dans l'étude de Panicker et al., les auteurs ont tracé les contraintes en fonction de la vitesse de déformation à 673 K pour du magnésium pur dans le cas où la déformation est assurée par le mouvement des dislocations, qu'ils comparent avec leurs résultats obtenus dans le cas de l'AZ31 avec une taille de grain de 8 μm également à 673 K [Panicker *et al.*, 2009]. La droite passant par leurs points expérimentaux donnant la même pente que celle du magnésium pur, ils concluent donc à un mécanisme de mouvements des dislocations dans le cas de leur alliage (figure II.24.b). La superposition de nos valeurs de contrainte à 673 K aux résultats de Panicker et al., montre qu'à cette température notre alliage se déforme également par mécanisme de mouvements des dislocations (figure II.24.b) [Panicker *et al.*, 2009].

Énergie d'activation : L'énergie d'activation Q peut se déterminer en traçant $\ln(\sigma)$ en fonction de $1000/T$ en se plaçant dans un domaine de température pour lequel m est constant. Dans notre cas pour des vitesses de déformation de $5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ et $10^{-3} s^{-1}$, on a bien m qui est constant pour des températures allant de 643 K à 703 K (figure II.25).

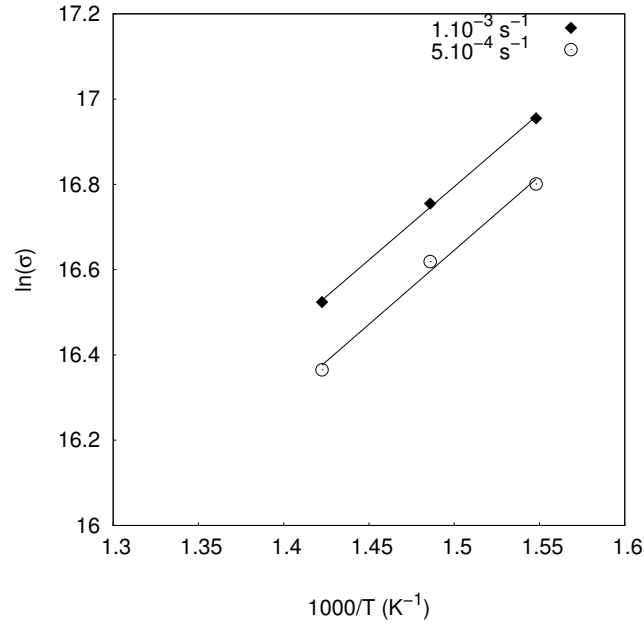


Figure II.25 – Logarithme de la contrainte d'écoulement en fonction de $1000/T$ pour différentes vitesses de déformation et pour des températures comprises entre 643 K et 703 K dans le cas de la plaque d'AZ31 étudiée.

La pente des droites tracées figure II.25 nous donne alors $\frac{mQ}{R}$ et on en déduit les valeurs de Q qui sont données dans le tableau II.13.

Vitesse de déformation	$Q \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
5.10^{-4} s^{-1}	120
10^{-3} s^{-1}	119

Tableau II.13 – Énergies d'activation calculées par régression linéaire des droites de la figure II.25.

En comparant ces valeurs d'énergie d'activation à celles correspondantes aux différents mécanismes de diffusion pour du magnésium pur (tableau II.14), on constate que nos valeurs sont proches de la diffusion en volume dans le magnésium. Ces résultats confortent le mécanisme de déformation par mouvements des dislocations [Ishikawa *et al.*, 2005; Somekawa *et al.*, 2005].

Mécanisme de diffusion	en volume	aux joints de grains
Énergie d'activation (kJ.mol^{-1})	135	92

Tableau II.14 – Énergie d'activation associée aux différents mécanismes de diffusion dans le cas du magnésium pur [Frost and Ashby, 1982].

II.3.3 Caractérisation après déformation

La caractérisation structurale et texturale des échantillons après déformation donne également des informations sur les mécanismes de déformation à chaud du matériau et font l'objet de cette partie. Nous allons de plus nous intéresser aux éventuelles évolutions des propriétés mécaniques de l'alliage de magnésium AZ31 après déformation par des essais de compression et des mesures de dureté. Nous avons choisi pour cela de reproduire un des essais de co-pressage à chaud réalisé par la suite, sur un échantillon d'AZ31 seul. Cet échantillon a donc été comprimé dans la direction de laminage ($\vec{DL}$) à 703 K, à une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et pour une déformation finale de -0,5. Ces conditions d'essais sont résumées dans le tableau II.15 et la courbe contrainte-déformation correspondante est tracée figure II.22.b.

Orientation de la plaque	$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	ϵ
Axe de compression parallèle à la direction de laminage $\vec{DL}$	703	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-0,5

Tableau II.15 – Paramètres utilisés pour l'essai de compression de la plaque d'AZ31.

II.3.3.1 Évolution de la microstructure

Les microstructures observées après déformation dans deux plans différents de la plaque sont présentées figure II.26. La compression s'est faite suivant la direction de laminage $\vec{DL}$ (indiquée par des flèches sur la figure II.26.a), les directions $\vec{DN}$ et $\vec{DT}$ sont donc perpendiculaires à la sollicitation.

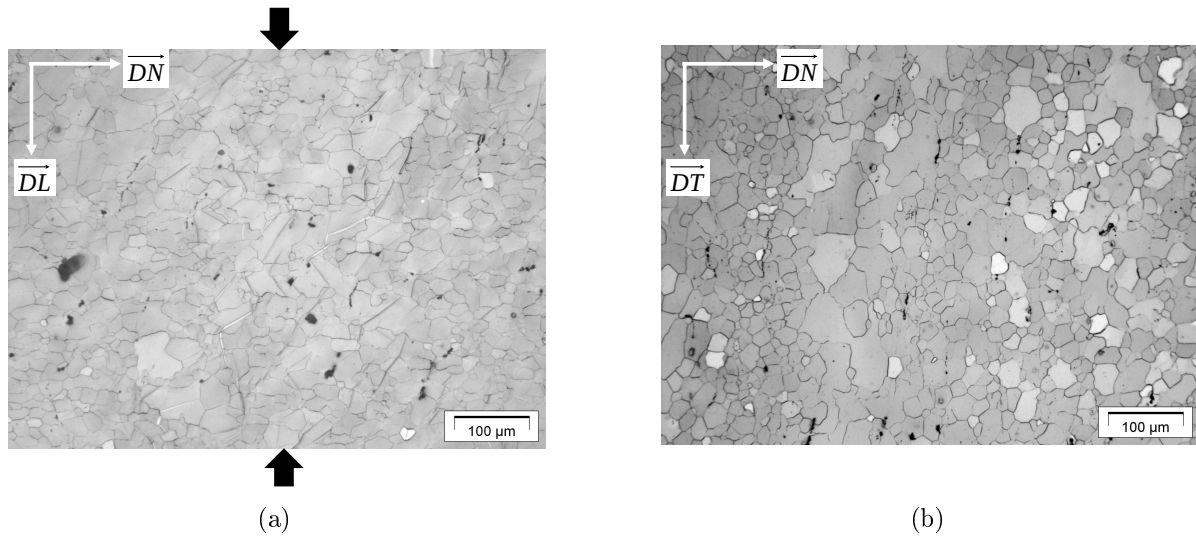


Figure II.26 – Micrographies de la plaque d'AZ31 après une déformation de -0,5 à 703 K et pour une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: dans le plan parallèle à la compression ($\vec{DN}, \vec{DL}$) (les flèches indiquent le sens de compression) (a) et dans le plan perpendiculaire à la compression ($\vec{DT}, \vec{DN}$) (b).

Les longueurs interceptées des grains mesurées dans les directions parallèle ($d_{\parallel}$) et perpendiculaire ($d_{\perp}$) à la compression sont reportées dans le tableau II.16.

Direction	$d_{\parallel}$	$d_{\perp}$
Longueurs interceptées des grains (μm) après déformation	32	39
Longueurs interceptées des grains (μm) de la plaque initiale	24	25

Tableau II.16 – Longueurs interceptées des grains de la plaque d'AZ31 après une déformation de $-0,5$ à 703 K et pour une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

Dans le cas où la déformation est assurée par le mouvement des dislocations une déformation intragranulaire devrait être observée, se traduisant en compression par un allongement des grains perpendiculairement à la direction de sollicitation.

Un calcul simple permet d'estimer cette variation de la forme des grains, uniquement dans le cas où des phénomènes de recristallisation dynamique ou de grossissement de grains ne prennent pas part à la déformation [Martin *et al.*, 2001; del Valle *et al.*, 2005]. Dans un premier temps, on calcule les longueurs interceptées des grains dans les directions parallèle ($d_{\parallel}$) et perpendiculaire ($d_{\perp}$) à la compression. Ces différentes dimensions sont calculées par les relations II.8 et II.9.

$$d_{\parallel} = d_{i\parallel} \exp(\varepsilon) \quad (\text{II.8})$$

$$d_{\perp} = d_{i\perp} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2}\right) \quad (\text{II.9})$$

avec $d_{i\parallel}$ et $d_{i\perp}$ les longueurs interceptées des grains initiales dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de compression.

On définit alors le rapport de forme théorique des grains par : $r = d_{\parallel}/d_{\perp}$. Dans le cas d'une sollicitation en compression un rapport inférieur à 1 indique donc de la déformation intragranulaire.

Les calculs des rapports de forme dans le cas théorique et dans le cas des mesures faites expérimentalement sont regroupés dans le tableau II.17.

Rapports de forme après une déformation de $\varepsilon = -0,5$		
r (initial)	r (théorique)	r (expérimental)
1	$\approx 0,5$	$\approx 0,8$

Tableau II.17 – Rapports de forme théorique et expérimental des grains de l'AZ31 après une déformation de $\varepsilon = -0,5$.

On mesure bien un allongement des grains après déformation dans les directions perpendiculaires à la déformation, qui montre que le mécanisme de déformation par mouvements des dislocations a bien participé à la déformation. Néanmoins, l'évolution de la forme des grains ne suit pas la prédiction donnée par le calcul de rapport de forme, les grains tendent à conserver une forme équiaxe. Un écart entre les rapports de forme expérimentaux et théoriques a également été constaté dans d'autres études sur l'AZ31 [del Valle *et al.*, 2005; Panicker *et al.*, 2009]. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la tendance des grains à maintenir une forme équiaxe :

- Si de la recristallisation dynamique a eu lieu durant la déformation. Il est possible pour cela de relier la taille des grains recristallisés (d_{DRX}) au paramètre de Zener-Hollomon (Z). Fatemi et al ont établi la relation II.10 à partir de mesures expérimentales d'essais de compression réalisés à des températures comprises entre 523 K et 723 K et pour différentes vitesses de déformation [Fatemi-Varzaneh *et al.*, 2007].

$$d_{RX} = 760,36Z^{-0,16} \quad (\text{II.10})$$

Z est calculé de la façon suivante :

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \quad (\text{II.11})$$

Notre échantillon ayant été comprimé à 703 K et à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Z vaut alors $2,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et la relation II.10 donne une taille de grains recristallisés de $70 \text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur est bien supérieure à la longueur interceptée moyenne des grains et confirme qu'il n'y a pas eu de recristallisation dynamique lors de la déformation.

- On peut également envisager une contribution du glissement aux joints de grains qui implique une déformation intergranulaire et donc permet d'expliquer le maintien de la forme des grains équiaxes. Cependant, compte tenu de la valeur du coefficient m d'environ 0,2 déterminé précédemment qui indique le mouvement des dislocations comme mécanisme prépondérant, il paraît difficilement envisageable que la forme des grains équiaxes soit complètement assurée par ce mécanisme.
- Enfin, si les grains en ont la possibilité, ils vont tenter de reprendre une forme équiaxe qui est thermodynamiquement plus stable car elle minimise l'énergie d'interface du grain [Panicker *et al.*, 2009]. Raj et al. ont établi une relation qui permet de déterminer la vitesse de déformation critique en dessous de laquelle les grains vont avoir la capacité de le faire

(équation II.12) [Raj and Lange, 1985].

$$\dot{\epsilon}_c = 2\alpha B \delta D_{gb} \frac{\gamma \Omega^{(1/3)}}{d^2 k_B T} \quad (\text{II.12})$$

avec $\alpha = 10^{-2}$, B une constante ($B=1$ dans le cas de grains équiaxes), δ l'épaisseur d'un joint de grain, D_{gb} le coefficient de diffusion aux joints de grains, γ l'énergie de surface, Ω le volume d'activation atomique, k_B la constante de Boltzmann, d la taille des grains et T la température.

Dans le cas de l'échantillon d'AZ31 étudié ici, d'une taille de grains initiale de $25 \mu\text{m}$ et comprimé à 703 K, l'application numérique de l'équation II.12 donne une vitesse de déformation critique de $3,5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. La vitesse de déformation appliquée pour déformer l'échantillon est sensiblement inférieure à cette valeur critique, ce qui suggère bien la possibilité d'une contribution de ce phénomène au retour vers une forme équiaxe des grains.

II.3.3.2 Évolution de la texture

L'évolution de la texture pendant la déformation peut également donner des informations quant aux mécanismes de déformation mis en jeu. Le glissement aux joints de grains entraîne généralement une perte de la texture initiale (le mouvement des grains conduit à une orientation cristallographique aléatoire des grains), qui n'est pas constatée dans notre cas puisque le matériau a gardé sa texture fibre (figure II.27). Cela semble donc confirmer le rôle peu important du glissement aux joints de grains et conforte un mécanisme par mouvement des dislocations.

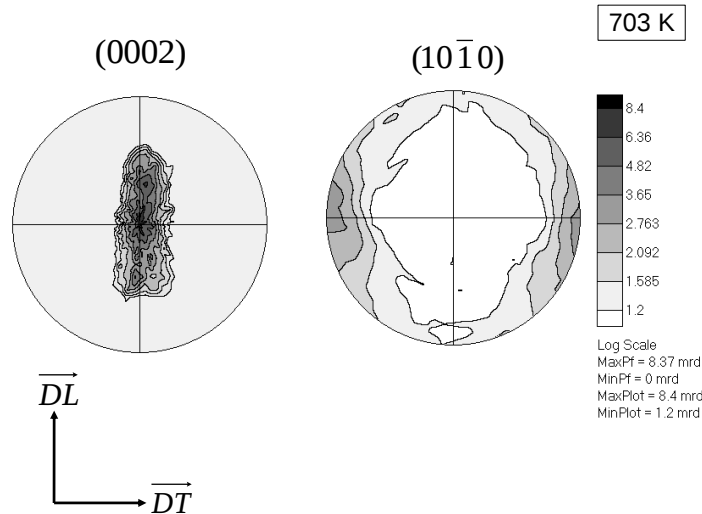


Figure II.27 – Figures de pôles (0002) et (10 $\bar{1}$ 0) de la plaque d'AZ31 après une déformation de -0,5 à 703 K. Le faisceau des RX est orienté parallèlement à l'axe de laminage ($\vec{DL}$).

On constate néanmoins une évolution de la texture, comme on peut le voir sur la figure de pôle (0002) de la figure II.27 par exemple, avec un étalement préférentiel de la texture dans la direction de compression. La figure de pôle $(10\bar{1}0)$ montre également que la répartition d'orientation des plans prismatiques n'est plus symétrique. Cet étalement non symétrique de la texture signifie une rotation des axes $\vec{c}$ vers la direction de compression qui suggère l'activation de plans de glissement non basaux. Les plans de glissement prismatiques et pyramidaux dont les dislocations ont un vecteur de Burgers associé de type $\langle a \rangle$, engendrent une rotation des hexagones autour de l'axe $\vec{c}$ qui n'entraîne pas une réorientation de ceux-ci [Agnew *et al.*, 2001]. Seuls les plans de glissement contenant des dislocations de vecteur de Burgers de type $\langle a + c \rangle$ peuvent entraîner une rotation des axes $\vec{c}$, qui sont ici les plans pyramidaux π_2 (voir figure I.23). L'étalement de la texture non symétrique dans la direction de compression semble donc suggérer une prédominance de l'activation des plans pyramidaux π_2 lors de la déformation.

II.3.3.3 Évolution des propriétés mécaniques

Nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés mécaniques de l'échantillon d'AZ31 après déformation en compression à 703 K, $\varepsilon = -0,5$ et $\dot{\varepsilon} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Une dureté Vickers de 50 HV a été mesurée qui est inférieure à la dureté de 56 HV mesurée sur la plaque initiale (tableau II.11). Cette diminution de la dureté suggère un léger adoucissement du matériau, qui n'est pas étonnant compte tenu du fait que l'échantillon est porté à 703 K pendant un certain temps durant l'essai de compression. Cet échantillon d'AZ31 une fois déformé, a ensuite été sollicité en compression à température ambiante dans la direction $\vec{DL}$. Les courbes de compression figure II.28 montrent l'évolution du comportement mécanique de l'AZ31 après déformation par rapport au matériau initial brut de laminage.

Les propriétés mécaniques mesurées sur ces courbes sont reportées dans le tableau II.18.

	Brut de laminage	Après déformation
Axe de compression	$\vec{DL}$	$\vec{DL}$
σ_e (MPa)	90	80
σ_{max} (MPa)	335	290
$\varepsilon_{rupture}$ (%)	11	28

Tableau II.18 – Comparaison des propriétés mécaniques en compression de l'AZ31 à l'état brut de laminage et après une déformation en compression de -0,5 dans la direction $\vec{DL}$ à 703 K .

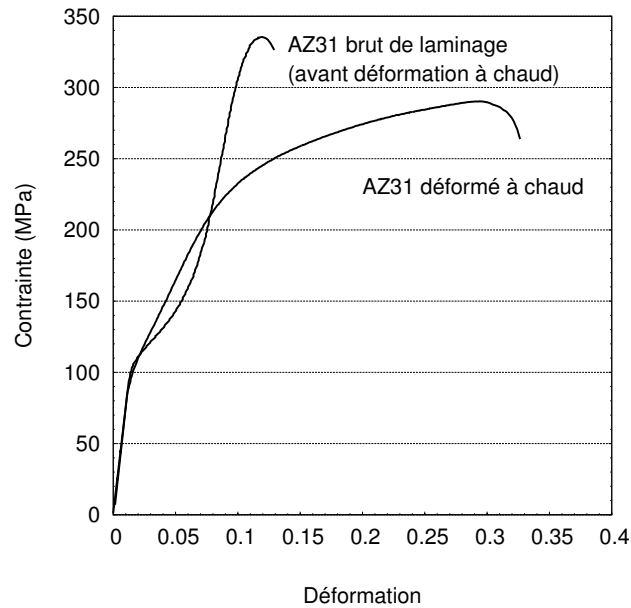


Figure II.28 – Comparaison des courbes contrainte-déformation en compression dans la direction de laminage, de la plaque d’AZ31 brut de laminage ($\vec{DL}$) et après avoir été déformée à 703 K, à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et d’une déformation de -0,5. La vitesse de déformation prise pour ces essais est de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Après déformation dans les conditions particulières choisies, l’activation du maclage dans la direction de laminage ($\vec{DL}$) est moins importante comparé au matériau brut de laminage. Ce comportement peut être corrélé avec la texture obtenue après déformation. La figure de pôle (0002) après déformation (figure II.27) montre un étalement de la texture fibre parfaite avec une réorientation des plans de base dans l’axe de sollicitation. Les plans de base sont alors orientés plus favorablement par rapport à l’axe de sollicitation et seront donc plus facilement activés. Le glissement des dislocations va donc être favorisé vis-à-vis du maclage et c’est bien ce que l’on observe sur les courbes de compression (figure II.28).

II.4 Bilan du chapitre II sur l'étude sur des matériaux

Les différentes analyses et essais effectués sur le verre métallique D'' et sur l'alliage de magnésium AZ31, ont permis de les caractériser et d'évaluer leurs principales propriétés. Les données majeures sont synthétisées dans le tableau ci-dessous.

Alliage de magnésium AZ31 (3Al-1Zn-0,4Mn, %poids)	Verre métallique massif $Zr_{52,5}Cu_{27}Al_{10}Ni_8Ti_{2,5}$
Caractérisation structurale	
Structure hexagonale compacte	Structure amorphe
Propriétés physique et mécaniques à froid	
$\rho \approx 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ 59 HV $\sigma_{max} \approx 300 \text{ MPa}$ $\varepsilon_p \approx 11\%$	$\rho \approx 6,5 \text{ g.cm}^{-3}$ [Zhang and Inoue, 1998] 500 HV $\sigma_{rupture} \approx 1500 \text{ MPa}$ $\varepsilon_p < 1\%$
Comportement à chaud	
Températures de mise en forme	
$T > 0,4T_s \approx 370 \text{ K}$	Zone de Liquide Surfondu $\Delta T = T_x - T_{g \text{ onset}}$ $= 740 \text{ K} - 660 \text{ K} = 80 \text{ K}$
Loi de comportement à chaud	
	$\sigma = k\varepsilon^m$
Mouvement des dislocations ($m = 0,2-0,3$)	Mécanismes diffusifs $m = 1$ régime Newtonien $m < 1$ régime non-Newtonien
Énergie d'activation thermique de la déformation $Q \approx 1 \text{ eV}$	$Q \approx 5 \text{ eV}$

- Ces données soulignent les atouts de chacun des matériaux qu'il serait intéressant de combiner : haute limite d'élasticité et grande dureté pour le verre métallique, légèreté et ductilité pour l'alliage de magnésium.
- Une large Zone de Liquide Surfondu du verre D'' a été identifiée avec $\Delta T = 80 \text{ K}$.
- L'étude de la stabilité thermique du verre D'' a permis de tracer son diagramme Temps-Température-Transformation.
- Deux phases peuvent se former lors de la cristallisation du verre D'' : Zr_2Ni (tétragonale) et $Zr_2(Ni, Cu)$ (cubique).
- Comportement à chaud du verre D'' :
 - L'analyse en viscosité a permis l'identification d'un domaine Newtonien ($m = 1$).
 - Grande sensibilité à la température de la contrainte d'écoulement (contrôle de la température primordial)

- Quelle que soit la température, les courbes de viscosités peuvent être regroupées sur une unique courbe maîtresse.
- Une cristallisation partielle durant la déformation se traduit par une forte augmentation de la contrainte d'écoulement.
- La fenêtre d'élaboration ainsi identifiée est délimitée par : $673 \text{ K} < T < 713 \text{ K}$ et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- La plaque d'AZ31 étudiée a, initialement, une taille des grains équiaxe de $25 \mu\text{m}$ et une texture fibre basale.
- Comportement à chaud de l'AZ31 :
 - mécanisme de mouvement des dislocations (contrôlé par leur montée) prédominant, avec $m \approx 0,2$
 - déformation des grains mais limitée par la diffusion intergranulaire
 - Le matériau garde sa texture fibre basale initiale après une déformation de -0,5 à 703 K avec néanmoins un étalement non symétrique dans la direction de compression signe de l'activation de plans de glissement non basaux.
 - rôle mineur du glissement aux joints de grains d'après les valeurs de m et de la conservation de la texture après déformation

Chapitre III

Élaboration des stratifiés

III.1 Choix des paramètres du co-pressage

Un essai de co-pressage nécessite de choisir un certain nombre de paramètres tels que la température d'essai, la vitesse de déformation macroscopique, le temps total de co-pressage (autrement dit la déformation), la rugosité des surfaces ou encore l'atmosphère de l'enceinte.

III.1.1 Comparaison des rhéologies

L'étude rhéologique du verre métallique D'' et de l'alliage de magnésium AZ31, réalisée dans la partie II, a permis d'identifier une fenêtre d'élaboration possible pour des températures comprises entre 673 K et 713 K et pour des vitesses de déformation comprises entre $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Les contraintes d'écoulement des deux matériaux issues de cette étude sont regroupées sur le graphe de la figure III.1 (le verre ayant un comportement Newtonien à 713 K dans cette gamme de vitesse, la courbe peut être extrapolée pour obtenir les contraintes d'écoulement pour des vitesses de déformation plus faibles).

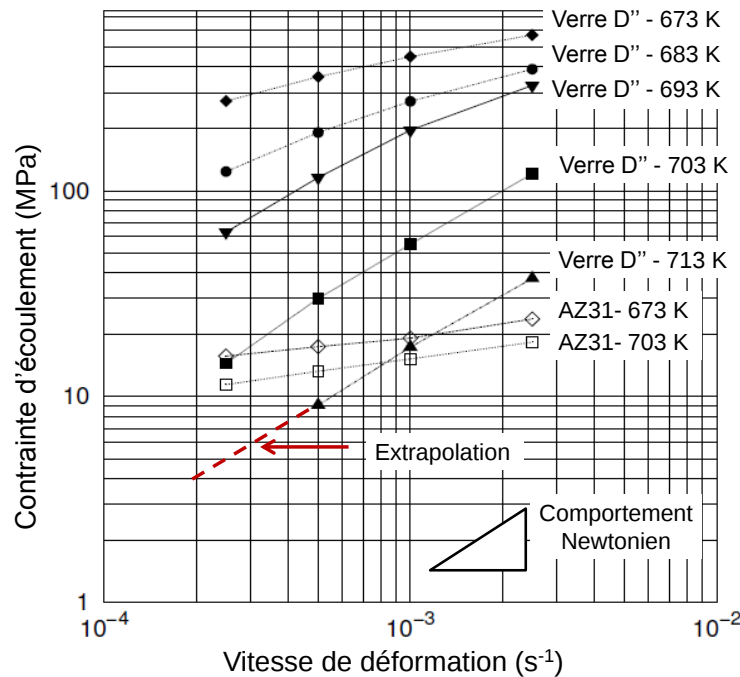


Figure III.1 – Contraintes d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures dans le cas du verre métallique D'' et de l'alliage de magnésium AZ31.

Ce graphe souligne que pour des températures inférieures à 703 K, les contraintes d'écoulement du verre métallique D'' sont sensiblement plus élevées que celles de l'AZ31. À 703 K et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ les deux matériaux ont en revanche des contraintes d'écoulement proches et à 713 K le rapport peut s'inverser, la contrainte d'écoulement du verre D'' est alors plus faible que celle de l'AZ31 pour des vitesses de déformation faibles.

D'après la figure III.1, une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ permet de balayer une large gamme de rapports de contrainte d'écoulement entre les deux matériaux en faisant varier la température. On a alors tracé les contraintes d'écoulement du verre D'' et celles de l'AZ31, associées à la vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, en fonction de la température (figure III.2). Nous avons donc choisi de nous placer à cette vitesse de déformation pour l'élaboration de tous nos multi-matériaux.

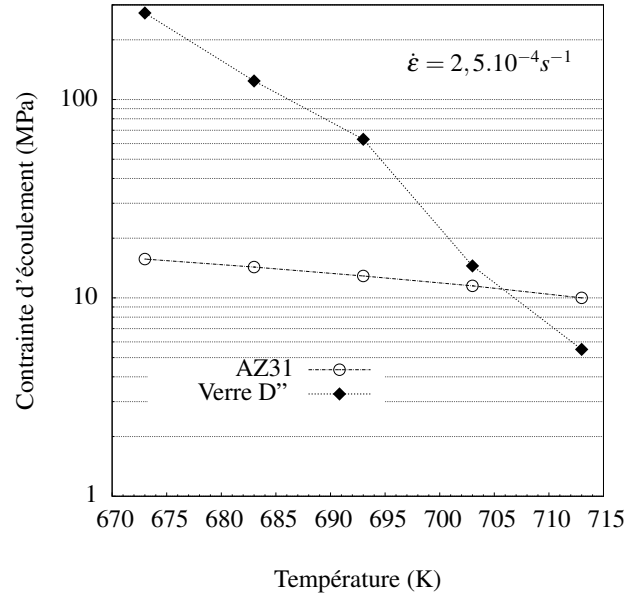


Figure III.2 – Contraintes d'écoulement du verre D'' et de l'AZ31 en fonction de la température à une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Une étude préliminaire⁷ a permis de mettre en évidence qu'une déformation macroscopique minimale de -0,3 semble nécessaire afin d'obtenir une adhésion suffisante entre le verre D'' et l'AZ31. Une déformation macroscopique de -0,5 a donc été fixée pour l'élaboration de tous les échantillons. Compte tenu de la vitesse de déformation choisie, le temps de co-pressage correspondant à une déformation de -0,5 est de 2000 secondes. Ce temps de co-pressage permettra de préserver la structure amorphe du verre métallique D'' pour des températures allant jusqu'à 703 K (d'après la figure II.7). À plus haute température le verre D'' risque de cristalliser durant la déformation car le temps à 5% de transformation à 713 K est d'environ 1000 secondes (voir figure II.7). Néanmoins, il nous a semblé intéressant d'élaborer un co-pressé à cette température.

7. Étude réalisée par Antoine Volland en 2008, ingénieur de valorisation CNRS.

III.1.2 Comparaison de nos paramètres avec du soudage-diffusion

Le co-pressage peut s'apparenter à du soudage-diffusion étant donné que pour cette technique les matériaux sont également mis en contact à chaud et maintenus sous une certaine pression. Les paramètres principaux contrôlant la qualité de l'adhésion lors du soudage-diffusion sont : la pression, la température, le temps de maintien et la rugosité (voir section I.3.1.1, page 38).

En général, pour du soudage-diffusion, les surfaces à assembler sont polies ou traitées par *grit blasting* afin d'améliorer la qualité d'adhésion. Les études de soudage-diffusion d'alliages de magnésium issues de la littérature utilisent, dans la majorité des cas, des particules d'alumine d'un diamètre de 20 μm . Les auteurs mesurent ensuite une rugosité de surface à peu près égale à la taille des particules (tableau III.1).

Matériaux	Préparation de surface	Rugosité Ra (μm)
AZ31 [Somekawa <i>et al.</i> , 2003b]	<i>grit blasting</i> Al_2O_3 - $\varnothing 20 \mu m$	24,5
AZ31	polissage SiC- $\varnothing 32 \mu m$	$16,3 \pm 0,3$
Verre D''	polissage SiC- $\varnothing 32 \mu m$	$8,9 \pm 0,7$

Tableau III.1 – Comparaison entre la rugosité prise dans l'étude de Somekawa *et al.* du soudage-diffusion de l'alliage de magnésium AZ31 et celle de nos matériaux.

Dans notre étude les surfaces de l'AZ31 et du verre D'' mises en contact ont été polies avec du papier de carbure de silicium P1200, qui correspond à un diamètre moyen des particules de SiC de 32 μm . Les rugosités de surface (Ra^8) après polissage ont été mesurées grâce à un profilomètre et les valeurs sont données dans le tableau III.1. On obtient une rugosité de surface inférieure à la taille des particules, les particules n'ont donc pas complètement pénétré la surface des matériaux et ce d'autant plus pour le verre D'' qui est beaucoup plus dur que l'AZ31.

En terme de pression de contact et de température, nos conditions choisies pour le co-pressage sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature dans le cas du soudage-diffusion d'alliage de magnésium. On a reporté dans le tableau III.2 nos paramètres ainsi que ceux utilisés par Somekawa *et al.* dans leurs travaux [Somekawa *et al.*, 2001; 2003c; 2003a; 2003b].

8. Ra est la valeur arithmétique moyenne du profil de rugosité, les incertitudes données dans le tableau III.1 représentent la dispersion des mesures.

Matériaux	T (K)	Contrainte (MPa)
AZ31	673-713	7-20
AZ31 [Somekawa et al.]	523-673	3-20

Tableau III.2 – *Comparaison des températures et des contraintes utilisées lors du soudage-diffusion de l’AZ31 de travaux réalisés par Somekawa et al. avec nos paramètres de co-pressage [Somekawa et al., 2003c; 2003a; 2003b].*

Nous aborderons le temps de maintien en contact des pièces à assembler lorsque nous analyserons la qualité des interfaces (voir section III.3.2, page 112).

III.1.3 Bilan des paramètres de co-pressage

Le choix des paramètres de co-pressage a donc été guidé, en ce qui concerne le domaine des températures et des vitesses de déformation, principalement par la rhéologie du verre D”. La vitesse de déformation a été fixée à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, permettant ainsi de balayer plusieurs rapports de contrainte d’écoulement entre l’AZ31 et le verre D” en faisant varier la température de co-pressage. Une étude préliminaire à ce travail a montré qu’une déformation macroscopique de -0,5 semble appropriée afin d’assurer une certaine adhésion entre le verre D” et l’AZ31. La déformation macroscopique et la vitesse de déformation adoptées devraient ainsi permettre de préserver l’état amorphe du verre D” durant l’essai de co-pressage, du moins jusqu’à une température de 703 K. Enfin, nous avons décidé d’élaborer les échantillons en atmosphère inerte en utilisant pour cela un balayage d’argon dans l’enceinte du dispositif de co-pressage. Les paramètres utilisés pour la réalisation des stratifiés verre D”/AZ31 dans la suite de ce travail sont récapitulés dans le tableau III.3.

Polissage	Atmosphère	$T_{co-pressage}$ (K)	$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})	ε
SiC-P1200	Argon	673-713	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-0,5

Tableau III.3 – *Paramètres de co-pressage utilisés pour l’élaboration des stratifiés combinant l’alliage de magnésium AZ31 et le verre métallique D”.*

III.2 Mise en forme des stratifiés

Un schéma des conditions de co-pressage des stratifiés est donné figure III.3. Le procédé d'élaboration est quant à lui détaillé dans l'annexe A.

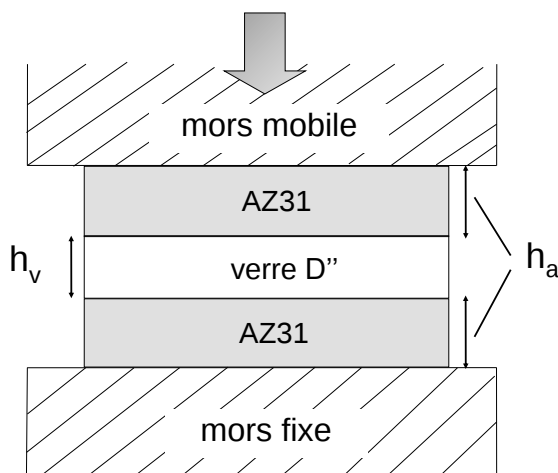


Figure III.3 – Représentation schématique du co-pressage à chaud d'un stratifié AZ31/verre D''/AZ31.

Les stratifiés visés sont composés d'une couche de verre métallique D'' intercalée entre deux couches d'alliage de magnésium AZ31, que l'on vient ensuite comprimer à chaud en contrôlant la vitesse de déplacement du mors supérieur. Le co-pressage se fait à vitesse de déformation macroscopique constante (en assimilant le tri-couche à un échantillon homogène) jusqu'à obtenir la déformation macroscopique totale souhaitée. Compte tenu des contraintes d'écoulement de chacun des matériaux constitutifs aux températures de co-pressage utilisées, les couches d'alliage d'AZ31 et celle du verre D'' peuvent ne pas se déformer à la même vitesse au cours de l'essai.

III.2.1 Déformations expérimentales au sein des stratifiés

III.2.1.1 Mesures qualitatives de la déformation

La figure III.4 montre des images MEB d'échantillons après co-pressage à 683 K et 703 K. On observe bien sur ces images que qualitativement, plus la température de co-pressage augmente et plus la couche de verre métallique se déforme.

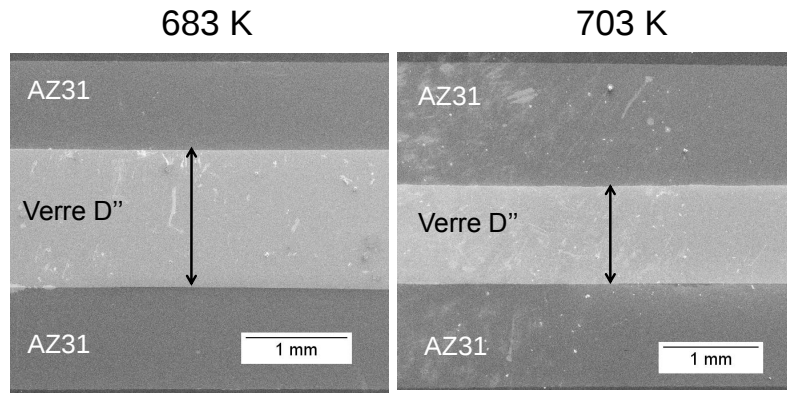


Figure III.4 – Images MEB en électrons secondaires des stratifiés AZ31/verre D''/AZ31 après co-pressage à 683 K et 703 K.

Ce résultat est bien celui attendu car en augmentant la température, le rapport des contraintes d'écoulement entre les deux matériaux diminue ; ils vont donc tendre vers une même vitesse de déformation. On peut également noter la qualité des interfaces, en particulier leur bonne planéité, qui est importante dans le cadre de la caractérisation mécanique du chapitre IV.

III.2.1.2 Mesures quantitatives

Les déformations finales des couches d'AZ31 et du verre D'' ont été mesurées après co-pressage. Les rapports entre ces déformations et la déformation macroscopique de l'échantillon (ε) aux différentes températures de co-pressage sont donnés dans le tableau III.4.

$T_{co-pressage}$ (K)	$\varepsilon_{verreD''}/\varepsilon$	$\varepsilon_{AZ31}/\varepsilon$
683	0,33	1,33
693	0,54	1,27
703	0,92	1,06

Tableau III.4 – Rapport des déformations finales du verre D'' et de l'AZ31 sur la déformation macroscopique totale après co-pressage aux différentes températures.

On mesure bien une déformation plus importante de l'AZ31 que du verre D'' quelle que soit la température, comme suggérée par l'observation des co-pressés en coupe figure III.4. Afin de vérifier que la déformation de chacun des matériaux est bien celle attendue suivant les conditions de co-pressage, et donc que l'essai s'est déroulé dans les bonnes conditions, il nous faut pouvoir calculer les déformations finales théoriques. Ce calcul prédictif basé sur la rhéologie à chaud des matériaux est présenté dans la suite.

III.2.1.3 Calcul prédictif des déformations

La détermination de la déformation dans chacune des couches nécessite de connaître l'évolution de l'épaisseur de chacun des matériaux, c'est-à-dire $h_a(t)$ l'épaisseur de l'alliage de magnésium et $h_v(t)$ l'épaisseur du verre métallique. La configuration de l'essai de co-pressage (figure III.3) permet d'écrire l'expression de la vitesse de déformation macroscopique ($\dot{\varepsilon}$) comme étant égale à :

$$\dot{\varepsilon} = f_v(t)\dot{\varepsilon}_v(t) + f_a(t)\dot{\varepsilon}_a(t), \quad (\text{III.1})$$

où $f_v(t)$ et $f_a(t)$ sont respectivement les fractions d'épaisseur de verre métallique et d'alliage de magnésium dans le multi-couche : $f_v(t) = \frac{h_v(t)}{H(t)}$ et $f_a(t) = \frac{h_a(t)}{H(t)}$, avec $H(t)$ l'épaisseur du multi-couche.

En partant de l'équation III.1, on peut déterminer les déformations de la couche de verre métallique et des couches de l'alliage de magnésium au cours du co-pressage, sachant que l'on connaît pour chaque essai :

- les conditions initiales : $h_a(0)$, $h_v(0)$ et donc $H(0)$.
- la vitesse de déformation macroscopique $\dot{\varepsilon}$, que l'on impose au cours de l'essai.
- et le temps de co-pressage qui est également fixé.

On distinguera dans la suite un cas simplifié et relativement intuitif correspondant au cas où le verre ne se déforme pas.

Cas où le verre métallique est supposé indéformable : On remarque, en supposant que le verre métallique ne se déforme pas du tout, que l'on obtient directement l'équation III.2 à partir de l'équation III.1. Cette condition d'indéformabilité du verre métallique est à peu près respectée dans les cas où la température est faible.

$$h_a(t) = H(0) (\exp(\dot{\varepsilon} * t) - 1) + h_a(0) \quad (\text{III.2})$$

L'équation III.2 montre que l'évolution de l'épaisseur de l'alliage de magnésium dépend des épaisseurs initiales de chacun des matériaux et de la vitesse de déformation macroscopique. À partir de $h_a(t)$ on obtient alors la déformation de l'alliage de magnésium au cours de l'essai :

$$\varepsilon_a(t) = \ln \left(\frac{h_a(t)}{h_a(0)} \right) \quad (\text{III.3})$$

On a tracé des exemples de l'évolution de la déformation de l'alliage de magnésium et de sa vitesse de déformation au cours d'un essai de co-pressage pour différentes fractions initiales de celui-ci ($f_a(0) = 0,3$, $f_a(0) = 0,5$ et $f_a(0) = 0,7$). Ces courbes, présentées figure III.5, ont été tracées jusqu'à ce que les épaisseurs d'alliage de magnésium tendent vers 0.

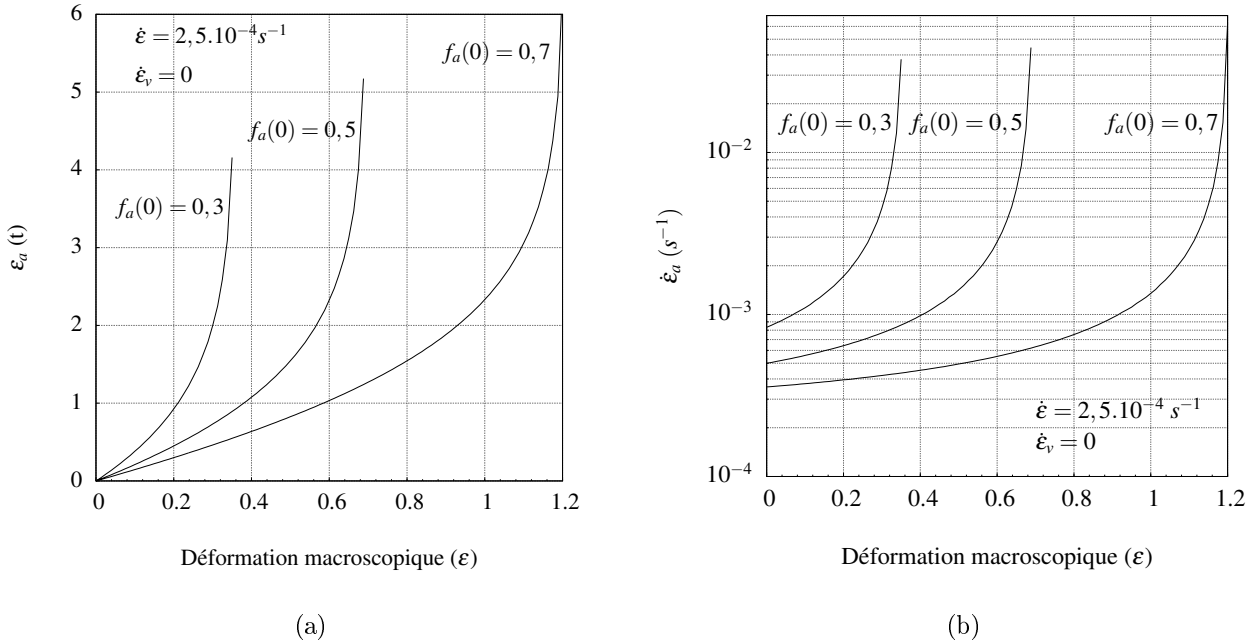


Figure III.5 – Évolution de la déformation de l'AZ31 (a) et de sa vitesse de déformation (b) en fonction de la déformation macroscopique et pour différentes fractions initiales d'épaisseurs d'AZ31, lors du co-pressage d'un stratifié dans l'hypothèse où le verre métallique ne se déforme pas ($\dot{\epsilon}_v = 0$).

On note en particulier que la déformation de l'alliage de magnésium augmente très rapidement avec la fraction d'épaisseur initiale qui diminue. Ceci paraît assez intuitif puisque dans l'hypothèse où un des matériaux ne se déforme pas, la déformation macroscopique imposée à l'échantillon sera alors forcément supportée par l'autre matériau constituant le multicouche. Donc plus l'épaisseur initiale du matériau supportant la déformation est faible, et moins sa capacité à supporter la déformation macroscopique sera importante. Cependant, cette constatation entraîne directement que la vitesse de déformation dans les couches du matériau se déformant (donc ici l'alliage de magnésium) augmente très fortement au cours de l'essai, et donc que les contraintes d'écoulement sont également augmentées. La vitesse de déformation de l'AZ31 pour une déformation macroscopique de -0,6, dans le cas médian où les fractions initiales du verre D'' et de l'AZ31 sont les mêmes, est par exemple 7 fois supérieure à la vitesse imposée macroscopiquement !

Cas général où $\dot{\epsilon}_a(t) \neq 0$ et $\dot{\epsilon}_v(t) \neq 0$: Dans le domaine d'étude $(T, \dot{\epsilon})$ que l'on s'est fixé, l'AZ31 et le verre D'' vont nécessairement se déformer à des vitesses différentes compte tenu

de leur rhéologie respective. Afin de résoudre l'équation III.1, nous allons utiliser leurs lois de comportement à chaud, qui peuvent toutes deux s'exprimer sous la forme d'une loi puissance (équation III.4 et équation III.5).

$$\text{pour l'AZ31 : } \sigma_a = k_a \dot{\varepsilon}_a^{m_a}, \quad (\text{III.4})$$

$$\text{pour le verre D'' : } \sigma_v = k_v \dot{\varepsilon}_v^{m_v}, \quad (\text{III.5})$$

avec m_a et m_v les coefficients de sensibilité à la vitesse, $k_v [Pa.s^{m_v}]$ et $k_a [Pa.s^{m_a}]$ des constantes qui dépendent de la température et du matériau considéré.

L'hypothèse d'isocontrainte étant ici vérifiée on a alors $\sigma_a = \sigma_v = \sigma$. En remplaçant les expressions des vitesses de déformation de chacun des matériaux dans l'équation III.1, on obtient une loi de comportement du multicouche qui relie la contrainte appliquée à la vitesse de déformation macroscopique (équation III.6).

$$\dot{\varepsilon} = \frac{h_a(t)}{H(t)} \left(\frac{\sigma}{k_a} \right)^{\frac{1}{m_a}} + \frac{h_v(t)}{H(t)} \left(\frac{\sigma}{k_v} \right)^{\frac{1}{m_v}} \quad (\text{III.6})$$

On a choisi ici arbitrairement d'exprimer l'équation III.6 en fonction de la vitesse de déformation du verre métallique, ce qui donne l'équation III.7.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{h_v(t)}{H(t)} \dot{\varepsilon}_v(t) + \frac{h_a(t)}{H(t)} \left(\frac{k_v}{k_a} \dot{\varepsilon}_v(t)^{m_v} \right)^{\frac{1}{m_a}} \quad (\text{III.7})$$

En exprimant $\dot{\varepsilon}_v(t)$ en fonction de $\dot{h}_v(t)$ et $h_a(t)$ en fonction de $h_{tot}(t)$ et $h_v(t)$, on aboutit à l'équation finale suivante :

$$\boxed{\frac{\dot{h}_v(t)}{H(t)} + \left(1 - \frac{h_v(t)}{H(t)} \right) \left(\frac{k_v}{k_a} \right)^{\frac{1}{m_a}} \left(\frac{\dot{h}_v(t)}{h_v(t)} \right)^{\left(\frac{m_v}{m_a} \right)} - \dot{\varepsilon} = 0.} \quad (\text{III.8})$$

Les unités des paramètres k_v k_a dépendent respectivement des valeurs de m_v et m_a , ce qui permet l'homogénéité de l'équation III.8.

La détermination de h_v nécessite alors de résoudre cette équation différentielle non linéaire implicite. La solution de cette équation a été approximée via une résolution numérique sous

Matlab. La résolution de cette équation permet de calculer à chaque pas de temps les couples $[h_v(t), \dot{h}_v(t)]$ qui permettent de calculer $\varepsilon_v(t)$ et $\dot{\varepsilon}_v(t)$ et d'en déduire également $\varepsilon_a(t)$ et $\dot{\varepsilon}_a(t)$. Le détail de la méthode de résolution est donné dans l'annexe B. Il est donc possible de prédire les déformations finales des deux matériaux composant le multicouche après co-presseage, à une température et une vitesse de déformation macroscopique données.

III.2.1.4 Comparaison des déformations expérimentales avec celles théoriques

On souhaite à présent comparer les déformations mesurées avec celles prédites d'après le calcul basé sur les rhéologies à chaud des deux matériaux que nous venons d'explicitier. Le calcul nécessite de connaître la vitesse de déformation appliquée à l'ensemble de l'échantillon, les épaisseurs initiales de chacune des couches et le temps de co-presseage de l'essai. La vraie vitesse de déformation macroscopique expérimentale pendant l'essai a été déterminée grâce à la mesure de la déformation macroscopique finale du multi-matériau et du temps de co-presseage.

La résolution de l'équation III.8 à différents pas de temps, dans le cas des paramètres utilisés pour les essais expérimentaux de co-presseage, nous a permis de tracer les courbes figure III.6.a et III.6.b donnant l'évolution des vitesses de déformation dans chacun des matériaux au cours de l'essai.

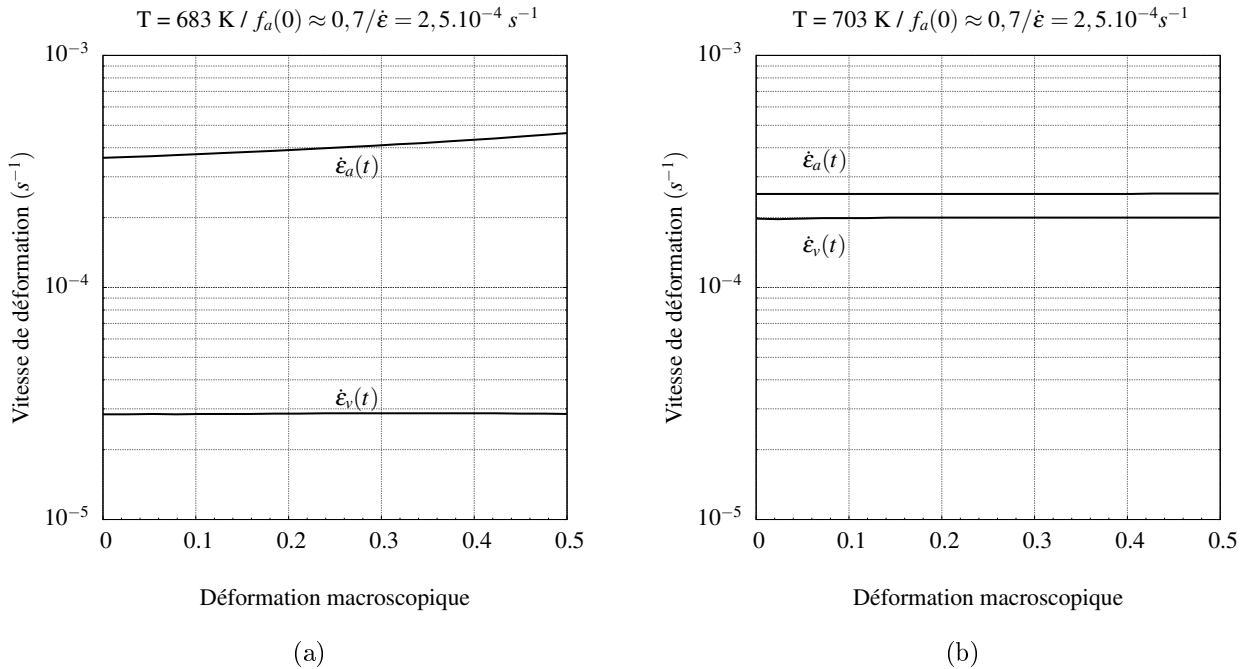


Figure III.6 – Simulations donnant les vitesses de déformation du verre D'' et de l'alliage AZ31 lors d'un essai de co-presseage aux températures 683 K (a) et 703 K (b).

On observe que la vitesse de déformation du verre métallique est constante jusqu'à une

déformation macroscopique de -0,5, que ce soit à 683 K ou à 703 K. La vitesse de déformation de l'alliage de magnésium augmente légèrement quant à elle au cours de l'essai à 683 K et 693 K.

Sur la figure III.7, on a reporté les valeurs des vitesses de déformation des deux matériaux pour une déformation macroscopique de -0,5 pour différentes températures de co-pressage.

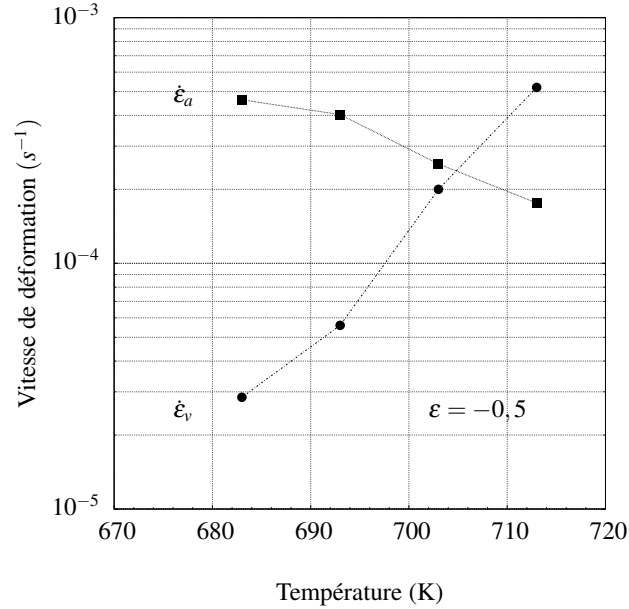


Figure III.7 – Vitesses de déformation du verre D'' et de l'alliage AZ31 prédites pour une déformation macroscopique de -0,5 aux différentes températures de co-pressage.

Ce graphe montre que la vitesse de déformation du verre métallique augmente avec la température tandis que celle de l'alliage de magnésium diminue. Cette évolution est en accord avec le comportement à chaud du verre D'' qui voit sa viscosité diminuer lorsque la température augmente. Le calcul théorique des épaisseurs finales des différentes couches permet ensuite d'obtenir les déformations finales correspondantes. Ces déformations finales des couches de l'alliage de magnésium et du verre métallique théoriques et expérimentales sont données dans le tableau III.5.

$T_{co-pressage}$ (K)	$\epsilon_{verreD''}$ (mesurée)	$\epsilon_{verreD''}$ (théorique)	Écart	ϵ_{AZ31} (mesurée)	ϵ_{AZ31} (théorique)	Écart
683	-0,19	- 0,07	0,12	- 0,77	-0,90	0,13
693	-0,30	-0,12	0,18	- 0,70	-0,81	0,11
703	-0,46	-0,42	0,04	-0,53	-0,53	0

Tableau III.5 – Déformations finales théoriques et expérimentales de l'alliage de magnésium et du verre métallique après co-pressage aux différentes températures.

On prédit bien une déformation plus importante de l'AZ31 que du verre D'' quelle que soit

la température, comme attendue d'après les vitesses de déformation théoriques (figure III.7). En revanche, on constate un écart entre les résultats théoriques et expérimentaux d'autant plus important que la température diminue. Avec le calcul prédictif on sous-estime la déformation du verre D" et on surestime celle de l'AZ31.

Ces écarts de mesure à basses températures peuvent s'expliquer par des effets "d'écoulement contraint", que nous allons développer dans la section suivante.

III.2.1.5 Écoulement contraint

Le co-pressage à chaud d'un matériau peut être assimilé à l'écoulement d'un fluide visqueux incompressible en compression entre deux plateaux. Dans le cas où la distance entre plateaux est faible, l'effet des contraintes de cisaillement ne peut pas être négligé. Cet effet va être fortement dépendant des conditions aux limites et notamment du contact entre la couche déformée et les mors de compression. Le contact est dit "glissant" lorsque la lubrification entre les mors et l'échantillon est parfaite et "collant" dans le cas contraire. La résolution de ce type de problème se retrouve dans la littérature avec entre autre Leider et Bird [Leider and Bird, 1974], la thèse de Loue [Loue, 1992] et plus récemment une revue de Engmann et al. [Engmann *et al.*, 2005]. Un contact collant entre les parois des mors et le matériau induit un cisaillement important de la matière près de la paroi qui décroît jusqu'à être nul au centre de l'échantillon. Ce cisaillement vient donc du fait que la vitesse de déformation n'est pas la même dans tout le matériau. On n'a donc plus un état de contrainte et de déformation uniforme dans le matériau. Ce cisaillement, principalement localisé près des parois, devient prépondérant si la hauteur de l'échantillon est faible. En supposant que le matériau a un comportement Newtonien, que le contact entre l'échantillon et le mors est collant et que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est constante pendant l'essai, on obtient l'équation III.9⁹ [Loue, 1992] :

$$F_{collant} = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{S}{H} \right)^2 \eta \dot{\epsilon}, \quad (\text{III.9})$$

avec $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation, η la viscosité du matériau, S et H la section et la hauteur instantanées de l'échantillon.

On obtient alors une relation entre la contrainte pour un contact collant et la contrainte d'écoulement du matériau (σ) donnée par l'équation III.10.

$$\sigma_{collant} = \frac{1}{2\pi} \frac{S}{H^2} \sigma \quad (\text{III.10})$$

9. On pourra se reporter à la thèse de Loue pour la résolution détaillée aboutissant à cette équation [Loue, 1992].

Cette relation montre que lorsque le rayon de l'échantillon devient bien plus grande que sa hauteur, la diminution de la hauteur devrait alors entraîner une augmentation importante de la contrainte. Cette situation se retrouve dans le cas du co-pressage à basse température, car on a alors les couches d'alliage de magnésium qui se déforment plus vite, donc leurs épaisseurs deviennent faibles et se retrouvent en écoulement contraint entre les mors et le verre métallique au centre se déformant très peu. En fin d'essai, pour des épaisseurs de l'alliage de magnésium suffisamment faibles, on s'attend à une augmentation de la contrainte de co-pressage. Cette augmentation ne se traduit pas par une augmentation de la vitesse de déformation de l'alliage de magnésium, car cet effort sert à compenser les frottements au niveau des interfaces. En revanche, le verre métallique est resté relativement épais puisque, dans ces gammes de températures il ne se déforme pas beaucoup. Par conséquent cette augmentation de contrainte de compression se traduit par une augmentation de la vitesse de déformation du verre métallique et donc par une déformation du verre métallique plus importante que la déformation théorique.

L'écoulement contraint des couches d'alliage de magnésium à basses températures engendre donc une augmentation de la force de co-pressage à mesure que leurs épaisseurs diminuent. Cette augmentation se répercute alors en une vitesse de déformation plus importante de la couche de verre métallique vers la fin de l'essai et donc une déformation plus importante de celle-ci. Cette hypothèse pourrait expliquer les écarts entre déformations théoriques et celles mesurées expérimentalement (tableau III.5).

III.2.2 Analyse des contraintes de co-pressage

Les courbes (contrainte vraie)-(déformation vraie) issues des essais de compression à chaud sont données figure III.8. Le dispositif de compression à chaud et les différentes corrections effectuées par le programme de la machine sont détaillés dans l'annexe A. Excepté à 683 K, les courbes présentent toutes un plateau de déformation viscoplastique tel qu'on l'attend ainsi qu'une augmentation de la contrainte d'écoulement avec la diminution de la température.

À 683 K on retrouve un adoucissement en début de courbe, également observé lors d'un essai de compression de l'AZ31 seul et pour une même vitesse de déformation imposée (figure II.21.a). Cet adoucissement est attribué à la restauration dynamique lors de la déformation. L'augmentation de la contrainte qui peut être observée en fin d'essai, en particulier pour les températures les plus basses, est discutée dans la suite de cette section.

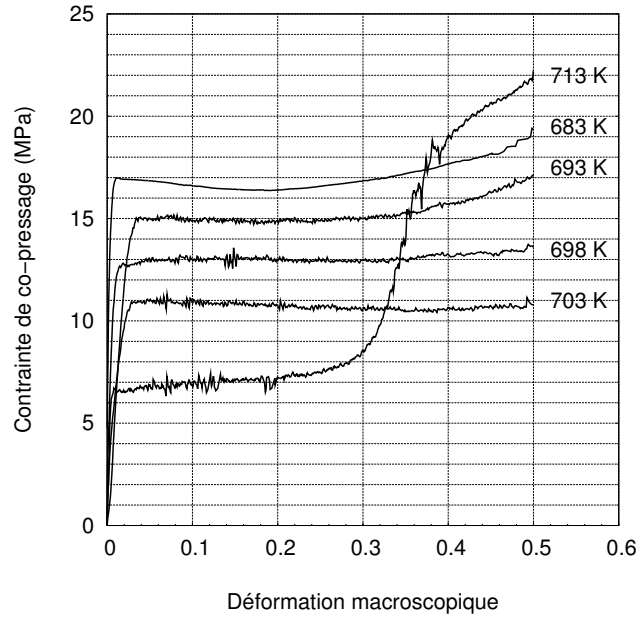


Figure III.8 – Courbes contrainte-déformation du co-pressage des stratifiés à différentes températures, une vitesse de déformation macroscopique de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et une déformation macroscopique totale de $-0,5$.

La courbe de co-pressage à 713 K (figure III.8) montre quant à elle une forte augmentation de la contrainte à partir de 0,3 de déformation macroscopique de l'échantillon. À cette température et pour le temps de co-pressage correspondant à 0,3 de déformation macroscopique, on s'attend à un début de cristallisation du verre D'' (figure II.7). Cette cristallisation se traduit par une augmentation de la contrainte d'écoulement comme il a été observé précédemment lors de la cristallisation d'un échantillon durant un essai de déformation à chaud (figure II.15). Cette forte augmentation de la viscosité du verre D'' implique qu'il devient alors plus visqueux que l'alliage de magnésium.

III.2.2.1 Remarque sur les mesures de contraintes

On a fait remarquer dans la partie précédente que l'allure des courbes contrainte-déformation soulevait des interrogations. L'augmentation de la contrainte en fin d'essai, particulièrement aux températures les plus faibles, pose des questions sur la validité des contraintes issues des essais de co-pressage. Deux points peuvent être soulevés qui vont avoir une importance grandissante avec l'augmentation de la déformation macroscopique.

Cette augmentation des contraintes expérimentales en cours d'essai peut être due à un effet d'écoulement contraint, comme il a déjà été évoqué dans la section III.2.1.5 sur la mesure des déformations des couches. L'augmentation de contrainte due à cet effet est d'autant plus importante qu'une des couches du co-pressé est plus fine. Cela semble, du moins en principe, en accord

avec les observations expérimentales qui montrent que l'augmentation de contrainte est la plus grande en fin d'essai pour la température la plus faible et donc dans le cas où les couches de magnésium sont les plus fines.

Si on se place dans ces conditions, c'est-à-dire à la fin de l'essai de co-pressage à 683 K (voir figure III.8), on mesure les valeurs suivantes :

- $h_{AZ31} = 0,9 \text{ mm}$ (il faut considérer une seule couche d'alliage de magnésium, que ce soit la partie haute ou basse du co-pressé)
- $S_{\text{verre D}''} = 21 \text{ mm}^2$

L'augmentation de contrainte s'appliquant sur un échantillon dans le cas d'un écoulement contraint peut se calculer grâce à la formule III.10 et on trouve alors :

$$\sigma_{\text{collant}} = 4 * \sigma_{\text{glissant}} \quad (\text{III.11})$$

où σ_{glissant} est la contrainte plateau théorique que l'on devrait avoir dans le cas idéal et qui doit se rapprocher de la valeur plateau mesurée, $\sigma_{\text{plateau à 683 K}} = 16 \text{ MPa}$.

Cette augmentation de contrainte surestime en fait fortement l'évolution de la contrainte mesurée puisque ce calcul est basé sur des hypothèses qui ne sont pas vérifiées, telles que par exemple un contact complètement collant au niveau des interfaces des couches d'alliage de magnésium, une loi de comportement Newtonienne et/ou le fait que le verre métallique ne se déforme pas du tout. En parallèle, on doit prendre en compte le fait que les sections des constituants peuvent évoluer différemment au cours de l'essai compte tenu des possibles différences de vitesse de déformation des couches.

Initialement les trois couches du multi-matériau ont la même section, celle-ci étant la valeur rentrée dans le programme pilotant l'essai de compression (figure III.9.a). Afin de tracer les courbes de contrainte-déformation, le programme recalcule alors au cours de l'essai la section de l'échantillon par rapport à sa hauteur. Or nous avons mis en évidence que les vitesses de déformation du verre D'' et de l'AZ31 peuvent différer suivant la température de co-pressage. Dans le cas où la vitesse de déformation de l'AZ31 est supérieure à celle du verre D'' (figure III.9.b), la variation de section du verre D'' augmente alors beaucoup moins vite que celle de l'AZ31, la section vraie à considérer pour le calcul de la contrainte ne peut pas être la section théorique du programme. L'inverse est également vrai dans le cas où la vitesse de déformation de l'AZ31 est inférieure à celle du verre D'' (figure III.9.c).

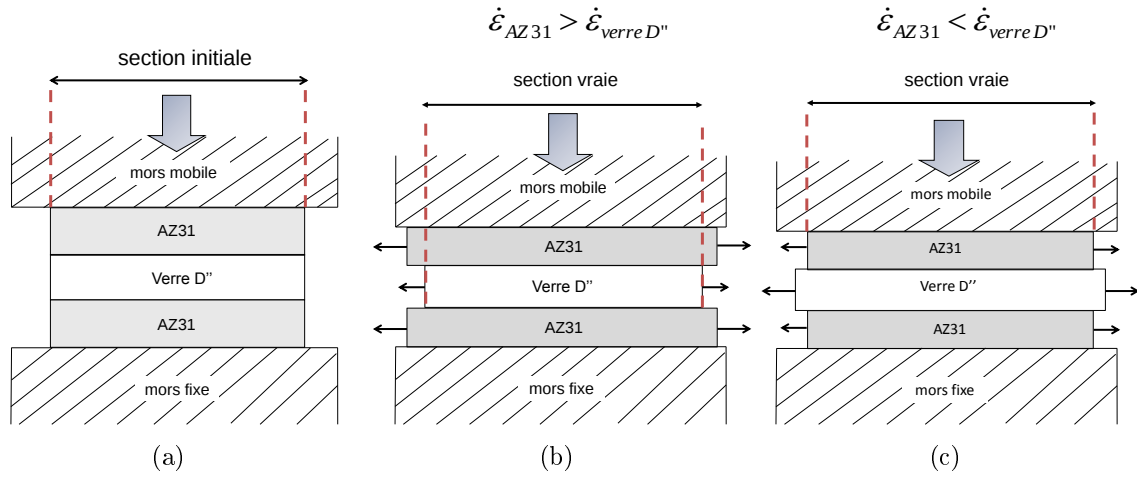


Figure III.9 – Représentation schématique de l'évolution de la section vraie à considérer pour le calcul de la contrainte de co-pressage : section initiale (a), si $\dot{\epsilon}_{AZ31} > \dot{\epsilon}_{verreD''}$ (b) et si $\dot{\epsilon}_{AZ31} < \dot{\epsilon}_{verreD''}$ (c).

Étant donné les spécificités de fabrication des co-pressés, on voit donc que le calcul de la valeur exacte de la contrainte de co-pressage est assez délicat.

III.3 Caractérisation des stratifiés après élaboration

III.3.1 Caractérisation structurale des matériaux

III.3.1.1 Dureté des matériaux

La dureté Vickers de chacun des matériaux a été mesurée après co-pressage aux différentes températures et ces mesures sont données dans le tableau III.6. On a également reporté la dureté initiale de la plaque d'AZ31 à l'état H24 (tableau II.11) et celle du verre D'' amorphe (tableau II.5).

$T_{co-pressage}$ (K)	683	693	703	713	Matériau initial
Dureté plaque d'AZ31 (HV)	51 ± 4	50 ± 4	49 ± 4	51 ± 5	56 ± 3
Dureté verre D'' (HV)	494 ± 20	513 ± 15	525 ± 16	565 ± 22	494 ± 16

Tableau III.6 – Mesures de dureté Vickers de l'alliage de magnésium et du verre métallique après co-pressage à différentes températures. Les mesures de dureté réalisées sur les matériaux initiaux sont également données.

La dureté de l'alliage de magnésium a légèrement diminué après co-pressage, montrant ainsi un adoucissement du matériau. Cet adoucissement peut être attribué à l'effet de la restauration dynamique compte tenu du temps de maintien de l'alliage à des températures supérieures à 673 K lors des essais. La dureté du verre D'' augmente quant à elle légèrement à partir de 693 K. Cette augmentation pourrait s'expliquer par une réorganisation structurale au sein du verre métallique même si dans ces conditions la cristallisation est supposée être très limitée, voire inexistante.

À 713 K, l'augmentation de la dureté du verre D'' est assez importante et confirme la cristallisation de l'échantillon déjà évoquée lors de l'analyse des courbes de co-pressage. Sous réserve que l'état amorphe du verre métallique soit conservé, ces mesures ne semblent pas indiquer de forte modification de la dureté des matériaux utilisés, que l'on fasse des essais à chaud en multicouche ou en compression simple.

III.3.1.2 Caractérisation du verre métallique après co-pressage

On vérifie après co-pressage que le verre métallique est toujours amorphe. Pour cela nous avons réalisé des mesures de diffraction RX sur la couche de verre D'' après co-pressage aux différentes températures (figure III.10.a). On a également repris sur cette figure le spectre RX réalisé sur un échantillon de verre D'' amorphe (figure II.3.b).

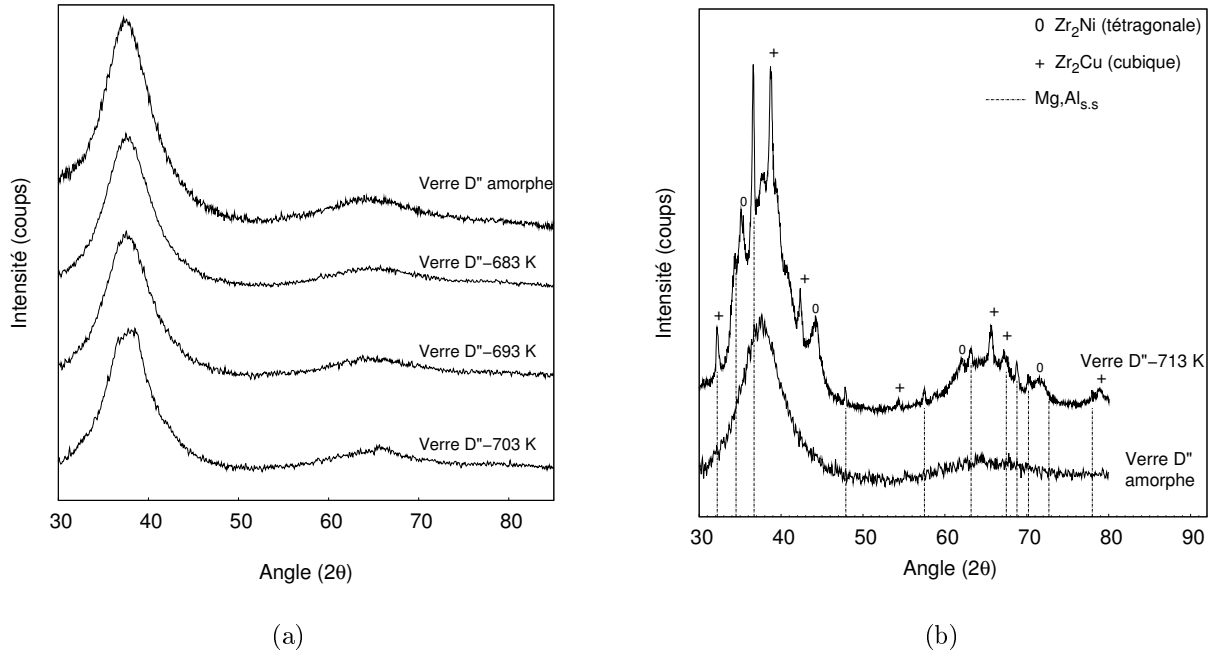


Figure III.10 – Spectres de diffraction RX du verre D'' initial (amorphe) et après co-presseage aux différentes températures (a). Spectres de diffraction RX du verre D'' initial (amorphe) et après co-presseage à 713 K (b).

À 683 K et 693 K, les spectres RX présentent bien les bosses de diffraction qui confirment l'état amorphe du verre métallique après co-presseage à ces températures d'essai (dans les limites de précision de cette mesure comme il a été expliqué dans la section II.2.1.2). À 703 K il est possible que l'on ait commencé à former des cristaux comme l'indiquent les légères modifications de la forme des deux bosses de diffraction du spectre de la figure III.10.a. Le temps passé à la température de 703 K de l'échantillon lors du co-presseage est d'environ 2120 secondes (temps de stabilisation plus temps de co-presseage), ce qui correspond au temps à 5 % de transformation d'après le diagramme TTT de la figure II.7. À cette température et pour ce temps d'essai, nous sommes donc à la limite d'une cristallisation significative.

Le spectre RX réalisé sur le verre D'' de l'échantillon co-pressé à 713 K, donnée figure III.10, confirme la cristallisation du verre D''. Les phases Zr_2Ni (tétragonale) et Zr_2Cu (cubique) ont pu être indexées et sont indiquées sur le spectre. Ces espèces cristallisées sont similaires à celles indexées lors de l'étude de la cristallisation d'un échantillon de verre D'' après avoir subi un traitement isotherme à 713 K (figure II.8). Des pics correspondants au magnésium avec de l'aluminium en solution solide (Mg, Al_{ss}) apparaissent également sur le spectre et sont uniquement dûs au faisceau de rayons X qui a balayé la couche d'AZ31 du stratifié lors de la mesure.

III.3.1.3 Caractérisation structurale de l’AZ31 après co-pressage

Microstructure : Des micrographies optiques de l’alliage de magnésium ont été réalisées afin d’étudier les évolutions de la microstructure après déformation aux différentes températures de co-pressage (figure III.11).

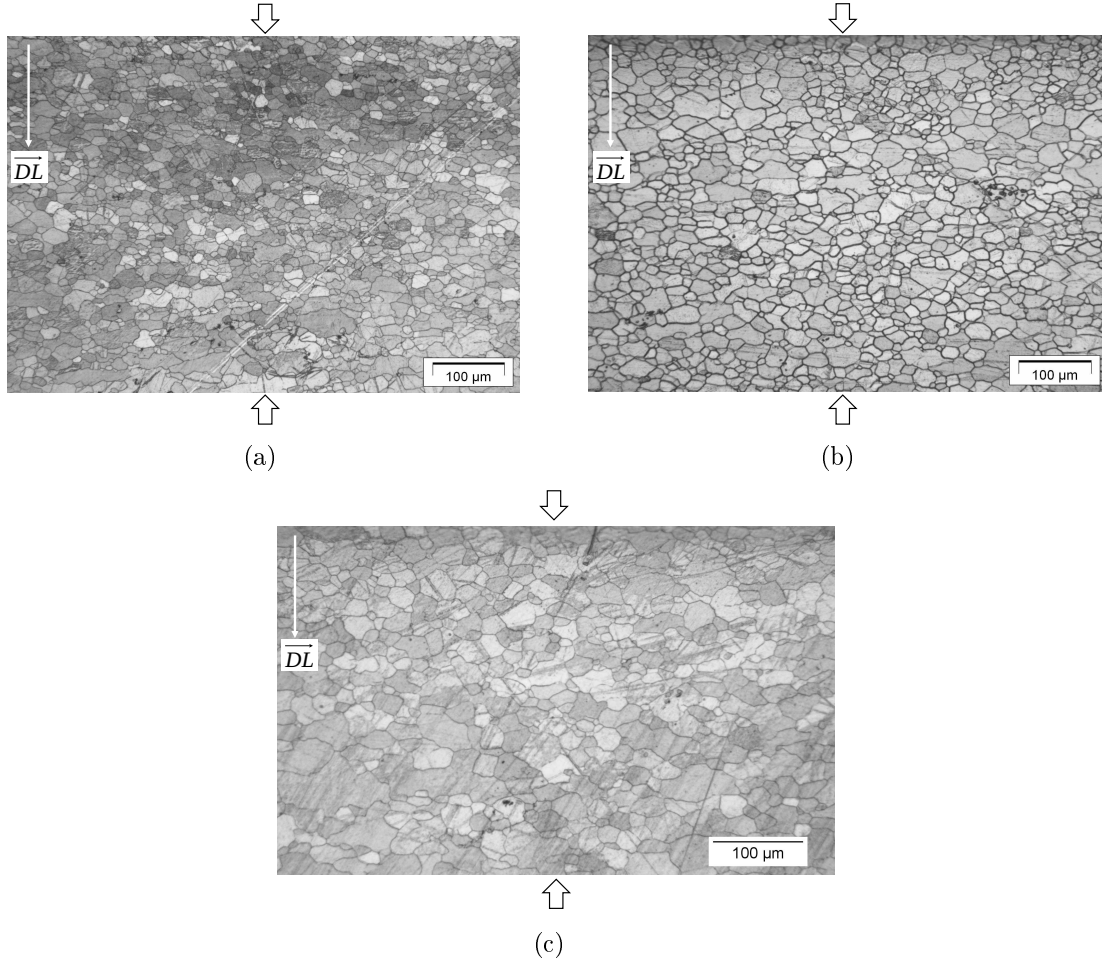


Figure III.11 – *Micrographies de l’AZ31 après co-pressage à différentes températures : 683 K ($\varepsilon_{AZ31} = -0,77$) (a), 693 K ($\varepsilon_{AZ31} = -0,70$) (b) et 703 K ($\varepsilon_{AZ31} = -0,53$) (c). Les flèches indiquent le sens dans lequel les échantillons ont été co-pressés.*

Les longueurs interceptées des grains ont été mesurées dans les directions parallèle ($d_{\parallel}$) et perpendiculaire ($d_{\perp}$) à la compression sur les 3 micrographies précédentes. Ces mesures sont regroupées dans le tableau III.7 ainsi que les déformations finales des couches d’AZ31 correspondantes aux micrographies analysées. On rappelle que les grains initiaux sont équiaxes avec une taille de 25 μm (tableau II.10). Un calcul simple, évoqué à la section II.3.3.1 (page 82), permet d’évaluer le rapport de forme théorique $d_{\parallel}/d_{\perp}$ lorsque la déformation est assurée uniquement par un mécanisme de mouvement des dislocations. On redonne les deux formules permettant de calculer $d_{\parallel}$ et $d_{\perp}$: $d_{\parallel} = d_{i\parallel} \exp(\varepsilon)$, $d_{\perp} = d_{i\perp} \exp(-\varepsilon/2)$, avec d_i la longueur interceptée des

grains initiale dans la direction considérée.

$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	ε_{AZ31}	longueur interceptée mesurée		longueur interceptée théorique	
		$d_{\setminus\setminus}(\mu\text{m})$	$d_{\perp}(\mu\text{m})$	$d_{\setminus\setminus}(\mu\text{m})$	$d_{\perp}(\mu\text{m})$
683	-0,77	22	33	11,5	37
693	-0,70	23	33	12,5	35
703	-0,53	26	37	14,7	32

Tableau III.7 – Longueurs interceptées des grains mesurées et théoriques dans le cas d’une déformation assurée par mouvement des dislocations pour des stratifiés co-pressés à différentes températures.

On retrouve à 703 K, le même ordre de grandeur des longueurs interceptées mesurées dans le cas de l’AZ31 comprimé seul (voir tableau II.16).

Les rapports de forme expérimentaux et théoriques donnent alors les valeurs reportées dans le tableau III.8. Dans le cas d’une sollicitation en compression et en partant de grains équiaxes, si une partie de la déformation est assurée par le mécanisme de mouvement des dislocations, on devrait obtenir un rapport de forme inférieur à 1.

$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	$r=d_{\setminus\setminus}/d_{\perp}$ (théorique)	$r=d_{\setminus\setminus}/d_{\perp}$ (expérimental)
683	0,3	0,7
693	0,4	0,7
703	0,5	0,7

Tableau III.8 – Comparaison des rapports de forme calculés à partir des mesures expérimentales et théoriques dans le cas d’une déformation assurée par le mouvement des dislocations.

Les valeurs des rapports de forme obtenues expérimentalement confirment la déformation intra-granulaire des échantillons (tableau III.8). Ces valeurs sont néanmoins assez loin des rapports de forme théoriques calculés dans le cas où toute la déformation du matériau serait assurée par le mouvement des dislocations. On peut reprendre le même raisonnement fait à la section II.3.3.1 (page 82) afin d’expliquer cette différence observée :

- Dans un premier temps on peut vérifier si de la recristallisation dynamique a eu lieu ou non durant la déformation, grâce à la relation $d_{DRX} = 760,36Z^{-0,16}$ [Fatemi-Varzaneh *et al.*, 2007]. Elle permet de calculer la taille des grains recristallisés (d_{DRX}) en fonction du paramètre de Zener-Hollomon (Z). On calcule ainsi Z pour chaque température de co-pressage utilisée et on obtient la valeur de d_{DRX} attendue (tableau III.9).

$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	683	693	703
Z (s^{-1})	$9,2 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$
d_{DRX} (μm)	58	63	70

Tableau III.9 – Valeurs théoriques de la taille des grains recristallisés d'après la relation établie par Fatemi *et al.* en fonction du paramètre de Zener-Hollomon pour les différentes températures.

Les longueurs interceptées moyennes des grains après co-presseage aux différentes températures sont bien inférieures aux tailles des grains recristallisés théoriques (tableau III.9). Cela montre que l'écart des rapports de forme ne peut pas s'expliquer par la contribution d'une recristallisation dynamique.

- Le mécanisme prédominant de la déformation à chaud de l'AZ31 est le mouvement des dislocations dans le domaine de températures et de vitesses de déformation utilisé pour le co-presseage. La contribution du glissement aux joints de grains est donc limitée et ne peut donc pas complètement expliquer la tendance des grains à reprendre une forme équiaxe.
- La contribution de la diffusion aux joints de grains explique ici la forme finale des grains [Panicker *et al.*, 2009]. Le coefficient de diffusion aux joints de grains du magnésium dans le magnésium étant très élevé, les grains vont plus facilement reprendre une forme équiaxe et contrebalancer la déformation intragranulaire induite par le mécanisme de déformation par mouvement des dislocations lors de la déformation de l'échantillon.

Texture : Des figures de pôle ont été réalisées uniquement sur l'échantillon co-pressé à 683 K (figure III.12.a).

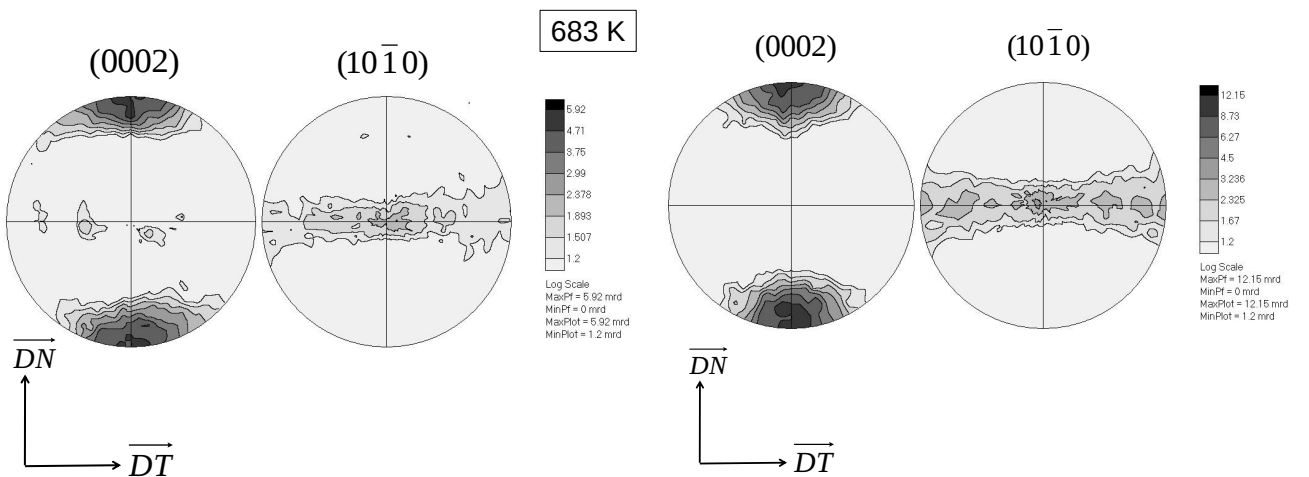


Figure III.12 – Figures de pôle (0002) et (10 $\bar{1}0$) de l'AZ31 après co-presseage à 683 K (a). Figures de pôle (0002) et (10 $\bar{1}0$) de l'AZ31 brut de laminage (avant déformation) (b).

Contrairement à celles réalisées au chapitre II, le faisceau des RX est orienté parallèlement à la direction $\vec{DL}$, c'est-à-dire à l'axe de compression. Cette orientation est plus adaptée ici étant donné qu'il est assez difficile de repérer la direction $\vec{DN}$ de la plaque d'AZ31 initiale après compression. Dans cette configuration on retrouve bien la texture fibre mais avec l'intensité du signal cette fois-ci concentrée à chaque pôle. Des figures de pôle ont été refaites sur la plaque d'AZ31 initiale avec cette orientation de faisceau pour pouvoir comparer plus facilement toute évolution de texture après déformation (figure III.12.b).

On n'observe donc pas de modification de la texture fibre initiale de l'AZ31 après déformation lors du co-presseage à 683 K. On ne constate pas non plus d'étalement non symétrique de la texture comme c'était le cas pour un échantillon comprimé à 703 K (voir figure II.27) qui était dû à l'activation de plans de glissement contenant des dislocations de vecteurs de Burgers de type $\langle a + c \rangle$, c'est-à-dire les plans pyramidaux π_2 . Cela semble signifier que pour cette température les plans de glissement contenant des dislocations de vecteur de Burgers de type $\langle a \rangle$ sont les seuls activés.

III.3.2 Qualité des interfaces

Lors de la comparaison de nos paramètres de co-presseage avec ceux utilisés lors d'un assemblage par soudage-diffusion, nous avons évoqué le temps de maintien en contact des pièces comme étant un des paramètres principaux contrôlant la qualité de l'assemblage par cette méthode. Ces paramètres permettant d'aboutir à la meilleure adhésion possible entre les matériaux étant nombreux, des modèles ont été formulés afin de les déterminer par avance. Tous ces modèles sont basés sur le temps nécessaire à la fermeture des cavités à l'interface, certains étant issus des modèles de frittage et d'autres des modèles développés pour simuler l'endommagement lors du fluage en traction [Hancock, 1976; Chen and Argon, 1981; Beere and Speight, 1975].

III.3.2.1 Calcul des temps de soudage-diffusion

Nous allons calculé ici le temps de maintien en contact nécessaire à la fermeture totale des cavités en considérant que les mécanismes de fermeture sont les mêmes que ceux rencontrés lors d'un endommagement obtenu en conditions de traction viscoplastique (figure III.13) [Somekawa *et al.*, 2003a]. La croissance des cavités, durant une déformation en traction en condition de viscoplasticité, est contrôlée soit par un mécanisme de diffusion atomique, soit par plasticité, c'est-à-dire par la déformation par mouvements des dislocations de la matrice environnant la cavité.

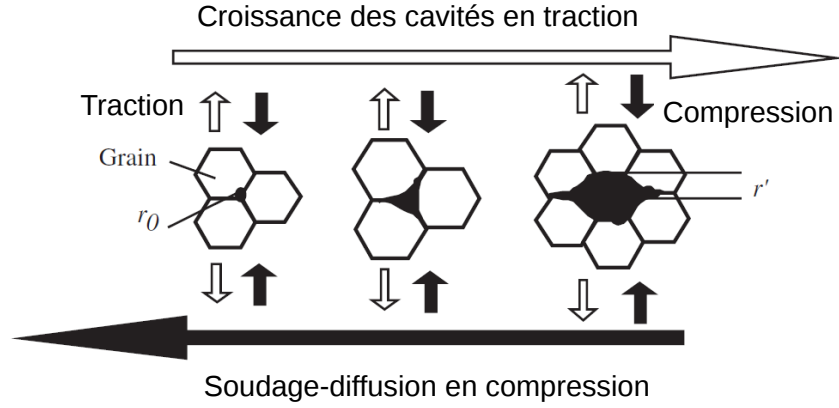


Figure III.13 – Schéma illustrant la croissance des cavités lors d'un endommagement en traction et inversement la fermeture des cavités lors du soudage-diffusion en compression [Somekawa et al., 2003a].

Si la croissance d'une cavité est contrôlée par la plasticité, l'évolution du rayon d'une cavité avec la déformation est donnée par l'équation III.12 [Hancock, 1976] :

$$\left(\frac{dr}{d\varepsilon}\right)_{(\text{plasticité})} \approx \frac{\kappa}{3}r \quad (\text{III.12})$$

avec r le rayon de la cavité, ε la déformation et κ un paramètre de croissance des cavités (sans unité) qui dépend directement du coefficient de sensibilité à la vitesse m du matériau suivant la relation III.13.

$$\kappa = \frac{3(m+1)}{2m} \sinh\left(\frac{2}{3} \frac{(2-m)}{(2+m)}\right) \quad (\text{III.13})$$

Si la croissance est au contraire contrôlée par la diffusion, cette dernière étant souvent contrôlée par la diffusion aux joints de grains, le taux de croissance des cavités avec la déformation est alors donné par l'équation III.14 [Beere and Speight, 1975] :

$$\left(\frac{dr}{d\varepsilon}\right)_{(\text{diffusion})} \approx \frac{2\Omega\delta D_{gb}\sigma}{k_B T \dot{\varepsilon}} \frac{1}{r^2} \quad (\text{III.14})$$

avec Ω le volume atomique (m^3), δ l'épaisseur d'un joint de grains, D_{gb} le coefficient de diffusion aux joints de grains ($m^2.s^{-1}$), T la température (K), $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation (s^{-1}), σ la contrainte d'écoulement et k_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$).

On peut remarquer qu'en plasticité la vitesse de croissance des cavités augmente avec le rayon des cavités (équation III.12) tandis qu'en diffusion c'est l'inverse (équation III.14), d'où l'existence d'un rayon critique (r_c) pour lequel on va passer d'un mécanisme à l'autre. La détermination de ce rayon critique peut se faire en égalisant les équations III.12 et III.14, on trouve alors la relation III.15.

$$r_c = \left(\frac{6\Omega\delta D_{gb}\sigma}{\kappa k_B T \dot{\epsilon}} \right)^{1/3} \quad (\text{III.15})$$

Dans le cas du soudage-diffusion, la taille initiale des cavités est donnée par la rugosité. Cela signifie que pour de faibles rugosités, on s'attend à ce que la fermeture des cavités soit contrôlée par le mécanisme de diffusion. Pour de fortes rugosités, on s'attend plutôt dans un premier temps à un contrôle de fermeture des cavités par la déformation de la matrice puis en deçà du rayon critique par la diffusion. On va donc pouvoir estimer le temps de soudage pour passer d'une population de cavités avec un certain rayon initial (r_i) à la fermeture totale de ces cavités. Sachant que la fermeture sera contrôlée par la plasticité entre la valeur du rayon initial et celle du rayon critique, puis que l'on basculera vers un mécanisme de diffusion pour un rayon des cavités inférieur à r_c . Le temps de fermeture des cavités contrôlée par la plasticité se calcule alors en intégrant l'équation III.12 entre le rayon initial et le rayon critique :

$$t_{\text{plasticité}} \approx \frac{3}{\kappa \dot{\epsilon}} \ln \left(\frac{r_i}{r_c} \right). \quad (\text{III.16})$$

Le temps requis pour passer de ce rayon critique à une valeur de r proche de 0 (qui correspond en fait au moment où la cavité se résorbe par simple tension de surface), peut être calculé en intégrant la loi de diffusion (équation III.14) entre r_c et 0 :

$$t_{\text{diffusion}} \approx \frac{k_B T}{2\Omega\delta D_{gb}\sigma} \left[\frac{r_c^3}{3} \right] \approx \frac{1}{\kappa \dot{\epsilon}} \quad (\text{III.17})$$

L'application directe de ces calculs dans le cas des verres métalliques est assez délicate pour différentes raisons. D'une part, le seul mécanisme de déformation identifié pour ces matériaux étant la diffusion, cela suggérerait que la fermeture des cavités soit uniquement contrôlée par la diffusion. Or, contrairement aux matériaux cristallins, les mécanismes de diffusion sont encore mal connus pour les verres métalliques de même que leurs coefficients de diffusion (voir section I.1.1.5, page 6).

En revanche, nous pouvons utiliser ces calculs de temps de soudage-diffusion développés ici pour évaluer les temps théoriques de fermeture des cavités de nos interfaces, aux différentes températures de co-pressage, en considérant uniquement l'alliage de magnésium. Les valeurs des différents paramètres nécessaires aux calculs sont données dans le tableau III.10.

Ω (m^3)	D_{gbo} ($m^2.s^{-1}$)	Q ($kJ.mol^{-1}$)	D_{gb} ($m^2.s^{-1}$)	δ (m)	k_B ($J.K^{-1}$)
$2,33.10^{-29}$	1.10^{-2}	92	$D_{gbo} \exp(-Q/RT)$	6.10^{-10}	$1,38^{-23}$

Tableau III.10 – Valeurs des paramètres nécessaires aux calculs des temps de soudage-diffusion avec k_B la constante de Boltzmann, Ω le volume atomique, D_{gbo} un facteur pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation, D_{gb} le coefficient de diffusion aux joints de grains et δ l'épaisseur du joint de grain. Ω , D_{gbo} , Q et δ sont donnés pour du magnésium pur [Frost and Ashby, 1982].

Dans un premier temps on calcule le rayon critique r_c correspondant au passage d'un mécanisme de fermeture des cavités contrôlé par la plasticité vers un mécanisme contrôlé par la diffusion, pour chaque température de co-pressage étudiée (équation III.15). Ces calculs nécessitent également la vitesse de déformation de l'alliage de magnésium ainsi que sa contrainte d'écoulement lors du co-pressage du stratifié. De plus, on a déterminé une valeur de 0,2 du coefficient de sensibilité à la vitesse de l'alliage AZ31 dans le domaine de températures et de vitesses de déformation étudié (voir figure II.23, page 79), qui nous permet de calculer la valeur du paramètre de croissance des cavités κ . Ces différentes valeurs ainsi que les rayons critiques calculés à partir de celles-ci sont données dans le tableau III.11.

$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	683	693	703
$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	$3,5.10^{-4}$	$3,2.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$
σ (MPa)	17	15	11
κ	5,2	5,2	5,2
r_c (μm)	4,3	4,5	4,8
$t_{\text{plasticité}}$ (s)	2200	2290	2800
$t_{\text{diffusion}}$ (s)	550	600	770
t_{total} (s)	2750	2890	3570

Tableau III.11 – Rayon critique et temps de soudage-diffusion en fonction des mécanismes de fermeture des cavités calculés pour différentes températures et pour un rayon des cavités initiales de $16 \mu m$.

Ces valeurs de rayon critique permettent ensuite de déterminer les temps de soudage-diffusion contrôlés par la plasticité $t_{\text{plasticité}}$ d'après l'équation III.16. Le rayon initial des cavités (r_i) correspond ici à la rugosité initiale de la surface de l'AZ31 qui est de $16 \mu m$ (voir tableau III.1). Le temps de soudage-diffusion contrôlé par la diffusion, $t_{\text{diffusion}}$, ne dépend quant à lui que de la

rhéologie du matériau et de sa vitesse de déformation (d'après l'équation III.17). L'ensemble de ces temps de soudage-diffusion sont regroupés dans le tableau III.11.

Du fait des rhéologies de l'AZ31 et du verre D" dans le domaine d'étude considéré, on a mis en évidence que l'AZ31 se déforme de manière plus importante que le verre D" (jusqu'à 703 K) et ce, d'autant plus pour des températures basses. En conséquence la vitesse de déformation de l'AZ31 diminue avec la température qui augmente. D'après l'équation III.16, permettant de calculer $t_{\text{plasticité}}$, lorsque la vitesse de déformation diminue $t_{\text{plasticité}}$ augmente. Ceci explique qu'à plus haute température on trouve des temps de fermeture des cavités plus grands qu'à plus basse température (tableau III.11). Dans notre cas le mécanisme de fermeture des cavités contrôlé par la plasticité est favorisé à plus basse température car l'alliage de magnésium se déforme alors plus vite.

Les temps de soudage-diffusion totaux théoriques sont également reportés dans le tableau III.11. On trouve des temps autour de 2500 secondes, proches des temps de co-pressage mis en œuvre lors de nos essais, sauf à la température de 703 K pour laquelle le temps de co-pressage peut effectivement se révéler insuffisant pour assurer un contact optimal entre les surfaces.

III.3.2.2 Observations des interfaces

Après co-pressage aux différentes températures, les interfaces des stratifiés ont été observées en coupe au MEB. La figure III.14 illustre ces observations au MEB réalisées au centre des échantillons après polissage.

Ces observations se sont avérées assez délicates car le polissage des stratifiés composés de deux matériaux dont les duretés sont différentes d'un facteur 10, entraîne systématiquement une "marche" à l'interface. Cette "marche" se traduit généralement par un trait noir au microscope optique et par une saturation du signal au niveau de l'interface au MEB. Ces artefacts peuvent se révéler gênants pour l'observation des interfaces.

Au centre des échantillons, où ont été réalisées les observations de la figure III.14, les stratifiés semblent présenter une bonne qualité d'interface. En effet, à ces échelles on ne constate pas de fissure le long des interfaces AZ31/verre D". À 703 K, température pour laquelle le temps de co-pressage n'est pas suffisant pour atteindre la fermeture totale des cavités, on observe quelques porosités.

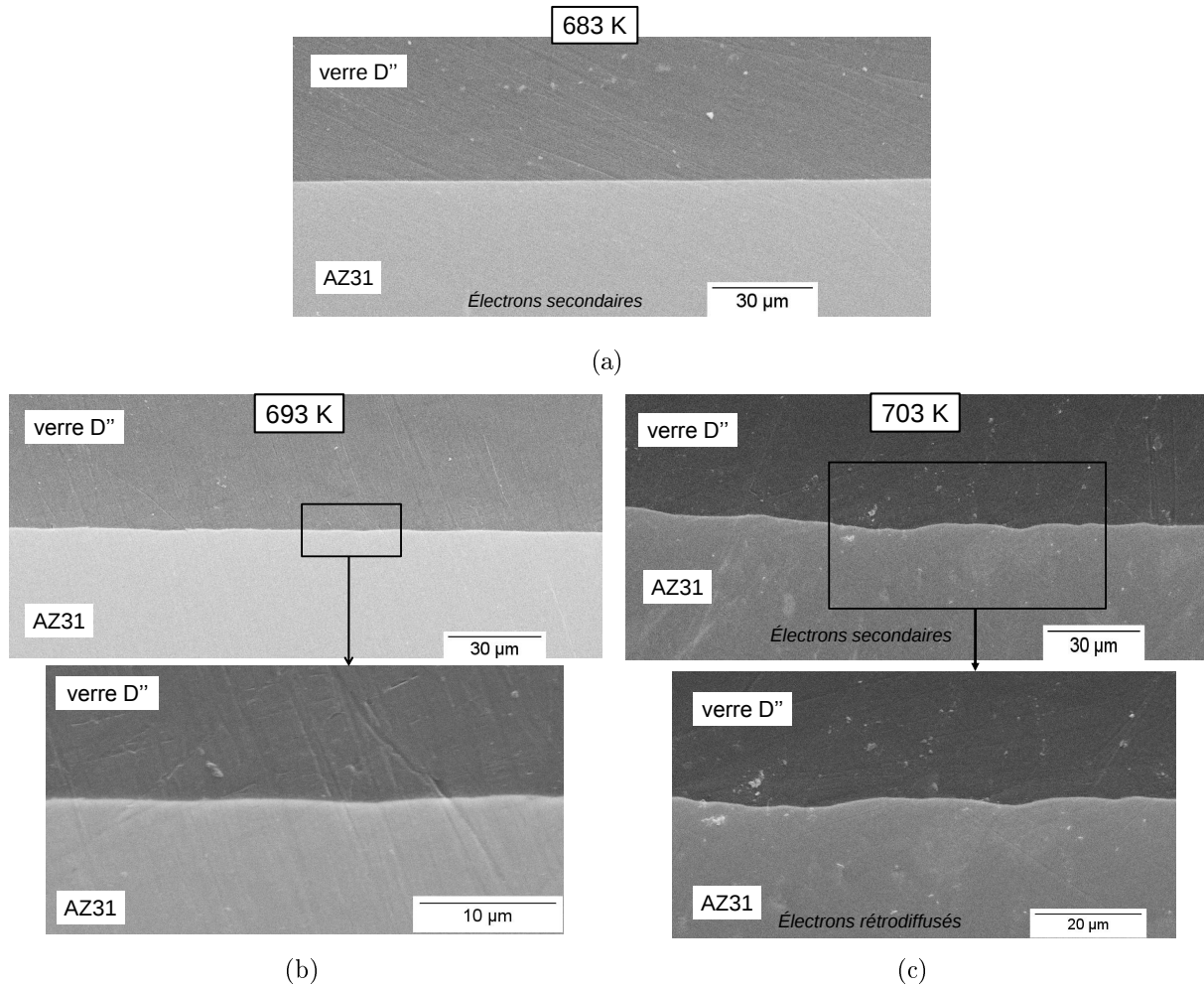


Figure III.14 – Images MEB des interfaces AZ31/verre D'' après co-presse aux températures suivantes : 683 K (a), 693 K (b) et 703 K (c).

Ces appréciations sur la qualité des interfaces seront précisées lors des essais mécaniques mis en œuvre au chapitre IV pour tester la tenue mécanique des stratifiés.

III.3.2.3 Oxydation des matériaux utilisés

Comme on ne travaille pas sous vide, il est probable que l'alliage de magnésium et/ou le verre métallique s'oxyde(nt) pendant l'essai de co-presse. Dans le cas de l'AZ31, on sait que le magnésium a une forte affinité chimique avec l'oxygène, et rend donc cet alliage susceptible de s'oxyder. La cinétique d'oxydation se mesure généralement par thermogravimétrie isotherme, qui consiste à mesurer la masse d'oxyde formé au cours du temps. Czerwinski a effectué des mesures de cinétiques d'oxydation à chaud sous air sur l'alliage de magnésium AZ91 et pour des températures allant de 470 K à 800 K (figure III.15) [Czerwinski, 2002]. Dans ses travaux, l'oxyde ainsi formé à la surface de l'AZ91 a été identifié par diffraction aux rayons X comme étant de la magnésie (MgO) [Czerwinski, 2002].

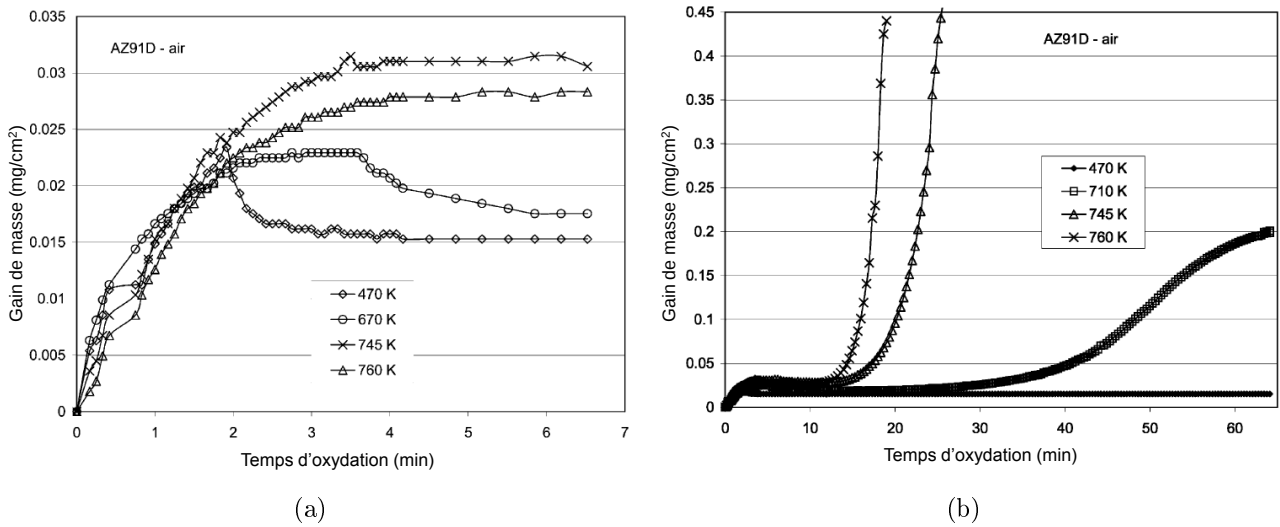


Figure III.15 – Mesures thermogravimétriques lors de l'oxydation de l'alliage AZ91 à différentes températures : zoom des courbes obtenues pour des temps d'oxydation de 0 à 7 min (a) et de 0 à 1 heure (b) [Czerwinski, 2002].

Il ressort des figures III.15.a et III.15.b les informations suivantes :

- Dans l'intervalle de températures étudié (470 K à 800 K), la cinétique d'oxydation est très rapide jusqu'à environ 4 minutes (figure III.15.a) avec une masse d'oxyde formée comprise entre 15 et 30 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ suivant la température. Connaissant la masse volumique de l'oxyde MgO ($3,58 \text{ g.cm}^{-3}$) et en supposant que l'oxyde se forme uniformément à la surface, l'épaisseur maximale d'oxyde au bout d'environ 4 minutes est par exemple de 0,08 μm à 745 K.
- De 410 K à 710 K, la masse d'oxyde formée n'évolue plus jusqu'à environ 30 minutes de temps d'oxydation (figure III.15.b). Cela signifie que l'on peut supposer qu'à la fin de la chauffe, avant co-pressage de nos multi-matériaux (de durée inférieure à 30 minutes), l'épaisseur de MgO se formant éventuellement à la surface de l'AZ31 est très faible (inférieure au dixième de micron).

Afin de vérifier si du MgO est détecté à la surface de l'AZ31 dans le cas de nos essais, une analyse RX a été réalisée sur un échantillon co-pressé à 703 K après décollement de l'interface avec le verre D'' (figure III.16.a). Les principaux pics de ce spectre ont été indexés comme étant du magnésium avec de l'aluminium en solution solide. Un zoom de ce spectre aux pieds des pics est donné figure III.16.b, sur lequel on a indiqué la position des pics principaux correspondants à la phase MgO ainsi que du Mn (présent dans l'AZ31).

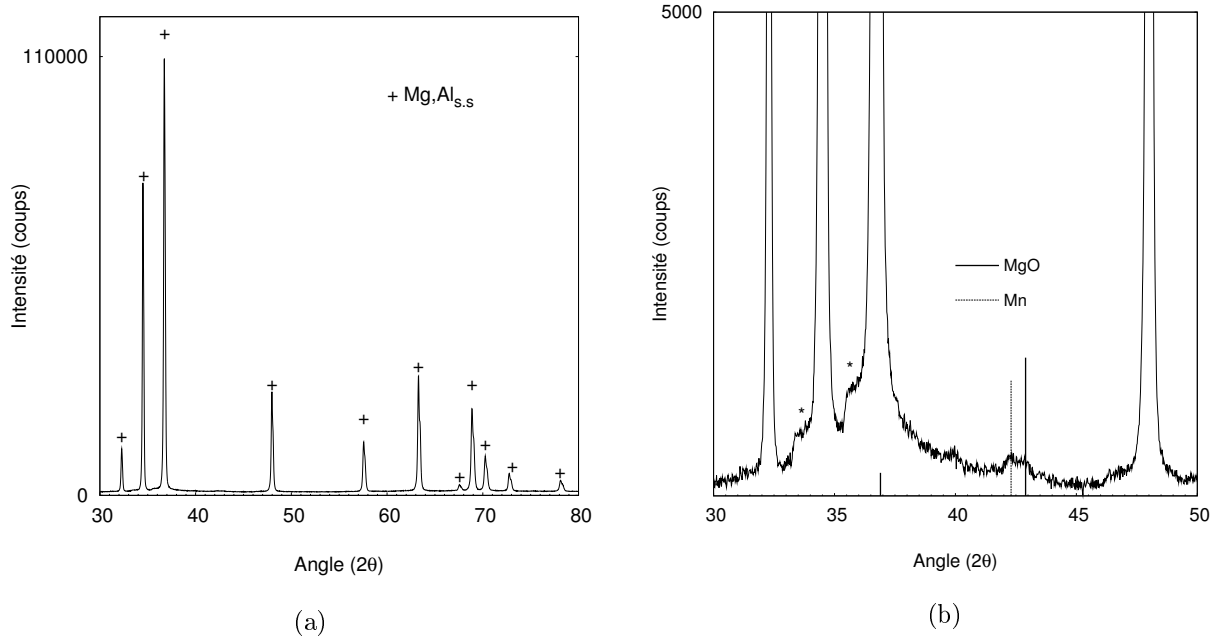


Figure III.16 – Spectre *RX* réalisé à la surface de l’AZ31 après rupture de l’interface avec le verre D” d’un co-pressé à 703 K sous argon (a). Zoom du spectre aux pieds des pics pour des angles 2θ entre 30° à 50° (b).

L’oxyde MgO est donc présent à la surface de l’alliage de magnésium mais la couche de cet oxyde est sans doute très fine. Les "montées" de pics aux pieds des raies indiquées par le symbole * sur la figure III.16.b sont dues à un artefact de mesure. Ces "montées" apparaissent systématiquement pour des raies très intenses quel que soit l’échantillon analysé.

La figure III.17 montre l’interface AZ31/verre D” observée au microscope optique au bord d’un échantillon co-pressé à 703 K sous argon.

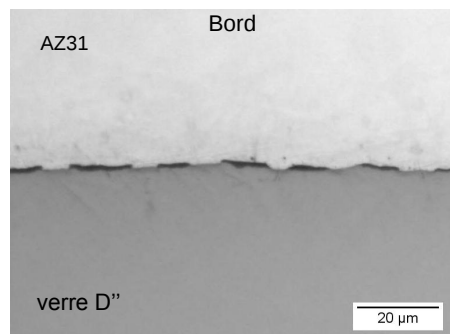


Figure III.17 – Observation de l’interface AZ31/verre D” au bord d’un co-pressé à 703 K sous argon.

On constate la présence d’une couche noire fractionnée au niveau de l’interface. Cette couche est épaisse sur les bords et facilement visible au microscope optique alors qu’elle devient indé-

tectable à mesure que l'on se rapproche du centre. D'après les observations faites, il semble de plus que cette couche soit moins présente aux températures 683 K et 693 K qu'à 703 K. Cette couche noire semble trop épaisse pour être due à l'oxydation de l'alliage de magnésium. Afin d'identifier cette couche, nous avons analysé par diffraction des RX la surface du verre D" d'un échantillon co-pressé à 703 K après séparation avec la couche d'AZ31 (figure III.18).

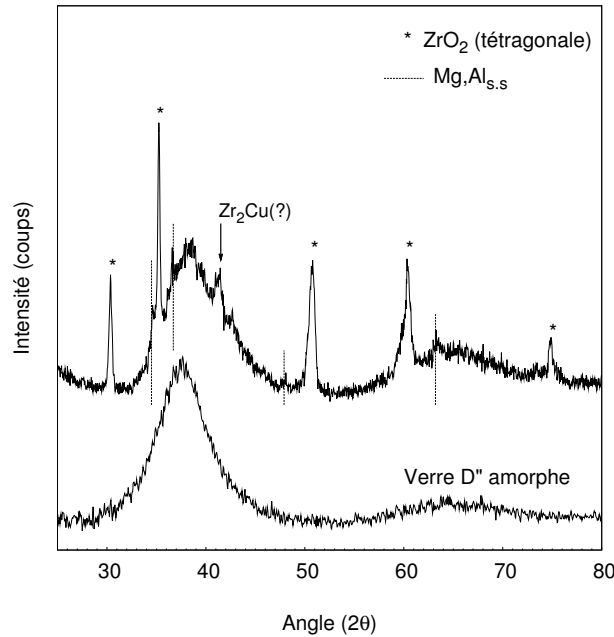


Figure III.18 – Spectre RX de la surface du verre métallique oxydée après co-pressage à 703 K et séparation avec la couche d'AZ31.

On voit clairement en courbe de fond, les deux bosses correspondantes au signal du verre métallique avec l'apparition de plusieurs pics le long du spectre. La majorité de ces pics ont été indexés comme étant de la zirconite tétragonale (ZrO_2 -t). Plusieurs pics correspondent au spectre du magnésium, cela signifie donc que de l'AZ31 est certainement resté soudé à la surface du verre D" après rupture de l'interface. Un pic de la bosse principale semble être dû à un des pics du spectre de la phase Zr_2Cu et pourrait signifier un début de cristallisation du verre D" en surface.

Les éléments Zr, Al, Ti et Be que l'on peut rencontrer dans les verres métalliques base-Zr sont très réactifs avec l'oxygène, ils sont donc susceptibles de s'oxyder. L'oxydation des verres métalliques base-Zr a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années afin de comprendre les mécanismes d'oxydation, de mesurer les cinétiques d'oxydation et d'identifier les oxydes formés [Triwikantoro *et al.*, 1999; Dhawan *et al.*, 2001; Liu and Chan, 2005; Kai *et al.*, 2007; Köster and Jastrow, 2007; Mondal *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2008; Kai *et al.*, 2009].

Les cinétiques d'oxydation se mesurent par thermogravimétrie isotherme, les courbes s'ajustant généralement bien par une loi parabolique de la forme :

$$m_{ox} = k_{ox} t^{1/2} \quad (\text{III.18})$$

avec m_{ox} la masse d'oxyde formée par unité de surface en un temps t et k_{ox} la constante de vitesse d'oxydation.

La constante k_{ox} dépend de la température (suivant une loi de type Arrhenius) et donc plus la température est élevée plus on s'attend à avoir une vitesse d'oxydation élevée. Néanmoins comme les cinétiques sont mesurées sur des temps très longs (jusqu'à plusieurs dizaines d'heures) la cristallisation des verres métalliques peut rentrer en compétition avec l'oxydation. La cristallisation entraîne alors une diminution de la constante k_{ox} , montrant ainsi qu'un verre métallique cristallisé s'oxyde moins vite [Liu and Chan, 2005; Kai *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2008]. Les essais réalisés par Liu et al. repris sur la figure III.19.a mettent en évidence cet effet de la cristallisation sur l'oxydation [Liu and Chan, 2005]. À 703 K la cinétique d'oxydation diminue très fortement à partir d'un certain temps d'oxydation qui correspond au début de la cristallisation du verre métallique étudié.

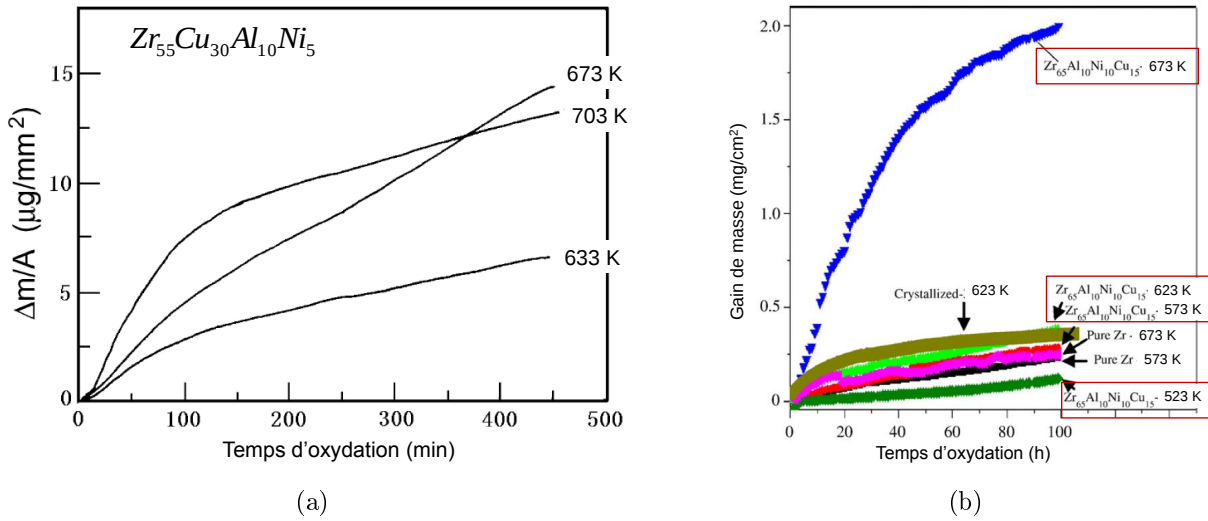


Figure III.19 – Cinétiques d'oxydation du verre $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ à 633 K et 673 K ($< T_g$ du verre) et 703 K ($> T_g$ du verre [Liu and Chan, 2005] (a). Cinétiques d'oxydation mesurées dans le cas du verre $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ à des températures comprises entre 523 K et 673 K. En comparaison sont tracées la cinétique d'oxydation du zirconium pur et celle de l'équivalent cristallin du verre métallique étudié [Kim et al., 2008] (b).

Une forte augmentation de la cinétique d'oxydation est notamment observée au passage de la transition vitreuse du verre métallique étudié [Triwikantoro *et al.*, 1999; Dhawan *et al.*, 2001;

Liu and Chan, 2005; Kai *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2008; Kai *et al.*, 2009]. La figure III.19.b donne les mesures de gain de masse effectuées par Kim et al. sur le verre $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ à des températures autour de son T_g [Kim *et al.*, 2008]. On constate une augmentation importante de la cinétique de cristallisation entre 623 K et 673 K, c'est-à-dire au passage de la transition vitreuse de ce verre métallique. Les auteurs ont mis en évidence que l'oxydation des verres métalliques se fait suivant les étapes suivantes :

1. Dans un premier temps l'oxygène diffuse dans le matériau.
2. Cet oxygène va ensuite réagir avec les éléments les plus réactifs de la matrice, qui sont généralement Zr et Al (éventuellement Ti), pour former les oxydes correspondants, c'est-à-dire ZrO_2 et Al_2O_3 . Les autres éléments sont alors rejetés soit vers l'interface oxyde/matrice, soit vers la surface de l'oxyde. Sun et al ont par exemple mis en évidence que l'oxydation du verre $Zr_{60}Al_{10}Ni_{25}$ entraînait le rejet de Ni vers l'interface oxyde/matrice créant ainsi une zone enrichie en Ni et appauvrie en Zr [Sun *et al.*, 1996]. Liu et al. ont quant à eux observé le rejet de Cu vers la surface de l'oxyde lors de l'oxydation du verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [Liu and Chan, 2005].

L'analyse, par diffraction des rayons X de la surface d'un verre métallique base-Zr après oxydation, révèle la présence de zircone tétragonale (t- ZrO_2) et, pour des températures supérieures à T_g (lorsque le verre commence à cristalliser), de la zircone monoclinique (m- ZrO_2) [Triwikantoro *et al.*, 1999]. La zircone étant considérée comme une couche non protectrice car elle permet la diffusion de l'oxygène à travers l'interface ZrO_2 /verre métallique [Köster and Jastrow, 2007] et semble bien adhérer à la surface du verre métallique sur laquelle elle s'est formée [Kai *et al.*, 2007]. L'alumine n'est en revanche pas souvent détectée par les mesures RX, surtout si la quantité d'aluminium dans le verre métallique est initialement faible. Toutefois cela ne signifie pas pour autant que cet oxyde ne s'est pas formé durant l'oxydation [Liu and Chan, 2005; Kai *et al.*, 2007].

Une couche d'oxyde, identifiée comme étant du ZrO_2 , est donc présente à la surface du verre D'' à l'issue de l'élaboration des stratifiés. Cet oxyde se développe au cours de la chauffe, très probablement à partir de la température de transition vitreuse du verre D'', malgré le balayage d'argon imposé à l'intérieur de l'enceinte du dispositif de co-pressage.

III.3.2.4 Principe de développement de l'oxydation du verre métallique

La variation d'épaisseur de la couche d'oxyde, importante vers les bords et indétectable au centre des échantillons, montre que l'oxydation est directement liée à une capacité de pénétration de l'oxygène aux interfaces verre métallique/alliage de magnésium. Notre hypothèse est que l'oxyde se développe au cours de la chauffe et de la stabilisation, puis que le verre métallique ne s'oxyde plus de manière significative durant le co-presseage proprement dit (du moins à cœur).

Formation de la couche d'oxyde : Nous avons voulu vérifier dans un premier temps que le flux d'argon, envoyé à l'intérieur de l'enceinte, permet bien de réduire l'oxydation du verre métallique lors de la chauffe. Le débit d'argon fixé pour nos essais est de 0,5 L/min. Considérant que le volume maximal de l'enceinte lors de la montée en température est de 0,12 litre (le volume de l'enceinte dépendant bien sûr de la taille de l'échantillon), le renouvellement total de l'enceinte se fait au maximum toutes les 15 secondes. Pour s'assurer que ce renouvellement en argon dans l'enceinte de chauffe est suffisant pour limiter la quantité d'oxygène dans l'enceinte, nous allons comparer l'oxydation d'un échantillon de verre D'' dans le cas d'une chauffe sous balayage d'argon avec celle sous air. Nous avons placé pour cela un empilement de pastilles d'AZ31 et de verre D'' dans l'enceinte de chauffe du dispositif de co-presseage (figure III.20) et nous avons effectué une montée en température jusqu'à 703 K, identique à celle employée lors du co-presseage. Puis nous avons maintenu l'échantillon à cette température pendant cinq minutes sans le déformer.

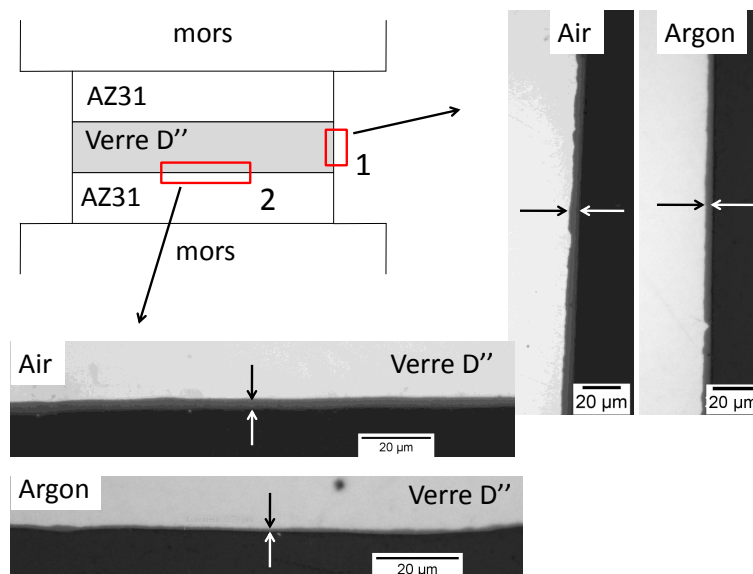


Figure III.20 – Observations au microscope optique de la surface du verre D'' après une montée en température jusqu'à 703 K dans l'enceinte de chauffe de la machine de compression. Comparaison de l'épaisseur d'oxyde avec et sans balayage d'argon dans l'enceinte du dispositif de co-presseage.

Différentes zones de la pastille de verre D'' ont été observées après ces essais de montée en

température : sur les surfaces libres (noté 1 sur la figure III.20) et sur les surfaces en contact (noté 2 sur la figure III.20) avec l’AZ31. Ces observations sont données figure III.20.

Les mesures des épaisseurs d’oxyde sont reportées dans le tableau III.12. Ces valeurs indiquent clairement que le flux d’argon diminue considérablement l’épaisseur de l’oxyde. Sur les bords libres on diminue de 30 % l’épaisseur d’oxyde entre un essai sous air et un essai sous vide. Sur les surfaces confinées, c’est-à-dire en contact avec l’AZ31, elle est diminuée de 60 %. Ces résultats mettent en évidence que les surfaces confinées s’oxydent beaucoup moins que les surfaces libres.

	Épaisseur d’oxyde (μm)	
	Sous air	Sous argon (0,5 L/min)
Surfaces libres	≈ 4	$\approx 3,5$
Surfaces en contact	$\approx 2,5$	≈ 1

Tableau III.12 – *Épaisseurs d’oxyde mesurées sur le verre D’’ après une montée en température à 703 K avec et sans flux d’argon dans l’enceinte du dispositif. Comparaison des épaisseurs d’oxyde sur les surfaces libres du verre D’’ avec celles en contact avec l’AZ31.*

À partir des cinétiques d’oxydation disponibles dans la littérature sur les verres base-Zr, on peut tenter de calculer l’épaisseur d’oxyde attendue après une chauffe à 703 K et de la comparer avec la mesure réalisée (tableau III.12). Les valeurs de k_{ox} trouvées dans la littérature sont cependant valables uniquement pour des temps assez long d’oxydation et représentent donc assez mal l’évolution du début de la courbe d’oxydation (voir figure III.19.b). Liu et al se sont quant à eux intéressés à la mesure des constantes d’oxydation k_{ox} au premier stade de l’oxydation (figure III.19.a), elles sont reportées dans le tableau III.13.

Température	633 K	673 K	703 K
k_{ox} ($g^2m^{-4}s^{-1}$)	$1,48.10^{-6}$	$4,69.10^{-6}$	$1,42.10^{-5}$

Tableau III.13 – *Constantes de vitesse d’oxydation mesurées au tout début de l’oxydation du verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ sous air [Liu and Chan, 2005].*

Ce sont ces valeurs de constante d’oxydation que nous allons utiliser pour le calcul de l’épaisseur de la couche d’oxyde de ZrO_2 d’un échantillon de verre D’’ oxydé lors d’une montée en température à 703 K sous air. On considère que l’oxydation débute de manière significative à partir de T_g du verre D’’ (c’est-à-dire 660 K). Les vitesses de chauffe utilisées lors des essais de co-pressage sont de 20 K/min jusqu’à ($T_{finale} - 20$ K) puis de 10 K/min jusqu’à T_{finale} . En scindant cette séquence de chauffe par rapport aux températures pour lesquelles on dispose de la valeur de la constante d’oxydation, on trouve les masses d’oxyde données dans le tableau III.14.

Températures	t (min)	k_{ox} ($g^2m^{-4}s^{-1}$)	m_{ox} (g/cm^2)
660 K à 673 K	1	$1,48.10^{-6}$	$0,9.10^{-6}$
673 K à 703 K	2'30"	$4,69.10^{-6}$	$2,6.10^{-6}$
703 K	5	$1,42.10^{-5}$	$6,5.10^{-6}$

Tableau III.14 – Valeurs de la masse d'oxyde formée à la surface du verre D'' lors d'une montée en température à 703 K sous air.

En additionnant les masses d'oxyde calculées et connaissant la masse volumique de ZrO_2 qui est d'environ $5 g/cm^3$, on obtient alors une épaisseur d'oxyde théorique d'environ $2 \mu m$. Cette valeur est bien du même ordre de grandeur que celle mesurée expérimentalement sur notre échantillon. La cinétique d'oxydation du verre D'' est donc comparable à celle mesurée dans le cas du verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ dans l'étude de Liu et al [Liu and Chan, 2005].

Rupture de la couche d'oxyde : Un co-pressé à 703 K sous air a été réalisé afin d'obtenir une épaisseur importante d'oxyde à l'interface et de pouvoir étudier son fractionnement lors du co-pressage par des observations au microscope optique et au MEB. L'interface de cet échantillon montre très clairement des fragments d'oxyde (figure III.21.a) d'une épaisseur d'environ $2 \mu m$ (figure III.21.b).

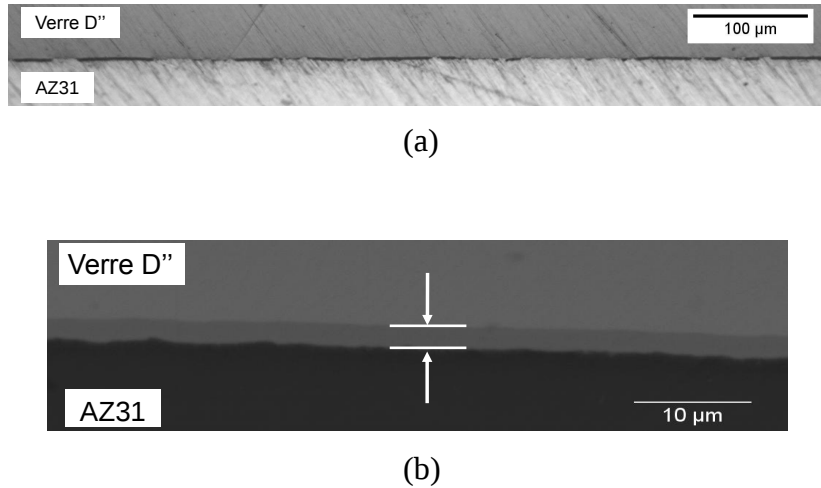


Figure III.21 – Observations au microscope optique (a) et au MEB en électrons rétrodiffusés (b) de la couche d'oxyde à l'interface verre D''/AZ31 d'un co-pressé sous air à 703 K.

Le et al. ont étudié de façon similaire la rupture lors d'un essai de laminage à froid d'une couche d'oxyde Al_2O_3 , se formant spontanément à la surface de l'aluminium [Le et al., 2004]. Cet oxyde a une épaisseur très faible ce qui rend son observation difficile par des outils classiques.

Dans leur étude, les auteurs ont alors volontairement formé une couche d' Al_2O_3 plus épaisse afin d'observer plus facilement les mécanismes de rupture durant l'opération de laminage. Ils montrent les points suivants :

- La taille des fragments d'oxyde dépend directement de l'épaisseur d'oxyde initiale avec un rapport d'environ 10 entre la taille et l'épaisseur.
- Après laminage, l'observation de l'interface montre clairement que l'aluminium s'est introduit entre les fragments d'oxydes, la surface du métal ressortant entre ces fragments est alors dépourvue de tout oxyde (figure III.22).

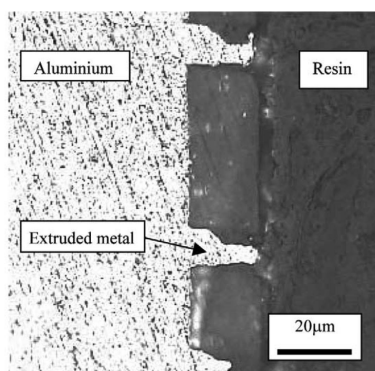


Figure III.22 – Micrographie après laminage montrant l'introduction de l'aluminium entre les fragments d'alumine [Le et al., 2004].

- En supposant l'oxyde indéformable et de volume constant, ils trouvent que la nouvelle surface créée est égale au taux de réduction de l'épaisseur de l'aluminium appliqué lors du laminage.

Si l'hypothèse évoquée dans ce dernier point est vérifiée dans notre cas, cela signifie que la fraction d'oxyde mesurable en surface sur le verre métallique après l'essai devrait correspondre à la fraction de surface créée au cours de l'essai par la déformation (contrôlée dans notre étude par la déformation du verre métallique). On a mesuré en moyenne une fraction linéique d'oxyde de 0,62 à l'interface AZ31/verre D'' de l'échantillon co-pressé à 703 K sous air, ce qui donne donc une fraction linéique de contact de 0,38 entre l'alliage d'AZ31 et le verre D''. Connaissant la déformation de la couche de verre D'' après co-pressage, cela donne une augmentation de sa surface de 37%. Cette augmentation correspond bien au pourcentage de contact créé le long de l'interface entre le verre D'' et l'AZ31 et confirme notre hypothèse initiale.

III.3.3 Élaboration de stratifiés sous vide

L'oxydation du verre métallique restreint la surface de contact intime entre les deux matériaux et pourrait donc diminuer la résistance mécanique de nos interfaces. En particulier cette couche

d'oxyde est une barrière à la diffusion éventuelle des éléments entre le verre D'' et l'AZ31. En travaillant sous vide on limite ainsi la formation d'oxydes aux interfaces ce qui permet d'augmenter la surface et le temps de diffusion possible entre les deux matériaux. Des échantillons co-pressés sous vide nous permettent d'avoir un point de comparaison, en terme de résistance des interfaces (voir chapitre IV), afin d'évaluer la qualité de nos multi-matériaux co-pressés sous argon. Le but de ces essais sous vide n'est donc pas d'optimiser le soudage diffusion mais d'avoir des points de référence pour juger de la qualité d'assemblage des échantillons élaborés sous argon. On rappelle que notre choix initial était d'éviter de travailler sous vide afin de garder un procédé d'élaboration le plus simple possible.

Il faut noter que les essais de co-pressage effectués sous air et sous argon ont été effectués dans un four spécialement dédié à la mise en forme des verres métalliques et qui permet un contrôle extrêmement précis des températures. Ce contrôle précis est très important de par la grande sensibilité à la température des contraintes dans ces matériaux. Le four sous vide utilisé ne permet pas un contrôle de température aussi précis et des fluctuations ont été observées au cours de l'essai, notamment lors de la mise en contact des mors avec l'échantillon qui entraînait systématiquement une baisse de la température. Il est donc fortement probable que la température visée de 683 K soit inférieure à la température réelle de co-pressage des échantillons. Un regard sur les courbes de co-pressage des deux échantillons élaborés sous vide donne ainsi une augmentation de 10% de la contrainte de co-pressage par rapport à celle d'un échantillon co-pressé à 683 K.

Le tableau III.15 récapitule les valeurs du rapport entre les déformations finales de chacun des matériaux sur la déformation macroscopique de l'échantillon.

Échantillon	$\varepsilon_{\text{verreD''}}/\varepsilon$	$\varepsilon_{\text{AZ31}}/\varepsilon$
n°1	0,18	1,57
n°2	0,25	1,49

Tableau III.15 – Rapport des déformations finales du verre D'' et de l'AZ31 sur la déformation macroscopique totale après co-pressage sous vide.

Les déformations finales obtenues indiquent que le verre métallique s'est peu déformé au cours du co-pressage. Si l'on compare ces valeurs avec celles mesurées lors du co-pressage sous argon à 683 K, les déformations du verre D'' étaient plus importantes (tableau III.4). Cela tend à montrer que les températures réelles sont effectivement inférieures à 683 K.

La figure III.23.a présente l'allure en coupe d'un des échantillons co-pressés sous vide et la figure III.23.b les spectres RX des verres métalliques après co-pressage confirmant le maintien de l'état amorphe pour les essais effectués.

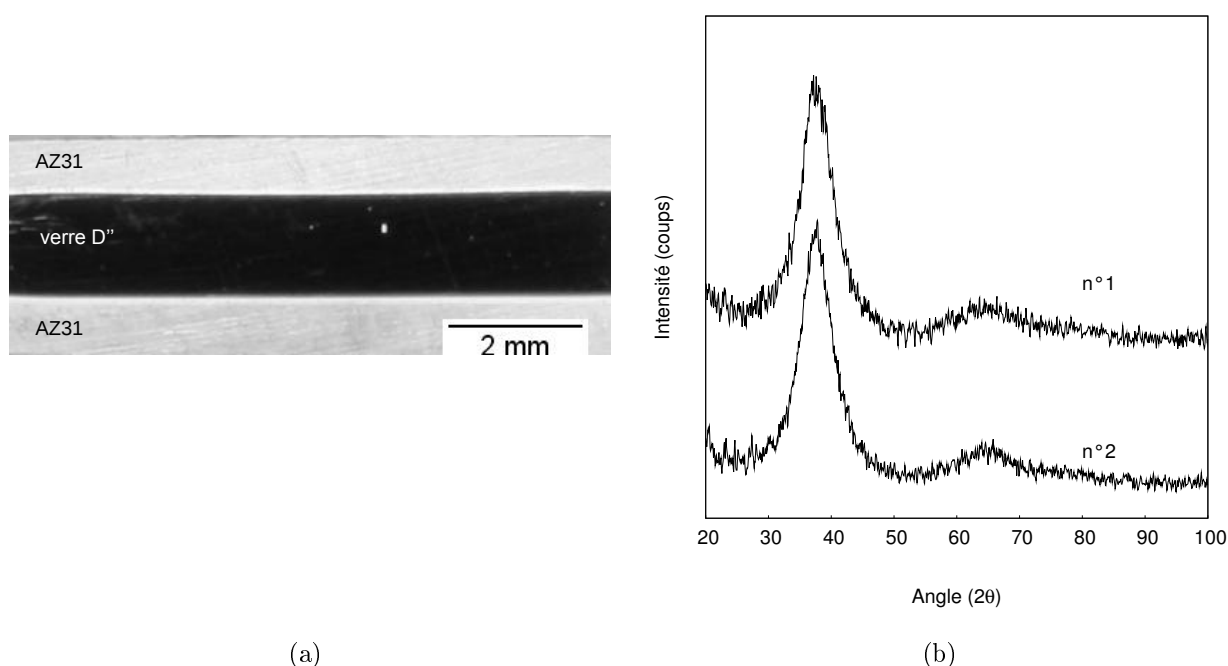


Figure III.23 – Image en coupe d'un multi-matériau AZ31/verre D''/AZ31 après co-pressage sous vide (a). Spectres RX du verre métallique des deux échantillons co-pressés sous vide (b).

Les micrographies de la figure III.24 montrent que l'on n'observe pas d'oxyde aux interfaces, que ce soit au centre ou aux bords des échantillons co-pressés sous vide.

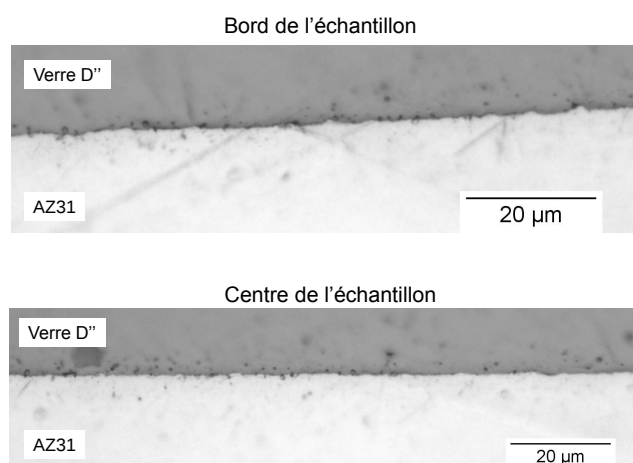


Figure III.24 – Micrographies des interfaces verre D''/AZ31 prises au bord et au centre d'un échantillon co-pressé sous vide.

III.3.4 Bilan de la caractérisation des stratifiés

- Le verre D'' reste amorphe après co-pressage aux différentes températures, sauf à 713 K pour laquelle il cristallise comme prévu d'après l'étude de sa stabilité thermique.

- La déformation de l’AZ31 lors du co-pressage se fait par mouvement des dislocations : l’évolution de la forme des grains et de sa texture initiale est en accord avec ce mécanisme de déformation.
- Les interfaces AZ31/verre D” semblent de bonne qualité au centre des échantillons car elles ne présentent pas de porosité, ni de fissure.
- Une couche d’oxyde fractionnée est visible au bord des échantillons qui est indétectable au microscope au centre de ceux-ci. On a établi que celle-ci provient de l’oxydation du verre D” durant la chauffe puis se fracture durant la mise en forme par co-pressage. L’oxyde a été identifié comme étant de la zircone ($t\text{-ZrO}_2$). L’épaisseur de la couche d’oxyde est en accord avec des mesures de cinétique d’oxydation réalisées sur un verre métallique base-Zr. La taille des fragments d’oxyde est également compatible avec le modèle de rupture d’une couche oxyde proposé par Le et al., qui prévoit un rapport 10 entre l’épaisseur d’oxyde et la taille des fragments après rupture [Le *et al.*, 2004]. D’autre part la surface de contact entre le verre D” et l’AZ31 après co-pressage correspond bien à la surface de verre D” créée d’après la déformation imposée.
- Comme attendu l’élaboration d’échantillons sous vide permet de limiter la présence d’oxyde aux interfaces et ainsi d’avoir un point de comparaison lorsque nous testerons la tenue mécanique des interfaces des stratifiés élaborés sous argon.

III.4 Analyse quantitative aux interfaces

Lors du soudage-diffusion, la mise en contact de matériaux de nature chimique différente peut entraîner le passage progressif des atomes de l'un des matériaux vers l'autre. L'interdiffusion va dépendre de la température, du temps de maintien à cette température et de la capacité de diffusion des atomes. Suivant les éléments en présence, ils peuvent réagir entre eux et ainsi former des composés intermétalliques à l'interface. Les diagrammes de phase nous renseignent quant aux composés pouvant se former en fonction des concentrations des éléments. Le soudage-diffusion de l'aluminium avec le magnésium peut par exemple conduire à la formation d'une couche interfaciale entre les deux matériaux composée des phases intermétalliques $Mg_{17}Al_{12}$, $MgAl$ et Mg_2Al_3 [Juan *et al.*, 2008].

Si l'on regarde les diagrammes de phase correspondants à chaque couple possible des éléments présents dans le verre métallique et l'AZ31 (Mg-Al, Mg-Zr, Mg-Cu, Mg-Ni et Mg-Ti), on remarque qu'entre 683 K et 703 K aucun des éléments présents dans le verre D'' n'est soluble dans le magnésium sauf l'aluminium ayant une solubilité maximale de 11 at% à 710 K. Cela tend à montrer que les éléments du verre D'' ne vont pas avoir une grande force d'attraction pour aller diffuser dans l'alliage de magnésium. En revanche l'aluminium présent dans le verre D'' peut diffuser dans l'alliage de magnésium. La précipitation de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ nécessite un enrichissement en aluminium dans l'AZ31 de 9% à 673 K et 10% à 703 K. La diffusion de telles quantités d'aluminium ne nous paraît pas atteignable compte tenu du temps de mise en contact des matériaux durant les essais de co-pressage.

L'aluminium présent dans le verre D'' paraît donc être l'élément le plus propice à la diffusion. En supposant que les atomes d'aluminium diffusent effectivement dans l'AZ31 durant nos essais de co-pressage, on peut calculer la longueur théorique de diffusion. Ce calcul nécessite de connaître le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le magnésium donné par l'équation III.19 [Zhu *et al.*, 2010].

$$D_{Al/Mg} = 1,2 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-143449}{RT}\right) \quad (\text{III.19})$$

La longueur de diffusion peut ensuite être approximée par la loi de Fick donnée équation III.20.

$$l = \sqrt{Dt} \quad (\text{III.20})$$

avec l la longueur de diffusion recherchée, D le coefficient de diffusion approprié et t le temps de diffusion.

En considérant que la diffusion débute lorsque l'on entame le co-pressage à proprement parlé, le temps de diffusion est donc de 2000 secondes et les valeurs des longueurs de diffusion suivant la température de co-pressage sont reportées dans le tableau III.16.

$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	683	693	703	713
Longueur de diffusion (μm)	5,1	6,1	7,3	8,7
$D_{Al/Mg}$ ($m^2.s^{-1}$)	$1,3.10^{-14}$	$1,8.10^{-14}$	$2,7.10^{-14}$	$3,8.10^{-14}$

Tableau III.16 – Coefficients de diffusion de l'aluminium dans le magnésium à différentes températures et longueurs de diffusion calculées pour un temps de 2000 s.

Ces longueurs importantes de diffusion devraient donc être mesurables par des analyses quantitatives. Ce type de calcul est difficilement faisable dans le cas des verres métalliques car il n'y a pas de valeur disponible dans la littérature du coefficient de diffusion de l'aluminium dans le verre D". Cependant les valeurs des coefficients de diffusion de plusieurs éléments ont pu être mesurées dans le cas du Vitreloy 4 (voir section I.1.1.5, page 6). On peut noter que ces valeurs sont généralement faibles pour des températures supérieures à 670 K, par exemple l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans le Vitreloy 4 est de $\approx 1.10^{-18} m^2.s^{-1}$.

Afin de mettre en évidence si il y a eu diffusion des éléments de part et d'autre de l'interface verre D"/AZ31, et en particulier de l'aluminium dans l'AZ31, nous avons réalisé plusieurs types de mesure que nous allons exposer.

Une des méthodes de mesure d'un profil de diffusion, relativement aisée à mettre en place, consiste à mesurer la composition le long de l'interface AZ31/verre D" au MEB. L'inconvénient étant que la poire d'interaction du faisceau à 20 keV est de l'ordre du μm^3 , ce qui limite la précision de la mesure et empêche également de détecter la diffusion d'éléments sur des longueurs inférieures à quelques microns. Afin d'avoir une mesure plus précise, une lame mince de l'interface AZ31/verre D" d'un des stratifiés élaborés sous vide a été préparée au *FIB* puis analysée au MEB-*FEG*. Le faisceau du MEB-*FEG*, également de 20 keV, traverse alors la lame mince permettant ainsi de diminuer considérablement la zone analysée de l'échantillon.

La figure III.25.a montre la zone de prélèvement de la lame au niveau de l'interface verre D"/AZ31 découpée au *FIB*. Celle-ci a ensuite été amincie progressivement jusqu'à obtenir une lame mince avec une épaisseur d'environ 180 nm (figure III.25.b).

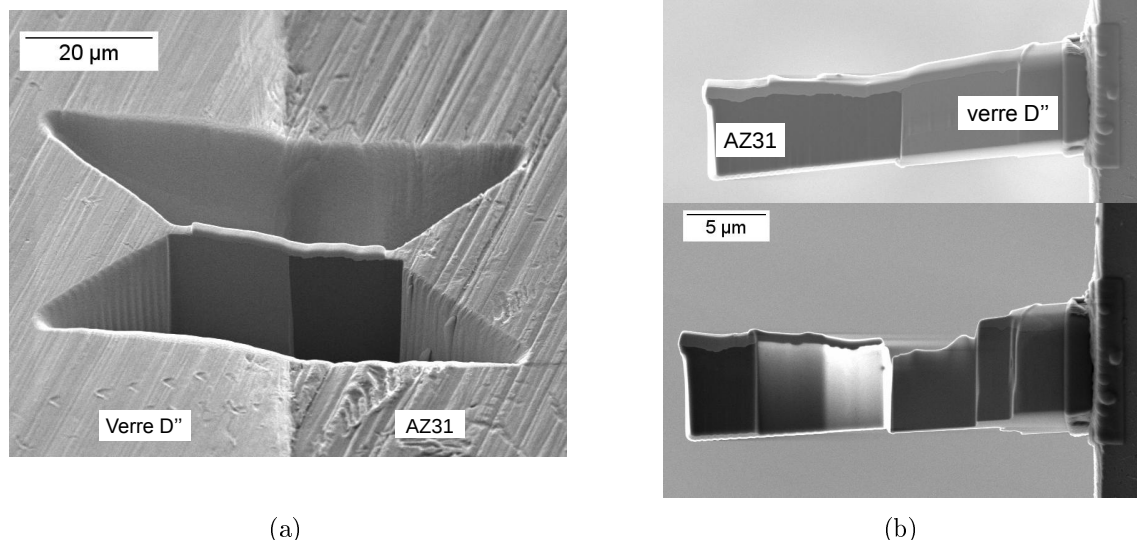


Figure III.25 – Découpe d'une lame au niveau de l'interface verre D''/AZ31 au FIB (a). Fixation de celle-ci sur un support après prélèvement (photo du haut) et lame mince finale (photo du bas) (b).

On remarque que, bien que l'amincissement se fasse au *FIB*, on décèle une marche au niveau de l'interface verre D''/AZ31 qui pourrait compliquer les analyses des profils de diffusion.

Dans le but de valider la précision de la mesure nous avons analysé une particule de Mn présente dans l'AZ31. La taille de cette particule est de l'ordre de 50 nm dans la direction que nous avons analysée. Une image de la particule ainsi que la ligne d'analyse sont présentées figure III.26.a et le profil de composition est donné figure III.26.b.

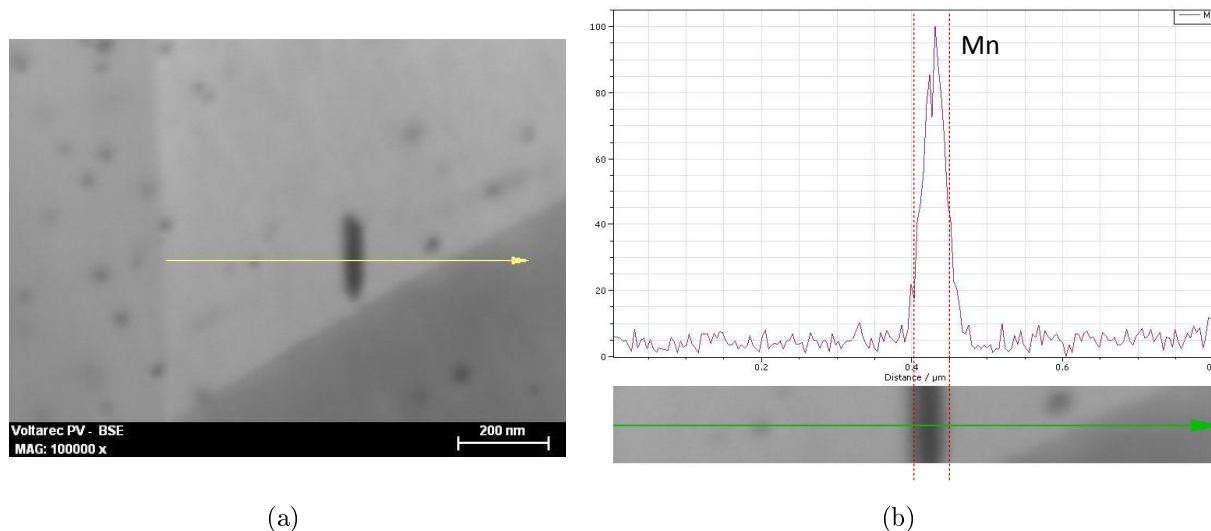


Figure III.26 – Analyse d'une particule de Mn présente dans l'AZ31 ainsi que le profil suivi (a). Profil obtenu de la composition aux alentours de la particule de Mn (b).

On constate une augmentation très marquée de la concentration en manganèse au passage de la

particule ce qui confirme que la précision de mesure n'est pas limitée par l'analyse de composition mais sera uniquement limitée par la présence de la marche déjà mentionnée à l'interface verre D''/AZ31.

Le résultat de l'analyse de composition au passage de l'interface AZ31/verre D'' d'un co-presse sous vide est donné figure III.27.

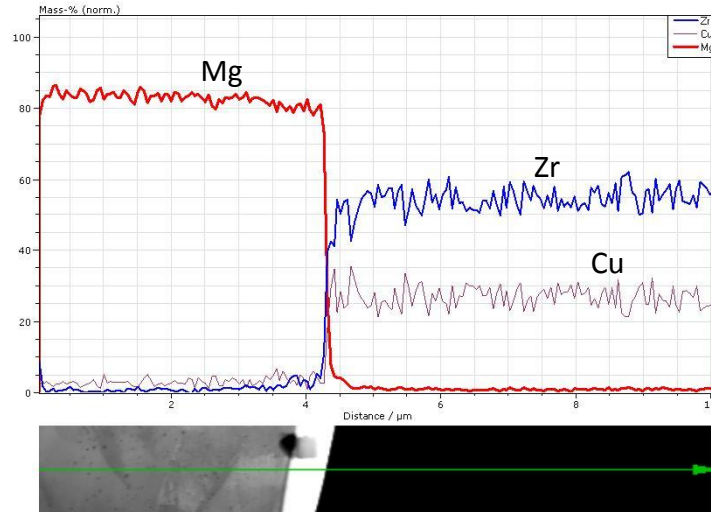


Figure III.27 – Profil de diffusion au passage de l'interface AZ31/verre D'' mesuré au MEB-FEG sur la lame mince d'un stratifié élaboré sous vide.

L'analyse confirme la non diffusion dans l'alliage d'AZ31 d'éléments tels que Zr ou Cu au niveau de l'interface. Le profil du magnésium semble toutefois montrer une légère augmentation du côté du verre métallique avant le passage de l'interface mais il reste difficile de conclure. Malheureusement, le support de l'échantillon étant en aluminium il n'a pas été possible de mesurer correctement au MEB-FEG la concentration chimique en aluminium à l'interface.

En utilisant un faisceau de 5keV au MEB, la poire d'interaction dans l'AZ31 est alors de $0,4 \mu m$, compte tenu des longueurs de diffusion théoriques de l'aluminium dans le magnésium calculées qui sont de plusieurs microns (tableau III.16), on peut donc avoir une bonne précision de mesure en microanalyse X du profil de diffusion de l'aluminium. Nous avons réalisé une moyenne de trois profils de diffusion à l'interface verre D''/AZ31, d'un stratifié sous vide, donnée figure III.28 (les courbes en pointillés indiquent les intensités maximum et minimum en chaque point de mesure).

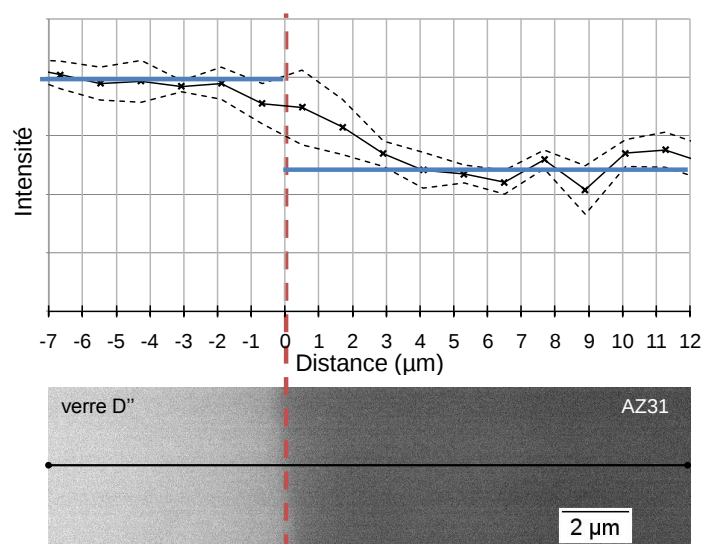


Figure III.28 – Profil de diffusion de l'aluminium au passage de l'interface verre D''/AZ31 d'un co-pressé sous vide mesuré au MEB avec un faisceau de 5 keV.

Ce profil de diffusion semble donc révéler une longueur de diffusion d'environ $4\ \mu\text{m}$ de l'aluminium présent dans le verre D'' dans l'AZ31. Cette valeur est de plus en bon accord avec la valeur théorique de longueur de diffusion de l'aluminium dans le magnésium calculée à 683 K qui est de $5,1\ \mu\text{m}$ (voir tableau III.16).

III.5 Bilan du chapitre III sur l'élaboration des stratifiés

Le co-pressage d'un alliage de magnésium (AZ31) avec un verre métallique base-Zirconium (verre D") présente des points particuliers qui ont été soulevés au cours de cette partie. Certaines conclusions peuvent être généralisées à la technique d'assemblage par co-pressage utilisée ici alors que d'autres sont particulières au couple de matériau étudié.

- Les paramètres utilisés pour élaborer les stratifiés sont :
 - une rugosité initiale des surfaces de $16\ \mu\text{m}$ pour l'AZ31 et $10\ \mu\text{m}$ pour le verre D" (polissage SiC-P1200)
 - des températures de co-pressage comprises entre 683 K et 713 K
 - une vitesse de déformation macroscopique de $\dot{\varepsilon} = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$
 - un temps de co-pressage de 2000 s correspondant à une déformation macroscopique de $\varepsilon = 0,5$
 - sous atmosphère inerte (flux d'argon)
- Un modèle théorique de co-déformation a permis de calculer les déformations finales attendues pour chacun des matériaux. Ces calculs ont également soulevés certains points relatifs à la variabilité des conditions de déformation dans chacune des couches au cours d'un essai et aux effets possibles de confinement de l'écoulement.
- Après élaboration, les différentes couches ont été analysées confirmant l'état amorphe du verre métallique et un mécanisme de déformation par mouvements des dislocations dans le cas de l'alliage de magnésium.
- À 713 K, le verre D" cristallise comme suggéré par la forte augmentation de la contrainte lors du co-pressage et du spectre RX réalisé après l'essai.
- Les interfaces des stratifiés au centre des échantillons semblent de bonne qualité, elles ne présentent pas de fissure ni de porosité.
- L'analyse des interfaces a démontré que même sous argon une couche d'oxyde, identifiée comme étant du ZrO_2 , se formait à la surface du verre métallique durant la montée en température et ce de manière significative à partir de sa transition vitreuse.
- Le balayage d'argon permet bien de limiter cette couche d'oxyde comme le montre la

différence d'épaisseur de celle-ci avec un échantillon élaboré sous air.

- La croissance de la couche de zircone s'arrête au début de l'essai de co-pressage à proprement parler puis se fragmente durant le co-pressage. L'AZ31 qui est moins visqueux que le verre D'' dans nos conditions vient s'introduire entre les fragments et ainsi se lier avec le verre D''.
- Les observations des interfaces de stratifiés co-pressés sous vide n'ont pas montré la présence d'oxyde que ce soit au centre ou aux bords des échantillons.
- Il semble que l'aluminium présent dans le verre D'' diffuse vers l'AZ31, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en aluminium dans l'AZ31 à proximité de l'interface verre D''/AZ31.

Chapitre IV

Tenue mécanique des interfaces

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir tester la tenue mécanique des interfaces et quantifier l'adhésion du verre métallique avec l'alliage de magnésium. L'observation des interfaces des stratifiés élaborés dans différentes conditions de co-pressage a laissé présager une adhésion relativement bonne entre le verre D'' et l'AZ31, en dépit même de la couche d'oxyde pouvant se former à l'interface.

IV.1 Analyse qualitative et contraintes résiduelles

IV.1.1 Tenue qualitative des interfaces

On rappelle que tous les stratifiés AZ31/verre D''/AZ31 ont été co-pressés à une même vitesse de déformation macroscopique constante de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et pour un taux de déformation macroscopique de -0,5. Les paramètres qui varient ici sont la température de co-pressage et l'atmosphère de l'enceinte du dispositif. La tenue qualitative des interfaces des stratifiés élaborés est indiquée dans le tableau IV.1.

Atmosphère	sous air	sous argon (0,5 litre/min)	sous vide (10^{-3} mbar)
$T_{\text{co-pressage}}$ (K)			
683*	pas de donnée	adhésion	adhésion
693	pas de donnée	adhésion	pas de donnée
703	adhésion	adhésion	pas de donnée
713	pas de donnée	adhésion/ rupture du verre D''	pas de donnée

Tableau IV.1 – *Tenue qualitative des interfaces des stratifiés après élaboration par co-pressage puis refroidissement jusqu'à l'ambiante. * On rappelle que sous vide la température effective peut être légèrement différente de la température programmée.*

Un point particulier du tableau IV.1 concerne la couche de verre D'' du stratifié élaboré à 713 K qui s'est fendue en deux dans sa largeur lors du refroidissement à l'air (figure IV.1). Les mesures de dureté ainsi que le spectre de diffraction RX réalisé à la surface du verre D'' fracturée ont confirmé la cristallisation du verre D'' lors de l'essai de co-pressage (tableau III.6 et figure III.10.b, page 107). La cristallisation conduit généralement à une fragilisation avec la contrainte à rupture qui peut diminuer fortement suivant le pourcentage de cristaux formé dans l'échantillon [Gravier, 2006]. Cette rupture dans le verre D'' à l'issue de l'élaboration semble indiquer la présence de contraintes internes d'origine thermique dans le stratifié qui sont non négligeables. Ces contraintes seraient donc trop faibles pour rompre le verre métallique mais seraient de l'ordre de grandeur de la contrainte à rupture du verre D'' partiellement cristallisé.

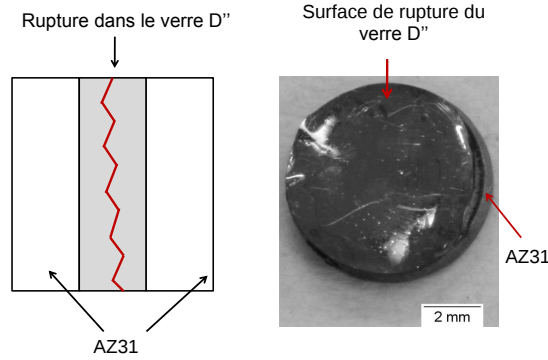


Figure IV.1 – Schématisation de la rupture dans le verre D'' survenue lors du refroidissement après co-pressage du stratifié AZ31/verre D'' /AZ31 à 713 K.

Nous allons dans un premier temps évaluer l'ordre de grandeur de ces contraintes internes dans les stratifiés après refroidissement. Cette évaluation nous permettra également de mieux comprendre les résultats des mesures de tenue mécanique des interfaces.

IV.1.2 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes internes présentes dans un matériau qui ne sont pas dues à une action extérieure exercée sur celui-ci. Lors du refroidissement des stratifiés, ceux-ci subissent une variation de température ΔT ; la différence entre les coefficients de dilatation thermique du verre métallique et de l'alliage de magnésium (tableau IV.3) engendre alors des contraintes résiduelles d'origine thermique dans les deux matériaux. En considérant uniquement un bi-couche composé d'une couche de verre D'' et une autre d'AZ31, ces contraintes thermiques vont s'exprimer par une déformation de celui-ci, l'obligeant à se courber pour minimiser les énergies internes (figure IV.2).

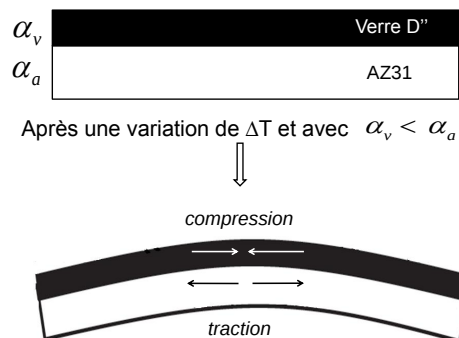


Figure IV.2 – Schéma de la courbure d'un bi-couche verre D'' /AZ31 résultante de l'accommodation des contraintes internes présentes dans celui-ci à l'issue d'une variation de température de ΔT . La forme convexe est due à la dilatation thermique du verre D'' (α_v) inférieure à celle de l'AZ31 (α_a).

Le verre D'' ayant un coefficient de dilatation thermique ($27.10^{-6} K^{-1}$ [Mattern *et al.*, 2004]) plus faible que l'alliage de magnésium ($11.10^{-6} K^{-1}$ [Avedesian and Baker, 1999]), le verre D'' se trouve en compression et l'AZ31 en traction après refroidissement.

IV.1.3 Calcul des contraintes résiduelles dans un bi-couche

Le calcul de l'état de contrainte dans le verre D'' et l'AZ31 nécessite la détermination des déformations dans chacun de ces matériaux. En considérant que la dilatation thermique est isotrope, celle-ci se répercute de façon similaire sur les trois déformations normales dans chacun des matériaux constituant le bi-couche, il suffit donc de rajouter le terme $\alpha\Delta T$ à ces déformations. Les déformations normales dans un matériau élastique linéaire et isotrope peuvent alors s'exprimer de manière générale sous forme indicelle par l'équation IV.1 :

$$\varepsilon_{ii} = \frac{1 + \nu}{E}\sigma_{ii} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + \alpha\Delta T, \quad (\text{IV.1})$$

avec ε_{ii} la déformation normale dans la direction i , σ_{ii} la contrainte normale et dans le plan de normale i , ΔT la variation de température que subit le matériau, E , α et ν respectivement le module d'Young, le coefficient de dilatation thermique et le coefficient de Poisson du matériau considéré.

La déformation ε_{ii} peut ensuite être reliée au rayon de courbure de l'échantillon grâce à la relation IV.2. Cette relation est vraie sous certaines conditions et en particulier dans le cas où les déformations sont faibles. Elle nécessite également de se fixer un repère par rapport à l'état initial de l'échantillon, qui correspond à $\varepsilon_{ii} = 0$.

$$\varepsilon_{ii} = \rho_i z + \varepsilon_{0ii} \quad (\text{IV.2})$$

avec ρ_i le rayon de courbure (m^{-1}) du bi-couche dans la direction i , z l'abscisse pour laquelle est calculée la déformation et ε_{0ii} une constante. ρ_i et ε_{0ii} étant les inconnues de notre problème.

L'orientation et les notations choisies sont précisées sur la figure IV.3. On fait l'hypothèse d'un état de contraintes planes d'où $\sigma_{zz} = 0$. De plus dans la mesure où le problème n'a pas d'orientation privilégiée, que les effets de bords sont négligés et que le comportement est isotrope, l'état de déformation est identique dans le plan, ce qui donne $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$.

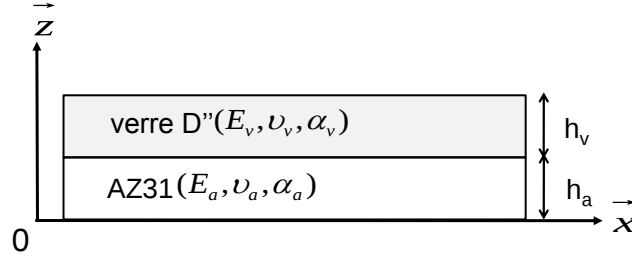


Figure IV.3 – Orientation et notations du bi-couche verre D''/AZ31.

À partir des équations IV.1 et IV.2 et des différentes hypothèses évoquées, la contrainte dans le verre D'' suivant la direction $\vec{x}$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$(\sigma_{xx})^v = \frac{E_v}{(1 - \nu_v)} \rho_x z + \frac{E_v}{(1 - \nu_v)} \varepsilon_{0xx} - \frac{\alpha_v \Delta T}{(1 + \nu_v)} E_v. \quad (\text{IV.3})$$

De la même façon on obtient l'expression des contraintes suivant $\vec{x}$ dans l'AZ31 :

$$(\sigma_{xx})^a = \frac{E_a}{(1 - \nu_a)} \rho_x z + \frac{E_a}{(1 - \nu_a)} \varepsilon_{0xx} - \frac{\alpha_a \Delta T}{(1 + \nu_a)} E_a \quad (\text{IV.4})$$

On peut écrire à tout instant l'équilibre des forces et des moments dans le système :

$$\sum \vec{F} = \int_0^{h_a} (\sigma_{xx})^a dz + \int_{h_a}^{h_v} (\sigma_{xx})^v dz = 0 \quad (\text{IV.5})$$

$$\sum \vec{M} = \int_0^{h_a} (\sigma_{xx})^a z dz + \int_{h_a}^{h_v} (\sigma_{xx})^v z dz = 0 \quad (\text{IV.6})$$

Ces équations nous permettent alors de déterminer les valeurs de ρ_x et ε_{0xx} :

$$\rho_x \longmapsto f(\nu_v, \nu_a, \alpha_v, \alpha_a, E_1, E_2, h_v, h_a, \Delta T) \quad (\text{IV.7})$$

$$\varepsilon_{0xx} \longmapsto g(\nu_v, \nu_a, \alpha_v, \alpha_a, E_1, E_2, h_v, h_a, \Delta T) \quad (\text{IV.8})$$

À partir des dimensions finales des épaisseurs des échantillons, des différents coefficients des matériaux utilisés (tableau III.6) et de la variation de température de l'échantillon lors du refroidissement, on peut remonter aux contraintes résiduelles dans nos stratifiés. Pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse du verre D'' (T_g^{onset}), celui-ci accommode la différence de dilatation thermique à l'interface AZ31/verre D'' par déformation viscoplastique tandis qu'en dessous de T_g^{onset} sa capacité de déformation viscoplastique diminue considérablement. Cela signifie que lors du refroidissement de l'échantillon, de la température de

transition du verre D'' jusqu'à la température ambiante, des contraintes thermiques apparaissent dans le matériau. Le bi-couche n'a alors pas d'autre choix que de se courber afin de minimiser son énergie interne. La variation de température à considérer pour le calcul des contraintes internes est donc de l'ordre de : $\Delta T = T_{\text{ambiante}} - T_g^{\text{onset}} = -370\text{K}$.

Un bi-couche AZ31/verre D'' a été co-pressé à 703 K, cet échantillon présente bien une courbure comme le montre la figure IV.4 avec la couche de verre D'' en compression et la couche d'AZ31 en traction. On a calculé géométriquement la courbure de l'échantillon à partir des dimensions mesurées sur celui-ci (voir figure IV.4), on trouve un rayon d'environ 0,13 mètres.

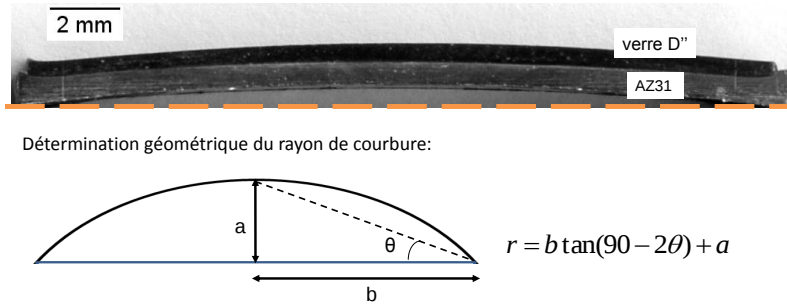


Figure IV.4 – Photo d'un bi-couche AZ31/verre D'' après co-pressage à 703 K. Détermination géométrique de la courbure de l'échantillon.

Pour ce même échantillon, on a calculé les contraintes résiduelles moyennes dans chaque matériau ainsi que son rayon de courbure d'après les équations établies précédemment. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau IV.2 (les valeurs des paramètres du verre métallique et de l'alliage de magnésium nécessaires aux calculs sont données dans le tableau IV.3).

Bi-couche	ΔT	σ_{xx}^a (MPa)	σ_{xx}^v (MPa)	rayon de courbure (m)
	370	230	-370	$\approx 0,14$

Tableau IV.2 – Valeurs théoriques des contraintes résiduelles dans l'AZ31 et le verre D'' à l'issue du refroidissement d'un bi-couche ainsi que son rayon de courbure.

E_{AZ31} (GPa)	$E_{\text{D''}}$ (GPa)	α_{AZ31} (K^{-1})	$\alpha_{\text{D''}}$ (K^{-1})	ν_{AZ31}	$\nu_{\text{D''}}$
45	90	27.10^{-6} [1]	11.10^{-6} [2]	0,35 [1]	0,36 [3]

Tableau IV.3 – Module d'Young (E), coefficient de dilatation thermique (α) et coefficient de Poisson (ν) de l'AZ31 et du verre D''. [1]=[Avedesian and Baker, 1999] [2]=[Mattern et al., 2004] [3]=[Lewandowski et al., 2005]

Les valeurs du rayon de courbure expérimentale et théorique sont donc très proches. Des contraintes internes d'origine thermique sont bien présentes à l'issue de l'élaboration des co-pressés et leur ordre de grandeur est important. Dans le cas de l'AZ31 nous allons comparer

ces valeurs au critère de plasticité de Von Mises afin d'évaluer si l'alliage a plastifié au cours du refroidissement.

Dans l'hypothèse d'un état de contraintes planes, avec de plus un même état de contrainte dans le plan ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$), la contrainte équivalente de Von Mises s'écrit suivant l'équation IV.9.

$$\sigma_{VM} = \sqrt{3(\sigma_{xx})^2} \quad (\text{IV.9})$$

Ce critère est utilisé ici car il est le plus couramment employé dans le cas des matériaux ductiles et il permet donc de prédire la transition entre déformation élastique et plastique pour un type de chargement donné. Ici l'alliage de magnésium est en sollicitation multiaxiale puisque les contraintes internes s'appliquent dans les deux directions dans le plan. Le critère de Von Mises prédit alors l'entrée en plasticité lorsque σ_{eq} atteint sa valeur prise à la limite d'élasticité lors d'un essai de traction uniaxial (σ_{el}), c'est-à-dire $\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2}(\sigma_{el})^2}$. On obtient alors :

$$\sigma_{xx}^{limite} = \frac{\sigma_{el}}{\sqrt{2}} \quad (\text{IV.10})$$

La limite d'élasticité en traction de l'alliage de magnésium AZ31 est d'environ 180 MPa (voir figure I.25, page 30) [Lou *et al.*, 2007], ce qui donne : $\sigma_{xx}^{limite} = 130$ MPa. En comparant cette valeur à celles des contraintes internes calculées du tableau IV.2, on constate donc que l'alliage d'AZ31 rentre en plasticité lors du refroidissement après co-pressage. Ce résultat a plusieurs conséquences importantes, cela signifie par exemple que les valeurs des contraintes résiduelles calculées dans l'AZ31 sont surestimées car le calcul des contraintes internes repose sur l'hypothèse que les matériaux restent dans le domaine de déformation élastique.

IV.1.4 Calcul des contraintes résiduelles pour un tri-couche

Les stratifiés élaborés sous forme de tri-couche ne présentent pas de courbure comme on a pu le constater au chapitre III. En effet, un tri-couche revient à "superposer" deux bi-couches ce qui permet d'obtenir un état de contraintes symétriques de part et d'autre de la couche de verre métallique, annulant ainsi la courbure. En revanche, cette suppression de la courbure ne signifie pas qu'il n'y ait pas de contrainte interne dans les différentes couches.

Les équations permettant de calculer les contraintes résiduelles, établies précédemment dans le cas d'un bi-couche, peuvent s'obtenir de manière analogue dans le cas d'un tri-couche. À partir des dimensions du tri-couche co-pressé à 713 K, on a donc calculé les contraintes internes dans l'alliage de magnésium et dans le verre métallique. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV.4. On obtient effectivement à l'aide des calculs une courbure qui tend vers 0 (et donc un rayon de courbure qui tend vers l'infini). L'ordre de grandeur des contraintes internes est le même que pour celles calculées dans le cas d'un bi-couche (voir tableau IV.2).

Tri-couche	ΔT	AZ31 $\sigma_{xx}^{a1} = \sigma_{xx}^{a2}$ (MPa)	Verre D" σ_{xx}^v (MPa)	r
	370	240	-400	$\mapsto \infty$

Tableau IV.4 – Calcul des contraintes résiduelles théoriques dans l’AZ31 et le verre D” et du rayon de courbure, à l’issue du refroidissement après co-pressage dans le cas d’un tri-couche.

La contrainte "vue" par le verre métallique à l’issue du refroidissement et donc d’environ 400 MPa, ce qui est relativement élevé d’autant plus que cette contrainte s’applique de manière biaxiale. Cette contrainte est équivalente à une contrainte de 565 MPa lors d’un essai de compression simple d’après l’équation IV.10. Cette contrainte correspond environ à 1/3 de la contrainte à rupture du verre D”.

Des études ont par ailleurs montré que la contrainte à rupture d’un verre métallique partiellement cristallisé pouvait être divisée par des facteurs de 2-3 par rapport celle mesurée à l’état amorphe [Basu *et al.*, 2003; Gravier, 2006; Puech, 2008]. On peut donc penser que la rupture observée pour l’échantillon co-pressé à 713 K, pour lequel le verre métallique a cristallisé durant l’essai, s’explique par l’importance des contraintes internes dans les différentes couches ainsi que par le fait que la cristallisation entraîne une importante diminution de la résistance mécanique du verre métallique (voir figure IV.1).

IV.2 Résistance mécanique des interfaces

Nous allons aborder ici « l’adhésion des interfaces » qui désigne l’ensemble des liaisons se créant à l’interface et permettant l’adhérence. On distingue généralement trois types de liaisons interfaciales : celles par ancrage mécanique (qui consiste en une interpénétration macroscopique entre les deux matériaux), celles se créant par interdiffusion et les liaisons interatomiques ou intermoléculaires. L’adhérence (*mechanical adhesion*) est en revanche une grandeur qui mesure la difficulté à séparer deux corps, cette mesure se faisant généralement par des essais mécaniques. Les tests d’adhérence consistent à mesurer la force nécessaire à la rupture des liaisons interfaciales d’un multimatériau sous une sollicitation, qui peut être en compression, en traction ou en torsion. La décohésion des interfaces peut s’évaluer suivant deux approches :

- par la résistance au cisaillement de l’interface, on mesure pour cela la contrainte maximale à atteindre avant la décohésion de l’interface.
- par la mécanique de la rupture, en mesurant soit le facteur d’intensité des contraintes K, soit l’énergie nécessaire pour rompre l’interface (correspondante au taux critique de restitution d’énergie calculé à partir des équations d’élasticité).

Ces deux approches ont été envisagées afin d'évaluer la tenue mécanique des interfaces des stratifiés AZ31/verre D'' élaborés par co-pressage.

Les essais de résistance au cisaillement des interfaces ont permis de quantifier l'adhésion entre l'alliage d'AZ31 et le verre D'' suivant les différents paramètres de co-pressage utilisés. Pour y parvenir, des essais de bi-cisaillement ont été développés.

Des mesures de taux critique de restitution d'énergie ont également été mises en œuvre par flexion 4 points, qui reposent sur l'hypothèse d'un comportement élastique des matériaux. Or d'après les calculs de contraintes résiduelles effectués, l'AZ31 plastifie lors du refroidissement, que ce soit dans le cas d'un bi-couche ou d'un tri-couche. Les valeurs de taux critique de restitution d'énergie (G_s) calculées sont alors difficilement exploitables telles quelles pour nos échantillons. On peut cependant envisager de comparer entre elles les valeurs de G_s de stratifiés élaborés dans différentes conditions afin d'évaluer qualitativement la résistance des interfaces. Étant donné qu'un seul type de stratifié a pu être exploité, la méthode et les résultats préliminaires obtenus ont été mis en annexe (Annexe C).

IV.2.1 Principe de l'essai de bi-cisaillement

L'essai mécanique le plus courant permettant de mesurer la résistance au cisaillement est appelé *lap shear test*, qui peut se présenter sous différentes géométries et impliquer différentes sollicitations. La configuration la plus traditionnelle est le *single lap shear test* (figure IV.5), pour laquelle les échantillons sont simples à réaliser.

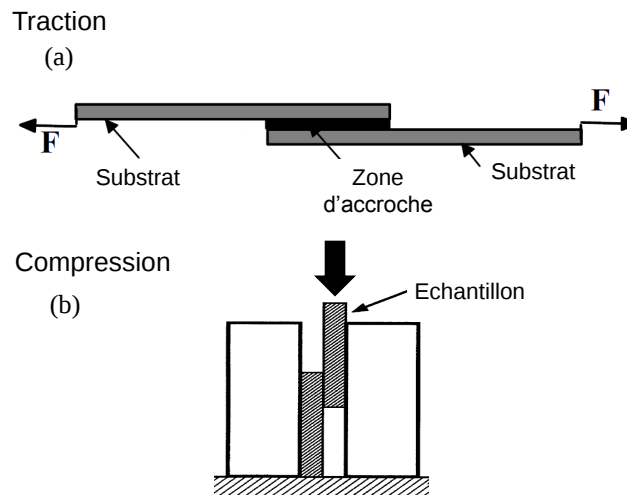


Figure IV.5 – Schéma du *lap shear test* simple en traction [Cognard et al., 2005] (a) et compression [Somekawa et al., 2001] (b).

L'inconvénient de cet essai réside cependant dans le fait que l'interface à tester ne se trouve pas alignée avec l'axe de sollicitation, ce qui peut donc entraîner un fléchissement de l'échantillon

pendant l'essai. L'interface n'est alors pas sollicitée en cisaillement pur. De nombreuses variantes de cet essai se trouvent dans la littérature, permettant de corriger le désalignement des interfaces avec l'axe de sollicitation [Guo *et al.*, 2006] [Cognard *et al.*, 2005]. Dans le cas de matériaux assemblés par soudage-diffusion, on retrouve cependant le plus souvent dans la littérature l'essai de *lap shear test* simple en compression (figure IV.5) [Somekawa *et al.*, 2001]. Cet essai consiste alors à mesurer la force maximale au moment de la séparation d'une ou des interfaces et d'en déduire la contrainte de cisaillement correspondante au travers de la section de l'interface sollicitée.

Nous nous sommes inspirés de ces essais de *lap shear test* pour tester nos échantillons, que nous appellerons essai de « bi-cisaillement ». Une photo du dispositif mis en place est présentée figure IV.6.a.

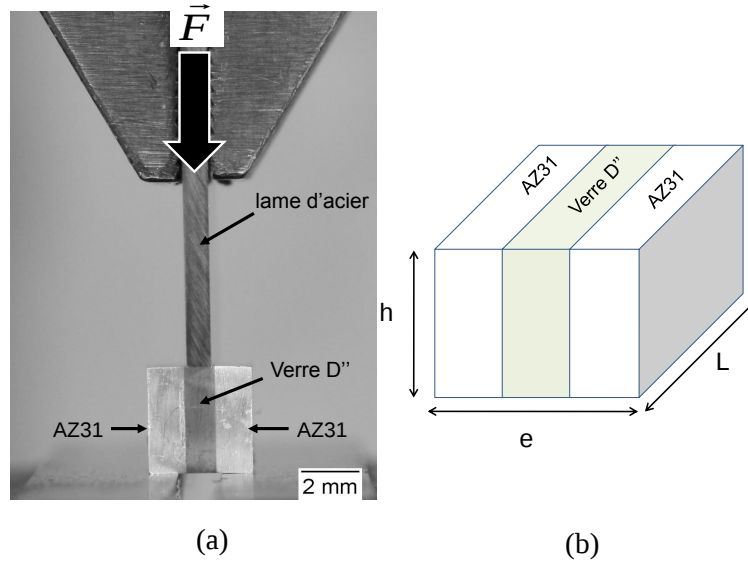


Figure IV.6 – Photo du dispositif de bi-cisaillement (a). Forme et notations des dimensions des échantillons testés (b).

L'échantillon repose sur un système qui permet d'ajuster l'écartement entre les appuis inférieurs afin que la couche centrale (ici le verre métallique) soit dans le vide. Ce système nous permet ainsi de tester des échantillons d'épaisseurs de verre métallique différentes. De plus les surfaces d'appui où reposent l'alliage de magnésium sont rectifiées et de grande dureté. On vient ensuite appliquer une force $\vec{F}$ par l'intermédiaire d'une lame d'acier (d'épaisseur plus faible que la couche centrale sur laquelle on vient appuyer), qui est fixée au mors supérieur. La géométrie des éprouvettes est représentée figure IV.6.b ainsi que les notations des dimensions caractéristiques. Pour chaque échantillon, 2 mm de chaque bord ont été découpés à la scie à fil, ce qui correspond à tester la partie centrale des échantillons. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 0,01 mm/s pour tous les essais.

IV.2.2 Reproductibilité des essais

La comparaison des essais de bi-cisaillement réalisés sur des échantillons élaborés dans les mêmes conditions va permettre de conclure quant à la reproductibilité des essais et ainsi de s'assurer de la qualité des résultats. Trois échantillons présentant des surfaces relativement proches ont été testés (tableau IV.5). Les courbes force-déplacement de la traverse obtenues de ces essais de bi-cisaillement sont données figure IV.7.

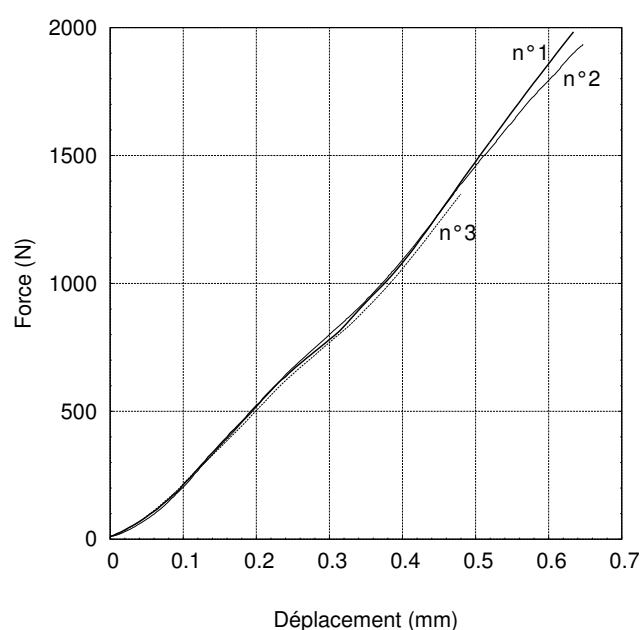


Figure IV.7 – Courbes force-déplacement des essais de bi-cisaillement de trois échantillons élaborés dans les mêmes conditions.

Les courbes des échantillons 1 à 3 montrent une même évolution au cours de l'essai ; la force augmente progressivement avec le déplacement de la traverse jusqu'à rupture d'une des interfaces. Les pentes des courbes sont également très similaires. Pour chaque essai, nous avons mesuré la force maximale correspondante au décollement d'une des interfaces. Nous avons ensuite calculé la contrainte de cisaillement en divisant la force par la surface totale, comprenant les deux interfaces verre D"/AZ31. La contrainte moyenne de cisaillement à rupture des interfaces est de 14 ± 3 MPa. L'écart faible entre ces différentes valeurs tend à signifier une bonne reproductibilité de nos essais.

Échantillon	Surface totale des 2 interfaces (mm^2)	$\tau_{interface}$ (MPa)
n°1	117	17
n°2	142	14
n°3	125	11

Tableau IV.5 – Contraintes de cisaillement maximales déduites des essais de bi-cisaillement sur trois échantillons élaborés dans les mêmes conditions de co-pressage.

IV.3 Résultats

IV.3.1 Stratifiés élaborés sous air

Lors du co-pressage sous air à 703 K on observe une couche d'oxyde d'épaisseur constante d'environ $2\ \mu m$ à l'interface AZ31/verre D'' se formant à la surface du verre D'' durant la chauffe (voir figure III.21, page 125). Cet oxyde a été identifié comme étant de la zircone (voir figure III.18, page 120) qui peut être considérée comme fragile et se fracture donc durant le co-pressage, tandis que l'AZ31 s'introduit entre les fragments d'oxydes au cours de la déformation. Cette fracture d'oxyde durant le co-pressage est comparable à la fracture de l'alumine lors du co-laminage d'alliage d'aluminium [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2008a]. Dans cette étude, Cepeda *et al.* montrent que la surface de contact mesurée entre les fragments d'oxyde est directement égale à la surface créée d'après la déformation imposée. Dans le cas de notre échantillon, nous avons également vérifié que l'augmentation de surface du verre D'' au cours du co-pressage correspondant à environ 37% est bien la même que celle mesurée entre les fragments d'oxyde (voir section III.3.2.4, page 126). Deux échantillons ont été co-pressés sous air à 703 K et testés en bi-cisaillement, la contrainte de cisaillement moyenne à rupture des interfaces est donnée dans le tableau IV.6.

$T_{co-pressage}$ (K)	Atmosphère	$\tau_{interface}$ (MPa)
703	sous air	40 ± 17

Tableau IV.6 – Valeur de la contrainte de cisaillement à rupture des interfaces moyenne mesurée pour deux stratifiés élaborés à 703 K sous air.

Les surfaces du verre D'' et de l'AZ31 ont été observées au MEB afin d'obtenir des informations sur la rupture des interfaces. La surface de rupture du verre D'' en électrons rétrodiffusés révèle différents contrastes et donc différentes compositions (figure IV.8). On observe des fragments qui représentent environ 65% de la surface totale du verre D'' avec une taille en moyenne de $17\ \mu m$. Des pointés d'analyse ont été réalisés à la surface du verre métallique figure IV.8 aux endroits indiqués : sur un fragment (A), dans une "zone claire" entre les fragments (B) et sur une "zone noire" entre les fragments (C). Les spectres EDS correspondants à ces différents

pointés d'analyse sont également présentés.

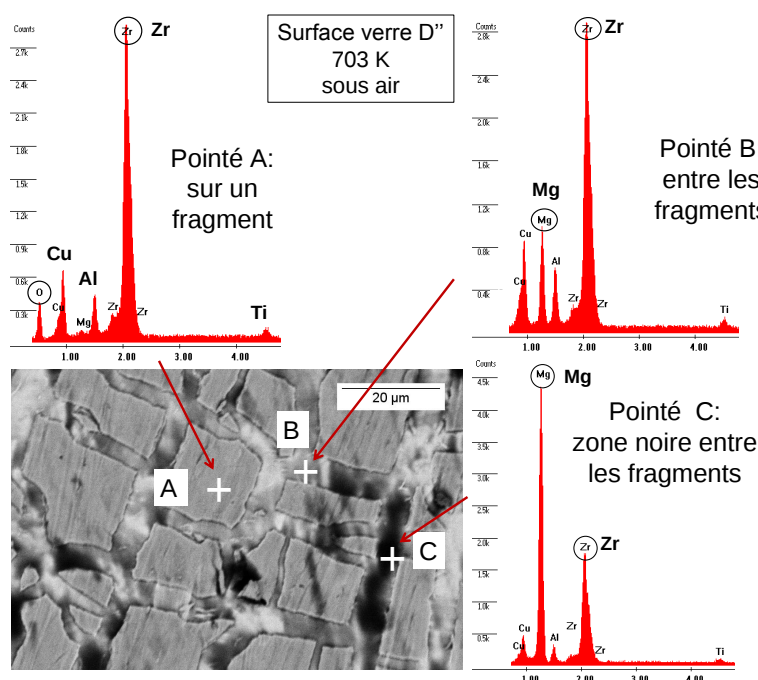


Figure IV.8 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de la surface du verre D'' après rupture de l'interface par bi-cisaillement d'un co-pressé à 703 K sous air. Une analyse qualitative par EDS a été réalisée aux points notés A, B et C, les spectres d'analyse correspondants sont donnés.

Sur le spectre du pointé A réalisé sur un fragment, on retrouve les éléments composant le verre D'' : Zr, Cu, Al et Ti. Ni est bien présent sur le spectre mais il se trouve à $\approx 7,5$ keV et comme le spectre est coupé à 5 keV sur la figure IV.8, cela explique qu'il n'y figure pas. Un pic d'oxygène relativement important est mesuré, ce qui montre que les fragments à la surface du verre D'' correspondent à la couche d'oxyde de ZrO_2 présente à la surface du verre D''. On ne détecte pas la présence de magnésium ce qui tend à montrer que l'AZ31 ne reste pas soudé sur les fragments d'oxyde après rupture de l'interface. On peut donc en déduire que l'AZ31 adhère peu à la couche d'oxyde.

Le pointé d'analyse B réalisé sur une zone "claire" entre les fragments d'oxydes, révèle la présence de magnésium en plus des éléments du verre. Cette analyse permet de mettre en évidence qu'une partie de la couche d'AZ31 est restée soudée au verre D'' entre les fragments d'oxydes.

Sur le spectre du pointé C on détecte un pic de magnésium beaucoup plus important que celui du zirconium. Ceci montre que les "zones noires" observées entre les fragments d'oxyde représentent une couche d'AZ31 relativement épaisse qui est restée soudée au verre D'' après rupture de l'interface.

On a ainsi mis en évidence que les fragments observés à la surface du verre D'' après rupture de l'interface AZ31/verre D'' par bi-cisaillement correspondent à la zircone se développant du-

rant la chauffe de l'essai de co-pressage. Le pourcentage en surface que représente ces fragments d'oxyde ($\approx 65\%$) est bien en accord avec la fraction linéique d'oxyde mesurée à l'interface verre D"/AZ31 d'un échantillon co-pressé dans les mêmes conditions (voir section III.3.2.4, page 126). Dans l'étude de Le et al., les auteurs ont développé un modèle de rupture d'une couche d'oxyde qui relie la taille des fragments d'oxyde à son épaisseur initiale [Le *et al.*, 2004]. Ils montrent en particulier que la taille des fragments augmentent avec l'épaisseur initiale de l'oxyde. D'après leur modèle une épaisseur d'oxyde de $2\ \mu m$ correspond à une taille des fragments de $\approx 20\ \mu m$, cette valeur est donc cohérente avec nos observations qui donnent une taille en moyenne de $\approx 17\ \mu m$.

Ces analyses de surface de rupture tendent à montrer que la rupture des zones entre les fragments d'oxyde se fait par cisaillement dans l'AZ31 comme l'atteste la présence d'AZ31 resté soudé sur le verre métallique entre les fragments d'oxyde. Par ailleurs, le décollement a lieu au niveau de l'interface oxyde ZrO_2 /AZ31.

IV.3.2 Stratifiés élaborés sous vide

L'élaboration sous vide permet de limiter la présence d'oxyde à l'interface comme cela a été vérifié dans la partie III. On s'attend donc à favoriser les mécanismes de soudage-diffusion entre les surfaces du verre D" et de l'AZ31. Deux échantillons ont été co-pressés sous vide à une température de 683 K (voir section III.3.3, page 126). La contrainte de cisaillement moyenne à rupture des ces deux échantillons, issue des essais de bi-cisaillement, est de 74 ± 14 MPa (tableau IV.7).

$T_{co-pressage}$ (K)	Atmosphère	$\tau_{interface}$ (MPa)
683	sous vide	74 ± 14

Tableau IV.7 – *Contrainte de cisaillement moyenne à rupture obtenue à partir d'essais de bi-cisaillement réalisés sur deux échantillons élaborés sous vide.*

Cette valeur de contrainte en cisaillement est relativement élevée et témoigne donc d'une bonne adhésion entre le verre D" et l'AZ31 dans ces conditions d'élaboration.

Les surfaces du verre D" et de l'AZ31 ont été analysées au MEB après décollement de façon similaire à l'échantillon précédent co-pressé sous air. La figure IV.9 présente l'observation de la surface du verre D" en électrons rétrodiffusés.

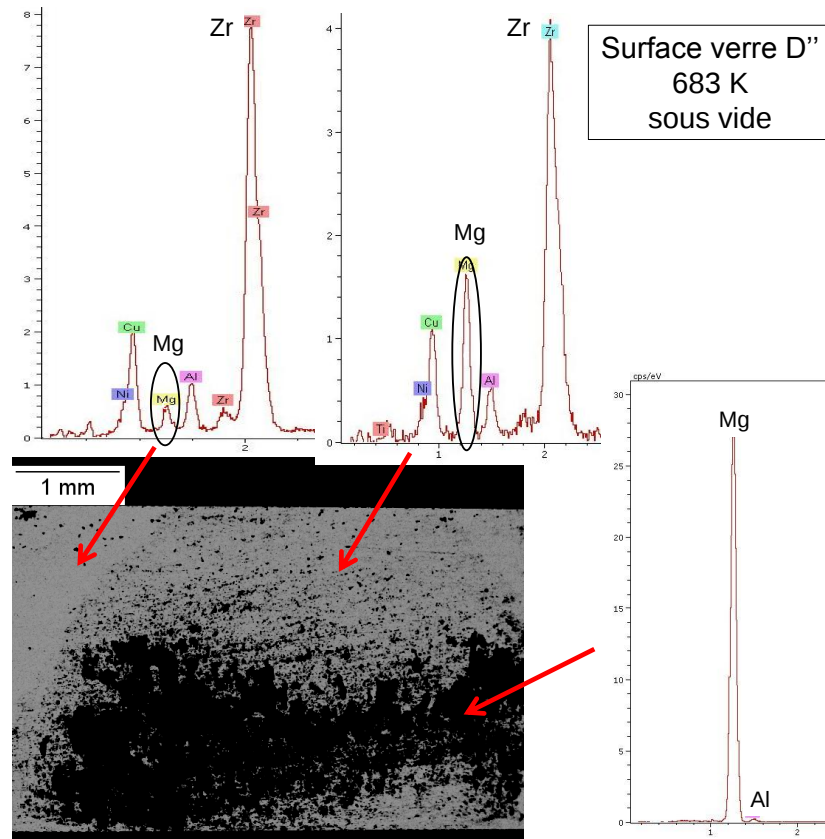


Figure IV.9 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de la surface du verre D'' après rupture de l'interface par bi-cisaillement du stratifié co-pressé sous vide à 683 K.

Elle met en évidence des zones de contrastes chimiques différents avec des zones en noir, d'autres en gris et également des zones "mixtes". L'analyse des zones en gris donne principalement les éléments composant le verre D'' (Zr,Cu,Al,Ni et Ti) mais on détecte aussi la présence d'un pic de magnésium. Le spectre réalisé sur une zone "mixte" donne toujours les éléments du verre D'' avec un pic plus important du magnésium. En revanche sur le spectre obtenu de l'analyse de la zone en noir on ne détecte plus les éléments du verre D'' mais uniquement du magnésium et de l'aluminium. Ces analyses révèlent donc la présence d'alliage de magnésium sur toute la surface du verre métallique mais probablement avec des épaisseurs qui varient. Sachant que la poire d'interaction du faisceau à 20 keV dans le magnésium est d'environ $4\ \mu m$, il est possible d'avoir une idée de l'épaisseur de l'alliage de magnésium adhérent à la surface du verre métallique. Par exemple, d'après le spectre d'analyse X réalisé sur une zone noire de la figure IV.9 qui ne présente pas de pic de l'élément Zr, on peut supposer que l'épaisseur d'AZ31 à cet endroit est au moins égale à $4\ \mu m$.

La surface de l'AZ31 observée en électrons rétrodiffusés montre quant à elle un contraste chimique homogène. Il semble donc qu'il n'y ait pas de verre D'' resté soudé à la surface de l'AZ31 après rupture de l'interface.

Une partie de l'alliage AZ31 est donc restée soudée au verre D" après rupture, cela signifie que la rupture s'est faite en grande partie dans l'alliage d'AZ31 et non pas au niveau de l'interface entre les deux matériaux. On peut alors tenter de comparer la valeur de contrainte en cisaillement à rupture mesurée en bi-cisaillement avec la contrainte de cisaillement de l'AZ31 seul. On a mesuré dans la partie II une limite d'élasticité de l'AZ31 en compression de 190 MPa en supposant qu'il n'y a pas de maclage (voir tableau II.12, page 76), ce qui donne une contrainte de cisaillement de 95 MPa. On trouve alors un rapport entre la contrainte de cisaillement d'interface mesurée et la contrainte en cisaillement du matériau seul de $\approx 0,8$. On a donc bien obtenu une bonne adhésion entre l'AZ31 et le verre D" dans le cas du co-pressage sous vide.

IV.3.3 Étude en température sous argon

Les résultats des essais de bi-cisaillement des échantillons co-pressés sous argon à différentes températures sont regroupés dans le tableau IV.8. Les valeurs à 683 K et 693 K sont issues d'un seul échantillon élaboré pour chaque température. À 703 K la contrainte à rupture en cisaillement a été calculée à partir de 4 essais d'échantillons différents (voir figure IV.7 et tableau IV.5). Ces essais à 703 K montrent une bonne reproductibilité.

Température (K)	$\tau_{interface}$ (MPa)
683	37
693	29
703	14 ± 3

Tableau IV.8 – Contraintes de cisaillement des interfaces mesurées d'après les essais de bi-cisaillement d'échantillons co-pressés à différentes températures et sous argon.

D'après les résultats du tableau IV.8 l'adhésion entre l'AZ31 et le verre D" semble meilleure aux températures de 683 K et 693 K qu'à 703 K. Les temps de soudage calculés dans le cas de l'alliage de magnésium dans la partie III (voir tableau III.11, page 115) peuvent expliquer ces différentes valeurs de contrainte en cisaillement des interfaces. Les valeurs de ces temps de soudage totaux, pour les trois températures de co-pressage étudiées ici, sont reprises dans le tableau IV.9.

$T_{co-pressage}$ (K)	683	693	703
t_{total} (s)	2750	2890	3570

Tableau IV.9 – Temps de soudage requis pour la fermeture des cavités à l'interface calculés pour différentes températures et pour un rayon des cavités initiales de $16 \mu m$.

On constate, à partir de ces valeurs de temps de soudage requis pour obtenir une fermeture totale des cavités à l'interface, qu'il n'est pas forcément bénéfique de monter en température

étant donné que le temps de soudage augmente de manière conséquente à 703 K. Ce résultat s'explique principalement par le fait que la vitesse de déformation de l'alliage de magnésium diminue lorsque la température de co-pressage augmente (voir section III.3.2.1, page 115).

De même que pour les précédents échantillons la surface de rupture de verre D'' après l'essai de bi-cisaillement a été analysée au MEB. La figure IV.10 présente l'observation de la surface du verre D'' en électrons rétrodiffusés ainsi que les spectres d'analyse par EDS obtenus en différents points de la surface.

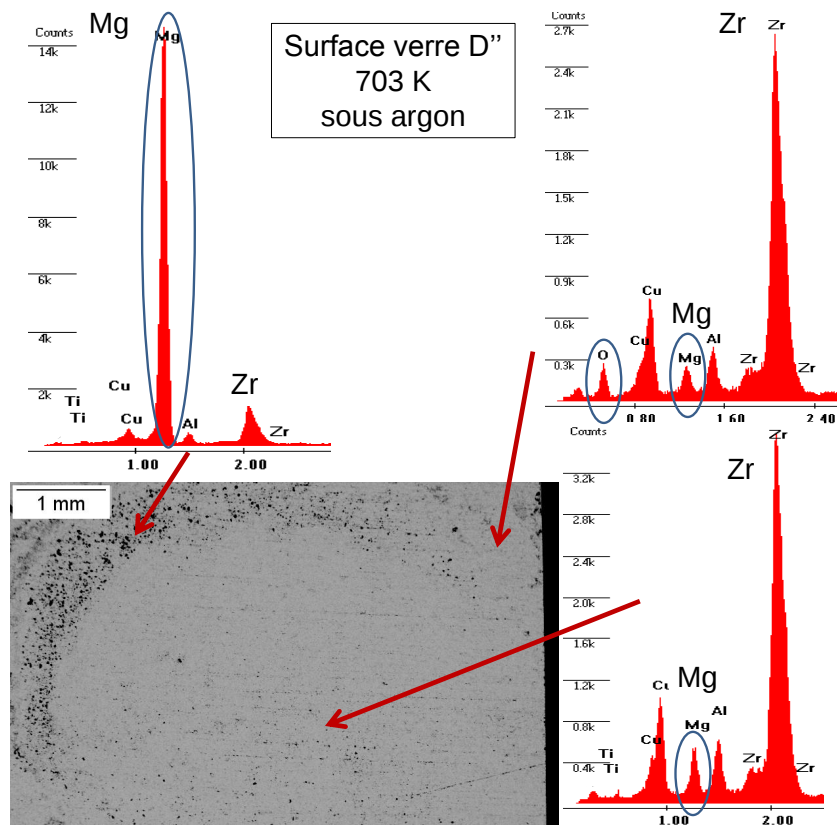


Figure IV.10 – Image MEB de la surface du verre D'' après rupture de l'interface par bi-cisaillement du stratifié co-pressé sous argon à 703 K.

Là encore l'analyse des zones apparaissant en noir révèle le présence de magnésium à la surface du verre D'' mais comme on peut le constater en proportion beaucoup moins importante comparé à la surface du verre D'' de l'échantillon co-pressé sous vide (figure IV.9). Les trois spectres de la figure IV.10 démontrent néanmoins la présence de magnésium sur toute la surface du verre D''. On détecte également la présence d'oxygène en périphérie de l'échantillon, qui n'est en revanche pas détectable par l'analyse EDS au centre de celui-ci.

L'observation au MEB de la surface de rupture du verre D'' de l'échantillon co-pressé à 683 K sous argon est donnée figure IV.11.

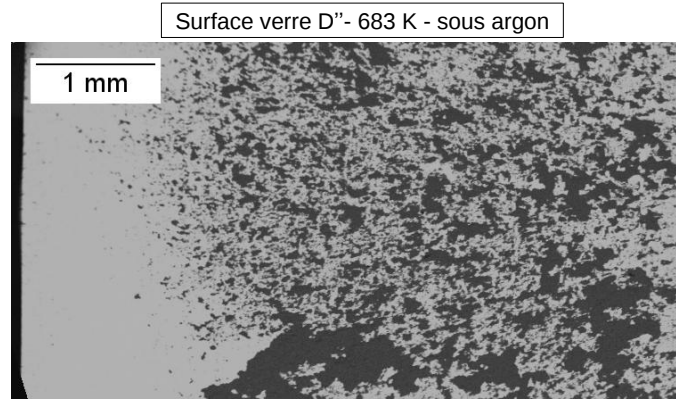


Figure IV.11 – Images en MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface du verre D'' après rupture de l'interface par bi-cisaillement du stratifié co-pressé sous argon à 683 K.

Il est clair que là aussi le cisaillement s'est fait dans l'AZ31 comme le montre la présence de l'alliage de magnésium resté soudé à la surface du verre métallique. D'après le contraste de la figure IV.11 l'épaisseur d'AZ31, présent à la surface de l'échantillon à 683 K, est plus importante que celle à 703 K (figure IV.10) ; ce qui va dans le sens d'une meilleure adhésion entre le verre D'' et l'AZ31 à 683 K qu'à 703 K.

IV.3.4 Discussion-Bilan des résultats

Le tableau IV.10 récapitule les contraintes en cisaillement de rupture des interfaces des échantillons élaborés à des températures et sous des atmosphères différentes.

$T_{co\text{-}pressage}$ (K)	$\tau_{interface}$ (MPa)		
	sous air	sous argon (0,5 L/min)	sous vide (10^{-3} mbar)
683	—	37	74 ± 14
693	—	29	—
703	40 ± 17	15 ± 4	—

Tableau IV.10 – Contraintes en cisaillement de rupture des interfaces déduites des essais de bi-cisaillement sur des échantillons co-pressés à différentes températures et sous différentes atmosphères.

Les essais sous vide donnent les meilleurs résultats en terme de qualité d'adhésion entre l'AZ31 et le verre D'' avec une contrainte à rupture en cisaillement élevée de l'ordre de 75 MPa. Cette valeur est comparable à la contrainte en cisaillement de l'AZ31 seul. L'observation des surfaces de rupture des matériaux a de plus montré que le cisaillement se faisait dans l'AZ31 comme l'atteste la présence de magnésium sur toute la surface du verre D''.

À 703 K, la résistance de l'interface est plus grande sous air que sous argon, ce qui peut *a priori* apparaître surprenant. Une hypothèse peut cependant être avancée pour expliquer un tel résultat. L'oxyde adhère bien au verre D'' sur lequel il se forme alors qu'il n'adhère pas à

la surface de l'AZ31 (figure IV.8), l'adhésion entre l'alliage AZ31 et le verre D'' ne se faisant qu'entre les fragments d'oxydes. On se retrouve par conséquent avec une "interface adhésive" en forme de "crêneaux". Lors de l'essai de bi-cisaillement, les fragments d'oxyde peuvent alors "bloquer" le cisaillement en ralentissant la propagation de la fissure. De manière simplifiée, deux situations peuvent être imaginées en fonction de l'épaisseur de l'oxyde formé, comme illustré sur la figure IV.12. Si l'épaisseur de l'oxyde formé est faible, on peut penser que la fissure pourra suivre assez aisément l'interface malgré son relief (cas 1 sur la figure IV.12.a). En revanche, si l'épaisseur d'oxyde formé est importante, la rupture pourra préférentiellement s'effectuer au sein de l'alliage de magnésium (cas 2 sur la figure IV.12.b) et on pourra alors parler d'un effet de type "couteau".

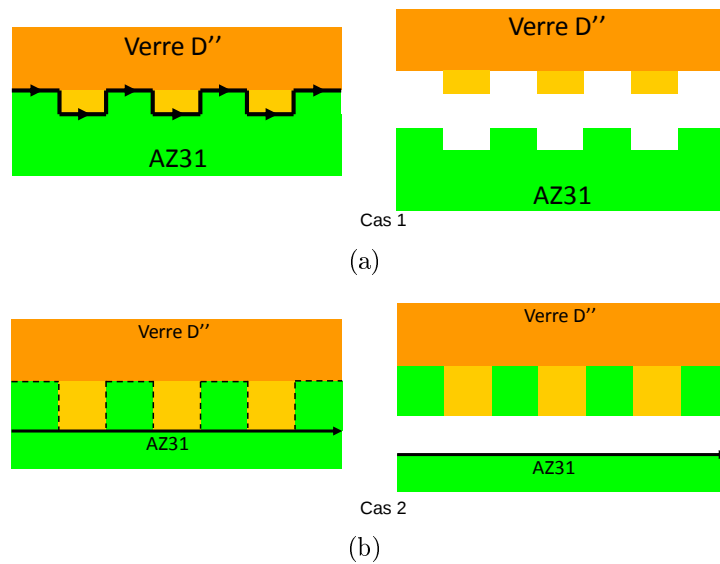


Figure IV.12 – Schéma des interfaces en "crêneaux" et scénarios possibles en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.

Même si ce mécanisme reste une hypothèse à vérifier, on peut établir une certaine analogie entre cette situation et celle analysée lors de la déformation superplastique d'un polycristal [Blandin and Dendievel, 2000]. En superplasticité, on sait que la déformation macroscopique est supposée résulter du glissement entre les grains. Localement, en fonction de la taille des grains, la déformation peut s'effectuer par glissement inter- ou intra-granulaire. Si l'on imagine une déformation macroscopique s'effectuant par cisaillement le long de bandes traversant le polycristal, comme schématisé sur la figure IV.13.a, le critère local de sélection entre glissement le long des joints de grains et déformation intragranulaire va être directement relié à la taille des grains considérés. Cette situation est représentée sur la figure IV.13.b.

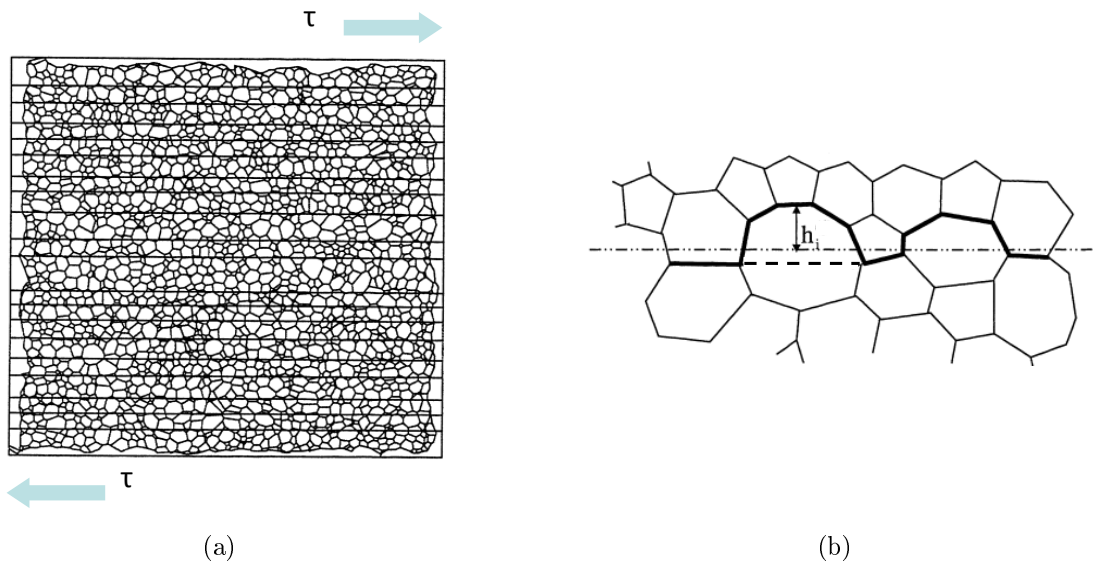


Figure IV.13 – Exemple d'un polycristal soumis à un cisaillement macroscopique où l'on suppose que la déformation s'effectue préférentiellement par cisaillement le long de bandes au sein de la microstructure (a). Détail d'une bande où en fonction des tailles de grains locales, le cisaillement peut s'effectuer le long des joints de grains (profil en "créniaux") ou au travers des grains (effet "couteau") (b). [Blandin and Dendievel, 2000]

D'un point de vue quantitatif, on montre que la contrainte de cisaillement permettant d'assurer une vitesse de cisaillement donnée dépend directement de la taille de grain ($\tau \propto h^2$) dans le cas d'une déformation intergranulaire alors qu'elle est indépendante de la taille de grains dans le cas de la déformation intragranulaire. Cela signifie donc qu'en deçà d'une taille de grains critique, le cisaillement va se faire essentiellement en suivant les joints de grains (profil en "créniaux", analogie avec le cas 1 de la figure IV.12.a) alors qu'au-delà de cette taille de grains critique, le cisaillement va se faire essentiellement de manière intragranulaire (effet "couteau", analogie avec le cas 2 de la figure IV.12.b).

IV.4 Bilan du chapitre IV sur l'étude sur la tenue mécanique des interfaces

- La tenue mécanique des interfaces AZ31/verreD" des stratifiés est qualitativement bonne après co-pressage. Si le verre métallique cristallise durant l'essai, cela entraîne en revanche sa rupture à l'issue du refroidissement.
- La différence de dilatation thermique entre l'alliage de magnésium et le verre métallique est à l'origine de contraintes résiduelles dans les différentes couches des stratifiés.
- Dans le cas d'un bi-couche (AZ31/verreD"), ces contraintes résiduelles se traduisent par une courbure de l'échantillon. Ces contraintes sont élevées, elles sollicitent l'interface et démontrent que l'alliage AZ31 a plastifié d'après le critère de Von Mises.
- Pour un tri-couche, on n'observe pas de courbure car celle-ci est annulée par l'état de contrainte symétrique. Les contraintes résiduelles sont néanmoins toujours présentes au sein des constituants.
- La tenue des interfaces des stratifiés, élaborés avec différents paramètres de co-pressage, a été testée grâce à des essais de bi-cisaillement. Ce type d'essai permet de déterminer la contrainte à rupture en cisaillement des interfaces testées. Ces valeurs mesurées ont permis de mettre en avant plusieurs résultats :
 - Comme attendu, la meilleure adhésion entre l'AZ31 et le verre D" est obtenue pour les stratifiés élaborés sous vide avec une contrainte en cisaillement élevée d'environ 70 MPa. Cette valeur est de l'ordre de la contrainte en cisaillement de l'AZ31 seul. La surface de rupture du verre D" montre effectivement que le cisaillement de l'interface se fait dans l'AZ31.
 - Sous argon, on constate qu'à plus basse température, l'adhésion entre les deux matériaux est favorisée, ce qui peut sans doute être relié à l'effet de la température sur les temps de soudage requis.
 - Les surfaces de rupture d'échantillons élaborés sous air ont mis en évidence que l'AZ31 n'adhère pas à la surface des oxydes du verre D". On obtient une interface d'adhésion en "créneaux" qui peut induire un effet "couteau" entraînant une contrainte de cisaillement à appliquer pour rompre l'interface plus importante avec l'épaisseur des créneaux d'oxyde.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ces travaux de thèse ont porté sur l'élaboration de stratifiés verre métallique/alliage léger par un procédé de co-pressage à chaud. L'intérêt d'élaborer de tels multi-matériaux est de tirer profit à terme de la résistance mécanique élevée du verre métallique en l'utilisant comme élément de renfort dans l'alliage léger, qui lui combine à la fois légèreté et ductilité. Le procédé de co-pressage à chaud permet une mise en forme aisée des deux matériaux en se plaçant dans des conditions adéquates. Le choix du verre métallique s'est porté sur un base-Zirconium de composition $Zr_{52,5}Cu_{27}Al_{10}Ni_8Ti_{2,5}$ (« verre D ») et pour l'alliage léger sur l'alliage de magnésium AZ31 (3Al-1Zn, %poids).

Dans une démarche d'élaboration de multi-matériaux, il est nécessaire de connaître les propriétés des matériaux utilisés mais aussi de pouvoir prévoir leurs évolutions structurales après mise en forme. Une partie a donc été consacrée à l'étude du comportement mécanique à froid et à chaud du verre D et de l'AZ31 dont les principaux résultats sont les suivants :

- Après une vérification systématique de l'état amorphe des échantillons de verre D élaborés, une étude calorimétrique a permis de déterminer les températures caractéristiques du verre D ainsi que l'étendue de sa Zone de Liquide Surfondu. Étant donné l'état hors équilibre thermodynamique des verres métalliques, c'est-à-dire leur tendance à cristalliser si les conditions le permettent, on comprend que le couple temps-température soit crucial.
- À partir de l'étude de la stabilité thermique du verre D, un diagramme Temps-Température Transformation a été établi permettant de se positionner dans des conditions pour lesquelles l'état amorphe du verre D peut être préservé à l'issue de l'essai.
- Une analyse en viscosité réalisée dans le domaine de déformation homogène du verre D a permis d'identifier les régimes de déformation Newtonien et non-Newtonien. La sensibilité à la température de la contrainte d'écoulement dans le cas du verre métallique a mis en exergue le contrôle de la température comme un paramètre clé dans sa mise en forme. Un très faible écart de température peut conduire à une variation significative du comportement du matériau et notamment à une forte augmentation de la contrainte d'écoulement.
- La plaque d'AZ31 utilisée pour nos essais a initialement des grains équiaxes avec une taille de $25\ \mu m$ et possède une texture fibre basale.
- À chaud une analyse en contrainte de cette plaque d'AZ31 a permis de mettre en évidence le mécanisme de déformation par mouvements des dislocations comme étant prédominant dans notre domaine d'étude.

À partir de la fenêtre d'élaboration possible déterminée pour le verre D, les paramètres de

co-pressage ont pu être choisis. Les stratifiés ont été élaborés pour des températures allant de 673 K à 713 K, les autres conditions ayant été prises identiques pour tous les échantillons : conditions de polissage, vitesse de déformation, temps de co-pressage et atmosphère. Le choix de fixer la vitesse de déformation et de faire varier la température de co-pressage a permis d'étudier l'influence du rapport des contraintes d'écoulement entre l'AZ31 et le verre D'' sur la capacité d'assemblage de ces deux matériaux.

L'architecture des stratifiés élaborés dans cette étude consiste à intercaler une couche de verre D'' entre deux couches d'AZ31. Les rhéologies distinctes de l'alliage de magnésium et du verre métallique entraînent des vitesses de déformation de chacun d'eux différentes au cours de l'essai. En l'occurrence dans notre étude, le verre métallique se déforme généralement moins vite que l'alliage de magnésium. Il est possible de calculer les déformations attendues pour chacun des matériaux à partir de leurs rhéologies.

La caractérisation structurale du verre D'' et de l'AZ31 après co-pressage n'a pas montré d'évolution particulière qui soit en désaccord avec le comportement attendu des matériaux compte tenu des conditions des essais. Dans le cas du soudage-diffusion, on peut déterminer les temps requis à la fermeture totale des cavités initialement présentes à l'interface du fait de la rugosité des matériaux. Ces calculs réalisés dans le cas de l'alliage de magnésium dans nos conditions de co-pressage ont montré que les temps de soudage requis pouvaient augmenter avec la température compte tenu du changement de la vitesse de déformation et des contraintes locales au sein des constituants.

Les interfaces AZ31/verre D'' après co-pressage ne présentent pas de porosité ni de fissure. En revanche une couche d'oxyde fragmentée est visible sur les bords des échantillons co-pressés à 703 K. Tout semble confirmer que l'oxydation se produit principalement à la surface du verre métallique pendant la chauffe et la stabilisation, puis que la couche d'oxyde se fragmente au cours de l'essai de co-pressage à proprement dit. L'alliage de magnésium peut alors "s'introduire" entre ces fragments et se lier avec le verre métallique. La surface totale de contact "intime" entre l'AZ31 et le verre D'' est directement liée à l'augmentation de la surface du verre D'', qui dépend de sa déformation. La taille des fragments d'oxyde a pu être corrélée à l'épaisseur initiale de l'oxyde. Une analyse de l'interface AZ31/verre D'' d'un stratifié élaboré sous vide à 673 K a révélé la possible diffusion de l'aluminium présent dans le verre D'' vers l'AZ31 sur une distance significative, cette longueur de diffusion mesurée étant par ailleurs en accord avec le calcul théorique de la diffusion de l'aluminium dans le magnésium.

Pour les conditions d'élaboration testées dans cette étude, la tenue mécanique des stratifiés AZ31/verre D'' est qualitativement bonne, comme le montre l'adhésion du verre D'' avec l'AZ31 après co-pressage. En revanche, si le verre métallique cristallise lors de l'essai de co-pressage,

celui-ci se rompt au refroidissement. Ceci confirme la fragilisation du verre métallique après élaboration et confirme la présence d'importantes contraintes internes d'origine thermique au sein du multicouche.

La tenue mécanique des interfaces a été testée par des essais de bi-cisaillement. Ce type d'essai permet la mesure de la force maximale nécessaire pour cisailer les interfaces. Les mesures donnent les résultats suivants :

- Une contrainte de cisaillement de l'ordre de 70 MPa a pu être mesurée dans le cas des stratifiés élaborés sous vide. Cette valeur élevée témoigne d'une bonne adhésion entre le verre D'' et l'AZ31 qui est également confirmée par la présence d'une couche d'AZ31 restée soudée sur toute la surface du verre D'' après rupture.
- Sous argon, les contraintes à rupture en cisaillement des interfaces augmentent lorsque la température de co-pressage diminue. Ces résultats semblent pouvoir s'expliquer principalement par le fait que le temps de soudage requis pour obtenir un contact optimal entre les matériaux à assembler augmente dans notre cas avec la température.
- La présence d'une couche d'oxyde à l'interface engendre une "interface d'adhésion" en "crêneau". Quand l'amplitude des "crêneaux" augmente, c'est-à-dire quand l'épaisseur d'oxyde augmente, on peut passer d'un mécanisme de rupture pour lequel la fissure suit l'interface entre les matériaux à une rupture qui cisaille le magnésium inséré entre les fragments d'oxydes (ce que l'on a appelé l'effet "couteau"). La transition d'un mécanisme à l'autre peut entraîner une augmentation de la contrainte de cisaillement à rupture de l'interface.

Cette étude a montré qu'il était possible de lier un alliage cristallin avec un alliage amorphe, la liaison pouvant se faire par des mécanismes de diffusion mais également par une accroche mécanique. Dans le premier cas, l'adhésion est très bonne et la diffusion semble se faire principalement du verre métallique vers l'alliage cristallin. Dans le deuxième cas, l'adhésion dépend fortement de la capacité d'inter-pénétration des alliages mais également dans notre cas des épaisseurs d'oxydes. L'effet des différences de coefficient de dilatation thermique des deux matériaux a également été mis en évidence.

Perspectives

À court terme

- La variation des autres paramètres de l'élaboration mériterait d'être étudiée. On pourrait par exemple, à contrainte équivalente, faire varier la vitesse de déformation, ce qui permettrait d'évaluer plus en détail l'effet du temps d'assemblage. La modification des conditions de préparation de surface des deux matériaux (rugosité) serait intéressante à étudier.
- Des co-extrudés verre métallique/alliage léger sous forme de plaque ont été réalisés au laboratoire. Il serait alors intéressant de comparer plus en détail les interfaces de ces co-extrudés avec celles des co-pressés. Les temps de maintien en température avant de débiter la co-déformation sont plus courts lors d'un essai de co-extrusion que pour un essai de co-pressage, on s'attend donc à avoir beaucoup moins d'oxydation du verre métallique pour un co-extrudé. De même les états de contrainte aux interfaces sont totalement différents. On pourrait également réaliser une analyse quantitative aux interfaces des co-extrudés pour mettre en évidence si certains des éléments du verre métallique ou de l'alliage léger diffusent à l'interface.
- Pour pouvoir s'affranchir au maximum de l'oxydation du verre métallique lors de la montée en température, il pourrait être intéressant de pouvoir augmenter la vitesse de chauffe.
- Le comportement mécanique à froid des stratifiés après élaboration pourrait également être intéressant à étudier.

À moyen terme

- **Changer le couple des matériaux**

Dans nos conditions d'essais de co-pressage du verre D'' avec l'AZ31 nous n'avons pas pu obtenir d'échantillon pour lequel le verre D'' se déforme plus que l'AZ31, tout en préservant son état amorphe à l'issue de l'élaboration. On pourrait donc s'intéresser à un couple de matériaux en recherchant par exemple un verre métallique qui dans ce même domaine de température aurait des valeurs de viscosités plus faibles que l'alliage de magnésium. À l'inverse on pourrait utiliser un autre alliage cristallin présentant des viscosités plus grandes que le verre D''.

• Optimisation de l'architecture

- Il pourrait être avantageux d'élaborer des stratifiés avec le verre métallique en surface, ce qui est facilement réalisable en co-pressage. On pourrait alors tester la possibilité de revêtir l'alliage léger par une couche de verre métallique.
- L'élaboration par co-pressage permet d'envisager de nombreuses possibilités de multi-matériaux en terme de nombre et d'épaisseur des couches, permettant ainsi de s'adapter en fonction de l'application visée (figure 1.a). Un essai préliminaire de co-pressage à chaud d'un stratifié composé de 11 couches d'alliage d'aluminium Al-5056 et de 10 couches de ruban de verre métallique D'' a ainsi été réalisé avec succès (figure 1.b).

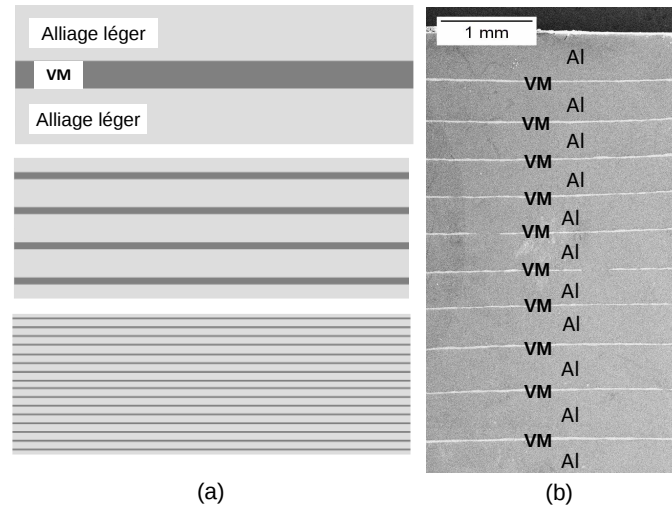


Figure 1 – Possibilités de multi-matériaux verre métallique/alliage léger élaborés par co-pressage (a). Observation MEB en coupe d'un multi-matériaux composé de 11 couches d'alliage d'aluminium Al-5056 et 10 couches de ruban de verre D'' après co-pressage à 698 K, une vitesse de déformation macroscopique de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et une déformation macroscopique de -0,5 (b).

• Combinaison assemblage-thermoformage

Compte tenu des capacités de déformation à chaud des constituants, il est possible d'envisager de combiner assemblage et thermoformage. La figure 2 illustre un exemple de dispositif composé d'une matrice dans laquelle on pourrait placer le multicouche et d'un poinçon qui viendrait mettre en forme à chaud l'échantillon.

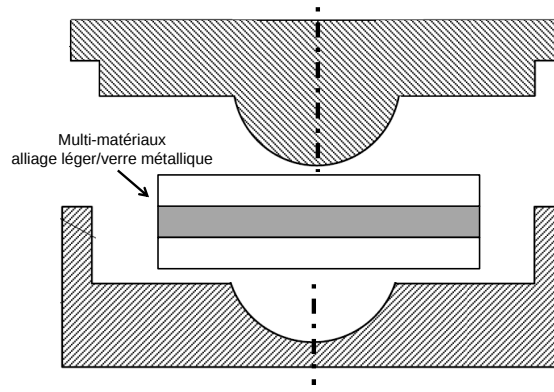


Figure 2 – Schéma en coupe d'un exemple de dispositif permettant de mettre en forme à chaud un multi-matériau alliage léger/verre métallique à l'aide d'un poinçon.

Une telle opération pourrait être envisagée à l'issue de l'assemblage mais la combinaison des deux opérations permettrait de réduire le temps de maintien, ce qui peut s'avérer important si l'on veut préserver la structure amorphe du verre métallique.

- **Matériaux à changement de rigidité**

Ainsi que cela a été mentionné, les propriétés mécaniques des stratifiés n'ont pas été testées dans cette étude. On pourrait envisager des essais de compression à froid sur les stratifiés verre métallique/alliage cristallin après élaboration par co-pressage. Du fait de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du verre métallique base-Zirconium et de l'alliage de magnésium, des contraintes résiduelles sont présentes au sein du stratifié à l'issue du refroidissement. Les couches d'alliage de magnésium se retrouvent alors en traction tandis que la couche de verre métallique au centre se retrouve elle en compression (figure 3.a). On peut imaginer que le comportement en compression à froid de ce stratifié sera le suivant : dans une première phase (numérotée 1 sur la figure 3.b) on continuerait de comprimer le verre métallique tandis que l'alliage de magnésium, qui est en traction, reviendrait à l'équilibre. La pente de la courbe contrainte-déformation donnerait alors une rigidité correspondante à celle du verre métallique moins celle de l'alliage de magnésium. Pour une déformation ε_t , on passerait dans une deuxième phase (numérotée 2 sur la figure 3.b), l'alliage de magnésium serait totalement revenu à l'équilibre, on comprimerait alors l'ensemble des deux matériaux ce qui conduirait à un changement de pente de la courbe contrainte-déformation car on aurait lors les rigidités des deux matériaux qui s'additionneraient.

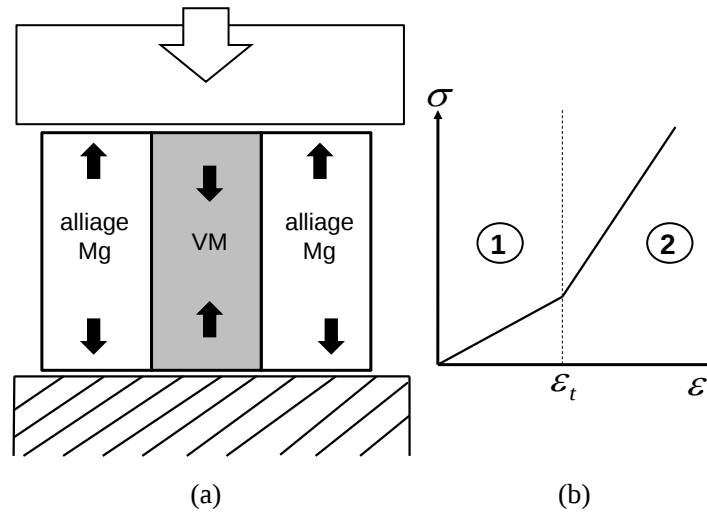


Figure 3 – Représentation schématique de la compression à froid d'un stratifié verre métallique/alliage de magnésium après co-pressage. À la suite de l'élaboration les couches d'alliage de magnésium se retrouvent en traction et la couche de verre métallique en compression du fait des contraintes résiduelles dans le matériau (a). Courbe supposée de contrainte-déformation lors de l'essai de compression de l'échantillon figure (a), avec ε_t la déformation de changement de rigidité (b).

Le comportement en compression des stratifiés paraît donc intéressant car on obtient ainsi un matériau à changement de rigidité. De plus, en modifiant les épaisseurs relatives des deux matériaux on serait en mesure de changer la déformation correspondante au changement de rigidité ε_t et ainsi de concevoir des matériaux à la carte.

Annexe A

Méthodes expérimentales

Nous allons passer en revue les différentes techniques employées dans ce travail, en présentant tout d'abord l'élaboration des verres métalliques. Puis seront exposés les différents outils ayant permis la caractérisation des matériaux employés avant et après élaboration. Pour finir, la procédure ainsi que le dispositif d'élaboration des échantillons par co-presseage à chaud seront décrits.

A.1 Élaboration des verres métalliques

Les échantillons de verres métalliques massifs utilisés pour ce travail de thèse ont été élaborés au CRETA à Grenoble grâce à l'aide de Jean-Louis Soubeyroux et de Georges Kapelski (SIMaP, GPM2). L'élaboration comporte trois étapes : préparation des métaux, élaboration d'un pré-alliage et injection du pré-alliage.

Préparation des métaux

Le verre métallique élaboré ici est une base-Zirconium de composition $Zr_{52,5}Cu_{27}Al_{10}Ni_8Ti_{2,5}$ (%at.). Les métaux de départ, purs à 99,99%at., sont découpés et pesés avec une erreur de 0,1% en masse. Il est indispensable d'éviter la présence d'oxyde et toute autre contamination durant la manipulation. La quantité de chacun des métaux est calculée de sorte à obtenir un pré-alliage de 20 ou 25 grammes selon les cas.

Obtention du pré-alliage

Le mélange des différents composants de l'alliage se fait en creuset froid par induction, le brassage magnétique assurant l'homogénéisation. L'enceinte est rincée trois fois dans un premier temps. Puis, plusieurs cycles de chauffe/refroidissement sont répétés jusqu'à obtenir une température de solidification constante qui est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique. Toutes les fusions sont réalisées sous atmosphère d'argon.

Injection du pré-alliage

Le pré-alliage ainsi obtenu est porté à fusion par induction puis est injecté, dans un moule en cuivre refroidi à l'eau, grâce à une légère surpression d'argon ($\approx 0,4$ bar) appliquée au-dessus du pré-alliage. La température de l'alliage n'est en revanche pas mesurée au cours de cette étape d'injection. Le paramètre le plus important dans l'élaboration est la pression d'injection c'est-à-dire la différence de pression entre le creuset qui contient le pré-alliage et le moule en

cuivre.

A.2 Outils de caractérisation

A.2.1 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X renseignent sur l'état structural du matériau. Les pics de Bragg obtenus sur les spectres, caractéristiques d'un ordre à longue distance, indiquent la présence d'une ou plusieurs phases cristallines. Dans le cas d'un amorphe, on n'obtient pas de pics de Bragg mais plutôt des bosses de diffraction qui sont liées à l'ordre à courte distance au sein du matériau.

Lorsque la dimension des échantillons est inférieure à la taille du faisceau, un support en silicium monocristallin a été utilisé qui n'apporte aucune contribution au signal enregistré.

Dans cette étude la diffraction des rayons X a permis de réaliser différentes mesures :

- la vérification de la structure amorphe des verres métalliques après élaboration
- l'identification des phases cristallines dans le cas d'échantillons d'alliage de magnésium et de verre métallique cristallisé (et de leurs oxydes)

Ces deux types de mesure ont été effectuées au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) grâce à Stéphane Coindeau (CMTC) sur un diffractomètre SIEMENS D5000 (modèle *X'PERT'*) avec un goniomètre $\theta - 2\theta$ et une anode en cuivre (longueur d'onde 0,154 nm).

- la caractérisation de la texture de la plaque d'AZ31 ; la texture décrit l'orientation en 3D de chaque grain du matériau, que l'on peut représenter par des figures de pôles (projection stéréographique). Les données issues des acquisitions ont ensuite été traitées grâce au logiciel Beartex avec l'aide d'Edgar Rauch (SIMaP, GPM2). Ce logiciel d'analyse des textures permet notamment la reconstruction des figures de pôle.

Ces dernières mesures de diffraction RX ont été réalisées au CMTC à partir d'un diffractomètre quatre cercles avec l'aide d'Hervé Roussel (CMTC).

A.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (*DSC : Differential Scanning Calorimetry*) repose sur la comparaison des flux de chaleur ou des températures entre une référence inerte (ici un porte échantillon vide) et un échantillon à caractériser qui subit des transformations de phase exo- ou endothermiques. Dans le cas des verres métalliques, des scans en température réalisés à une

vitesse de chauffe donnée, permettent de déterminer entre autres les températures de transition vitreuse (endothermique) et de cristallisation (exothermique). Des traitements en isotherme permettent quant à eux d'étudier les phénomènes de cristallisation.

Les échantillons utilisés de verre D" ont des masses comprises entre 30 et 50 mg dans le cas des scans et entre 100 et 150 mg dans le cas des isothermes. Ils sont polis au papier SiC P1200 et nettoyés à l'éthanol avant chaque essai. Avant chaque campagne d'essai, différents calibrage sont nécessaires : la ligne de base, la température de l'échantillon à partir de deux échantillons étalons (indium et zinc) et la calibration du four.

Ces expériences ont été menées pour la grande majorité sur un appareil Perkin Elmer *Diamond DSC* situé au laboratoire SIMaP. Plusieurs essais en isothermes ont dû être effectués sur un même type d'appareil au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon en raison de problèmes avec le refroidisseur de l'appareil à disposition au SIMaP.

A.2.3 Observations au microscope optique

Les observations des interfaces des stratifiés ainsi que la microstructure de l'alliage de magnésium ont été faites sur un microscope optique de modèle Olympus BX51 M.

A.2.3.1 Polissage

Tous les échantillons sont préalablement enrobés à chaud. Ils sont dans un premier temps polis avec des papiers abrasifs SiC de P400 à P1200 (polissage manuel). Les procédures de polissage des échantillons d'alliage de magnésium seul et des co-pressés alliage de magnésium/verre métallique sont ensuite différentes et réalisées sur une polisseuse automatique. Dans le cas de l'alliage de magnésium seules des solutions diamantées base huile sont ensuite utilisées : 6 μm , 1 μm et pour terminer 0,25 μm . Les solutions base huile sont indispensables afin d'éviter l'oxydation de la surface de l'alliage de magnésium (l'eau est à proscrire également lors du rinçage entre chaque étape). Le polissage des stratifiés AZ31/verre D" a été plus délicat à réaliser du fait de la grande différence de dureté entre ces deux matériaux. Cette différence de dureté entraîne d'une part énormément de rayures sur l'alliage de magnésium mais aussi une "marche" à l'interface du fait que l'alliage de magnésium se polisse plus vite. Plusieurs séquence de polissage ont été testées en variant la force, le temps de polissage et les solutions diamantées. Il en ressort que le meilleur compris soit d'utiliser une solution 6 μm puis 1 μm (base huile avec des tapis tissés), une force d'application faible (≈ 15 N), au moins 3 minutes de polissage par étape et en mettant peu de solution diamantée.

A.2.3.2 Microstructure de l'alliage de magnésium

La solution d'attaque utilisée pour révéler la microstructure de l'alliage est la suivante : 5 g d'acide picrique, 5 ml d'acide acétique, 100 ml d'éthanol et 10 ml d'eau. L'attaque est très rapide ; il faut immerger la surface analysée quelques secondes et toute suite après, bien rincer à l'éthanol. Une fois la microstructure révélée, les mesures des longueurs interceptées des grains ont été faites par la technique des lignes interceptées et corrigées par un facteur multiplicatif de 1,7.

A.2.4 Microscope Électronique à Balayage

Les observations ont été réalisées majoritairement avec un Microscope Électronique à Balayage LEO S440 équipé d'un analyseur X numérique à diode silicium-lithium (EDAX) (appareil géré par le CMTC en libre service). Trois sources d'analyse ont été étudiées, l'examen par électrons rétrodiffusés pour observer des contrastes de phases, par électrons secondaires pour voir les contrastes topographiques et par micro-analyse X pour identifier la composition chimique d'un échantillon.

Le MEB a été utilisé dans le cadre de ce travail afin de réaliser des observations des échantillons après compression à froid (notamment du verre D"), des interfaces des stratifiés et des surfaces de rupture (essais de bi-cisaillement). Les profils de diffusion ont également été réalisés au niveau des interfaces AZ31/verre D" des stratifiés.

A.2.5 Mesures de dureté

L'appareil de microdureté utilisé est de marque Matsuzawa modèle MMT-X7. Les mesures sont réalisées avec une charge de 300 g et un temps de maintien de 15 s dans le cas de l'alliage de magnésium et avec une charge de 500 g et un temps de maintien de 30 s dans le cas du verre métallique. Les échantillons sont polis au préalable jusqu'à 1 μm .

A.2.6 Essais de compression à froid

La machine d'essais utilisée est une DY35 avec une cellule de force de 20kN. Des mors de compression spécifiques ont été réalisés avec des pastilles de tungstène afin de résister aux contraintes à rupture très élevées des verres métalliques. Les éprouvettes de compression sont cylindriques et respectent un rapport hauteur sur diamètre de 1,5.

La rigidité de la machine est mesurée grâce à un échantillon témoin en alumine supposé élastique parfait. On réalise un essai "à blanc" avec l'éprouvette en alumine qui permet d'obtenir le déplacement supplémentaire causé par la rigidité de la machine en fonction de la force. En

soustrayant le déplacement de la machine au déplacement mesuré au cours d'un essai, on obtient le déplacement réel de l'échantillon testé. La déformation réelle est ensuite calculée grâce à la relation : $\varepsilon = \ln(1 - (\Delta L/L_0))$, avec ΔL le déplacement réel de l'échantillon calculé et L_0 la hauteur initiale de l'échantillon. La correction de la rigidité de la machine est effectuée après chaque essai et permet d'obtenir les courbes de contrainte-déformation réelles.

A.3 Élaboration par co-pressage

A.3.1 Dispositif de compression à chaud

A.3.1.1 Four de compression à chaud

Le co-pressage est réalisé sur la machine d'essai MTS 4M, les mors chauds ainsi que le four de compression à chaud ont été spécialement conçus pour satisfaire à l'exigence des verres métalliques quant à la précision de la température (figure A.1). Des essais ont permis de vérifier la température de l'échantillon pendant l'essai en insérant un thermocouple dans un échantillon témoin. Les résultats ont montré un écart de température inférieur au degré par rapport à la température de consigne.

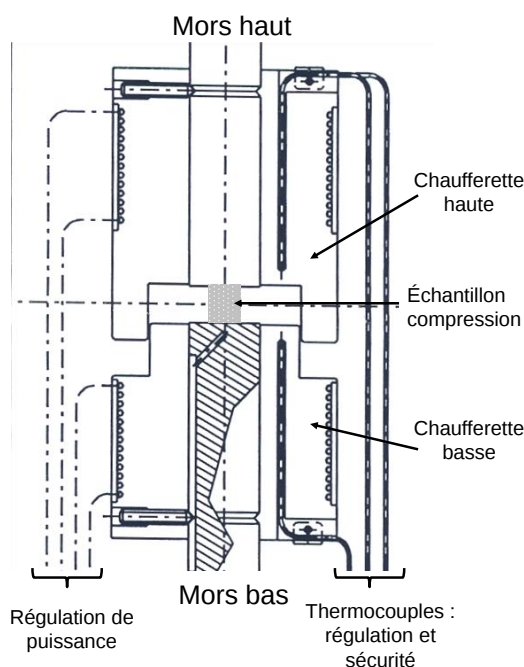


Figure A.1 – Schéma du dispositif de compression à chaud.

Les mors ont été modifiés pour cette étude par rapport au dispositif initial : une rainure a été usinée par électroérosion sur le mors de compression afin de pouvoir insérer un tuyau d'arrivée d'argon. Le tuyau est raccordé à un débitmètre qui permet d'ajuster le flux d'argon. Le four permet de comprimer des échantillons d'une hauteur maximum de 12 mm pour des températures allant de 373 K à 773 K. Le diamètre des échantillons réalisés ne peut pas excéder celui des mors qui est de 20 mm. Les cellules de force de 20kN et 2kN sont adaptables sur le dispositif suivant les essais. La machine est pilotée par un logiciel externe qui intègre la rigidité de la machine et corrige ainsi en temps réel la vitesse de déformation.

A.3.1.2 Géométrie et dimensions des échantillons

La géométrie adoptée pour la majorité des échantillons (figure A.2) consiste en un empilement de pastilles du verre D'' (sous forme de barreau) et de la plaque d'AZ31 (usinage d'un barreau cylindrique à partir de la plaque d'AZ31 au préalable).

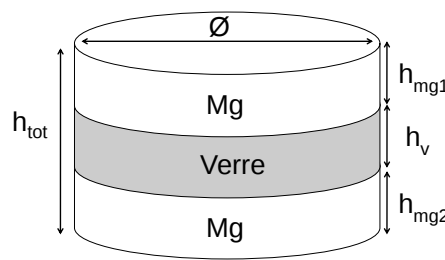


Figure A.2 – Géométrie et notations des dimensions caractéristiques des échantillons.

Dans le cadre des essais de bi-cisaillement, des empilements de carrés ont été utilisés. Cette géométrie est due à l'utilisation de la plaque de verre D'' qui permet de faire des échantillons plus larges (nécessaire pour ces essais). Des essais ont montré que l'effet de la géométrie semble limité sur le co-pressage.

Un récapitulatif des dimensions des échantillons élaborés est donné dans les tableaux A.1 et A.2. Les dimensions ont été choisies en conservant un rapport de 2/3 d'alliage de magnésium et 1/3 de verre métallique.

Matériaux	$\varnothing$ (mm)	h_{mg1} (mm)	h_v (mm)	h_{mg2} (mm)
Plaque AZ31 et Barreau D''	5	3	3	3

Tableau A.1 – Dimensions initiales des co-pressés sous forme de pastille.

Matériaux	L_1 (mm)	L_2 (mm)	h_{mg1} (mm)	h_v (mm)	h_{mg2} (mm)
Plaque AZ31 et Plaque D"	10	10	2	1,5	2

Tableau A.2 – Dimensions initiales des co-pressés sous forme de carré.

A.3.2 Procédé d'élaboration des co-pressés

La préparation des échantillons se fait de la façon suivante :

- Découpe de la plaque d'AZ31 et du barreau et/ou de la plaque de verre D" avec les mêmes dimensions.
- Polissage au papier P1200 de chacune des faces devant être assemblées.
- Les surfaces d'AZ31 en contact avec les mors sont graphitées (temps de pause de 15 min pour la polymérisation).
- Nettoyage à l'éthanol de toutes les surfaces non graphitées.

Le déroulement de l'essai de co-pressage est le suivant :

- On empile les différentes couches du stratifié en disposant l'ensemble sur le mors de compression du bas puis on descend le mors du haut jusqu'à environ 2 mm au dessus de l'échantillon.
- On ouvre le balayage d'argon dans l'enceinte avant de débiter la chauffe.
- On lance le programme de chauffe : 20 K/min jusqu'à 20 K en dessous de la température visée puis 10 K/min pour les vingt derniers degrés.
- Une fois la température désirée atteinte, on laisse la température se stabiliser pendant 120 secondes. La mise au contact des mors avec l'échantillon se fait quelques minutes avant de lancer l'essai de co-pressage.
- À la fin de l'essai de co-pressage, on retire l'échantillon du dispositif et on le laisse refroidir à l'air.

Annexe B

Résolution Numérique

On s'est intéressé au co-pressage à chaud d'un multi-couche composé de deux matériaux que nous indiquerons ici 1 et 2. L'objectif est de déterminer les déformations finales de chacun des matériaux à l'issue d'un essai de co-pressage effectué à une température et une vitesse de déformation macroscopique données $(T, \dot{\varepsilon})$. Pour cela, à partir de la loi décrivant le comportement à chaud du multi-couche on a établi au chapitre III une équation permettant de déterminer l'évolution de l'épaisseur d'une des couches au cours de l'essai. On redonne cette équation pour le cas où l'inconnue est l'épaisseur du matériau 1 ($h_1(t)$) :

$$F(\dot{h}_1(t), h_1(t), t) = \frac{\dot{h}_1(t)}{H(t)} + \left(1 - \frac{h_1(t)}{H(t)}\right) \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{m_2}} \left(\frac{\dot{h}_1(t)}{h_1(t)}\right)^{\left(\frac{m_1}{m_2}\right)} - \dot{\varepsilon} = 0 \quad (\text{B.1})$$

avec $H(t)$ l'épaisseur du multi-couche, $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation macroscopique imposée, (k_1, m_1) et (k_2, m_2) les paramètres des lois de comportement à chaud respectivement du matériau 1 et 2.

La démarche de résolution de la fonction F comporte les points suivants :

1. Il faut au préalable avoir déterminé l'évolution des paramètres (k, m) des lois de comportement à chaud de chacun des matériaux utilisés en fonction de la température et de la vitesse de déformation étudiées.

$$(k, m) = f(\dot{\varepsilon}, T)$$

Nous avons choisi d'interpoler linéairement ces valeurs dans le domaine $(\dot{\varepsilon}, T)$ étudié (méthode sous Matlab *interp2*).

2. On initialise les valeurs : $H(0), h_1(0)$ et estimation de $\dot{h}_1(0)$. Pour l'estimation de $\dot{h}_1(0)$ on peut prendre par exemple $\dot{h}_1(0) = \dot{\varepsilon} * h_1(0)$ (mais ne converge pas si l'ordre de grandeur estimé est trop éloigné du résultat).

3. On résout F au temps initial ($t=0$) afin de déterminer $\dot{h}_1(0)$ à partir de sa valeur estimée.
 $\tilde{F}(\dot{h}_1(0), h_1(0)) = 0$, équation non linéaire implicite (méthode sous Matlab *decic*)

4. On résout F quelque soit t , en réajustant les valeurs de k_1, m_1, k_2 et m_2 à chaque pas de temps.

$F(\dot{h}_1(t), h_1(t), t) = 0$ avec $m(\dot{h}_1, h_1), k(\dot{h}_1, h_1)$, équation différentielle non linéaire implicite (méthode sous Matlab solveur *ode15i*)

Annexe C

Mesure d'énergie d'adhésion par flexion 4 points

Nous présenterons tout d'abord le principe général ainsi que les calculs théoriques de la mesure de l'énergie interfaciale par flexion 4 points dans un bi-couche. Cette méthode ayant été initialement proposée par Charalambides et al. [Charalambides *et al.*, 1989]. Les résultats préliminaires obtenus à partir des essais réalisés sur des bi-couches verre D''/AZ31 seront exposés par la suite.

C.1 Principe du délaminage par flexion 4 points

La configuration du test de délaminage par flexion 4 points d'un bi-couche composé de deux matériaux distincts est donnée figure C.1. La « couche 2 », reposant sur les appuis extérieurs, est entaillée en vue d'initier une fissure à l'interface au cours du chargement ($\vec{F}$) appliqué via les deux points d'appuis intérieurs. La couche 1 reste donc en charge à mesure que la fissure avance tandis que la couche 2 se relâche. La résistance à rupture de l'interface correspond ici à l'énergie minimale à apporter pour permettre la propagation de cette fissure à l'interface.

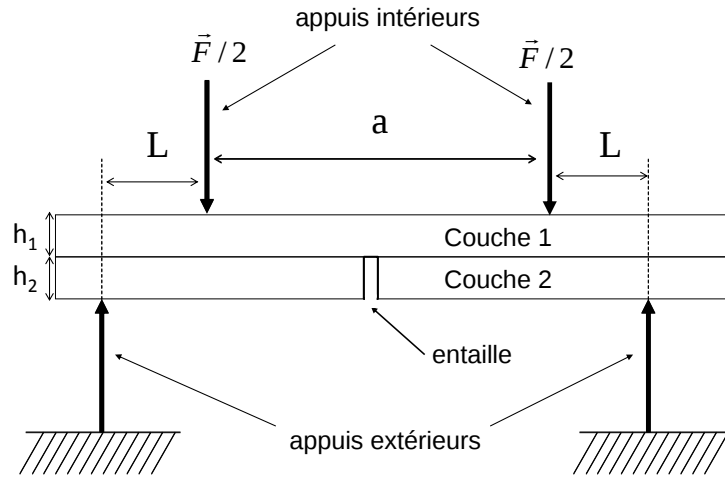


Figure C.1 – Configuration d'un essai de mesure d'énergie d'adhésion par flexion 4 points sur un bi-couche.

L'intérêt principal de la flexion 4 points est qu'elle permet l'avancement de la fissure (δa) à un taux de restitution d'énergie constant (G_s), autrement dit indépendant de la longueur de fissure ($\delta G_s / \delta a = 0$). Pour cela les conditions suivantes doivent être respectées [Charalambides *et al.*, 1989] :

- la longueur de fissure doit être suffisante, c'est-à-dire supérieure aux dimensions des épaisseurs des couches ($a > h_1$ et h_2).

- la fissure doit rester confinée entre les appuis intérieurs.

C.1.1 Calcul du taux de restitution d'énergie

En abordant le problème en terme de taux de restitution d'énergie, une expression analytique de G_s peut facilement être obtenue par de simples considérations énergétiques. Plusieurs hypothèses sont faites afin d'établir l'expression de G_s :

- on suppose un comportement élastique des matériaux
- les contraintes internes présentes initialement dans les matériaux ne sont pas prises en compte dans le calcul
- on suppose que le régime de propagation est stationnaire ($\delta G_s / \delta a = 0$)

En flexion 4 points, le moment fléchissant est indépendant de la position entre les appuis supérieurs (équation C.1). De plus la décohésion de l'interface a lieu à force constante et donc à moment constant [Dauskardt *et al.*, 1998].

$$M = \frac{FL}{2} \quad (\text{C.1})$$

Au cours de la propagation de la fissure, le champ de contraintes en tête de fissure est simplement translaté. Le changement d'énergie élastique accumulé dans le système (c'est-à-dire le taux de restitution d'énergie) peut être évalué en faisant la différence entre l'énergie élastique d'une section loin en arrière et loin en avant du front de fissure (en restant entre les appuis intérieurs où le moment est constant) [Suo and Hutchinson, 1990]. L'énergie élastique en avant de la fissure est donc emmagasinée dans le bi-couche (couche 1 + couche 2) alors qu'en arrière de fissure elle s'accumule uniquement dans la couche 1. L'hypothèse de Bernoulli¹⁰ permet d'aboutir à une expression de l'énergie élastique emmagasinée dans le bi-couche par unité de longueur (équation C.2).

$$U = \frac{M^2}{2\bar{E}I} \quad (\text{C.2})$$

avec M le moment de flexion du bi-couche (N.m), I le moment d'inertie (m^3) et $\bar{E} = \frac{E}{1-\nu^2}$.

Les expressions de l'énergie en arrière de fissure ($U_{\text{arrière}}$) et en avant de fissure (U_{avant}) sont donc les suivantes :

$$U_{\text{arrière}} = \frac{M^2}{2\bar{E}_1 I_1} \quad (\text{C.3})$$

10. Une section plane avant la déformation reste plane après la déformation et donc la déformation varie linéairement avec l'épaisseur.

$$U_{\text{avant}} = \frac{M^2}{2 \langle \overline{EI} \rangle} \quad (\text{C.4})$$

avec $I_1 = b \frac{h_1^3}{12}$ et $\langle \overline{EI} \rangle = b \left[\frac{\overline{E_1} h_1^3}{12} + \frac{\overline{E_2} h_2^3}{12} + \frac{\overline{E_1 E_2} h_1 h_2 (h_1 + h_2)^2}{4(\overline{E_1} h_1 + \overline{E_2} h_2)} \right]$, b étant la largeur du bi-couche.

G_s est l'énergie élastique disponible pour l'accroissement d'une unité de surface de fissure, elle correspond donc à la différence entre l'énergie accumulée en arrière et en avant du front de fissure :

$$G_s = \frac{1}{b} (U_{\text{arrière}} - U_{\text{avant}}) = \frac{F^2 L^2}{8b} \left(\frac{1}{\overline{E_1} I_1} - \frac{1}{\langle \overline{EI} \rangle} \right) \quad (\text{C.5})$$

C.1.2 Préparation des échantillons

Plusieurs effets indésirables sont à éviter et vont conditionner le choix de la géométrie des éprouvettes (notamment les épaisseurs de couches) ainsi que le choix du matériau à entailler :

- l'entrée en plasticité de la couche 1, auquel cas notre analyse reposant sur le comportement linéaire élastique des deux matériaux ne serait plus valide.
- la rupture transverse de la couche 1 avant qu'il n'y ait initiation de la fissure à l'interface.
- l'entrée en contact des bords de la couche 1 et de la machine si le déplacement vertical est trop grand.

Afin d'éviter l'entrée en plasticité de la couche 1, il est possible de dimensionner de manière adéquate l'éprouvette. Dans un premier temps, on calcule la charge théorique appliquée à l'éprouvette au cours de l'essai. D'après l'équation C.5, la force de délaminage théorique s'exprime en fonction de la géométrie de l'éprouvette, des caractéristiques des matériaux et du taux critique de restitution d'énergie : $F = f(L, b, h_1, h_2, \overline{E_1}, \overline{E_2}, G_s)$. En arrière de la fissure, la couche 1 (non entaillée) reste en charge lors de la propagation de la fissure, contrairement à la couche 2 qui se délamine. La contrainte dans cette couche s'exprime donc de la façon suivante :

$$\sigma_1 = \frac{M h_1}{2 I_1} \quad (\text{C.6})$$

La charge s'appliquant sur la couche 1 en arrière de fissure vaut alors :

$$F_1 = \frac{b h_1^2 \sigma_1}{3L} \quad (\text{C.7})$$

Pour éviter l'entrée en plasticité de la couche 1 il faut donc respecter :

$$F_1 = \frac{bh_1^2\sigma_1}{3L} < F_{el} = \frac{bh_1^2\sigma_{el}}{3L} \quad (C.8)$$

avec σ_{el} la limite d'élasticité du matériau de la couche 1.

La force F nécessaire à la propagation de la fissure et la force limite d'entrée en plasticité de la couche non entaillée initialement F_{el} , dépendent des matériaux utilisés pour chacune des couches. Nous avons choisi dans la cas de nos matériaux d'entailler la couche d'alliage de magnésium car sa limite d'élasticité est bien inférieure à celle du verre métallique et peut donc moins emmagasiner d'énergie avant d'entrer en plasticité.

L'entaille a été réalisée avec une scie à fil et nous avons choisi de dépasser l'interface AZ31/verre D'' afin de faciliter l'initiation de la fissure à l'interface. On obtient une entaille de 0,3 mm d'épaisseur correspondant à l'épaisseur du fil (figure C.2).

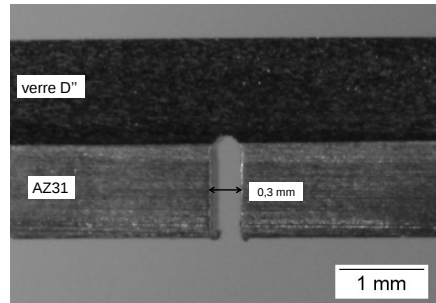


Figure C.2 – Entaille à la scie à fil dans la couche d'AZ31 avant délaminage de l'interface.

Compte tenu de la dimension des mors de la machine de compression à chaud, la longueur maximale d'échantillon que l'on peut obtenir est de 20 mm. Cette longueur a conduit au choix des distances entre les points d'appuis, indiqués sur le schéma de la figure C.1, suivantes : $a=8$ mm, $L=4$ mm. Après élaboration les échantillons 2 mm de chaque bord ont été découpés à la scie à fil dans la largeur de l'éprouvette. Les dimensions finales des trois bi-couches co-pressés testés en flexion 4 points sont données dans le tableau C.1 .

$h_{verreD''}$ (mm)	h_{AZ31} (mm)	b (mm)	longueur (mm)
1,2	1,2	2,8	20

Tableau C.1 – Dimensions des éprouvettes testées en délaminage par flexion 4 points : épaisseur de la couche de verre D'' ($h_{verreD''}$), épaisseur de la couche d'AZ31 (h_{AZ31}), largeur (b) et longueur de l'éprouvette.

Ces trois échantillons ont été élaborés dans les mêmes conditions de co-pressage, à 703 K, une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, un temps de co-pressage de 2000 secondes et sous atmosphère d'argon.

C.1.3 Contraintes internes

Les contraintes internes présentes au sein des stratifiés à l'issue du refroidissement après co-pressage ont été abordées à la partie IV. Dans le cas d'un bi-couche, l'accommodation de ces contraintes internes entraîne une courbure de celui-ci (figure C.3.a) que l'on a pu calculé géométriquement et analytiquement. Les trois bi-couches élaborés ici en vue des essais de flexion 4 points ont des épaisseurs plus importantes que l'échantillon présenté figure C.3.a et étudié à la partie IV. On constate que l'augmentation des épaisseurs du bi-couche réduit la courbure finale des échantillons même si l'ordre de grandeur des contraintes internes reste le même.

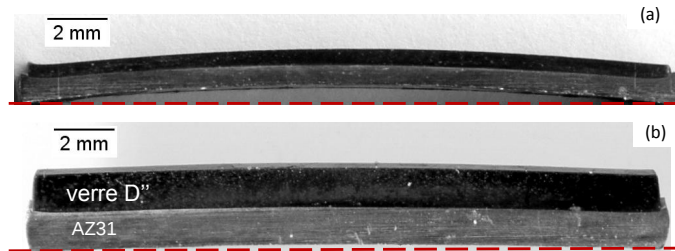


Figure C.3 – Aspect des bi-couches verre D''/AZ31 après élaboration par co-pressage à 703 K, une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ et -0,5 de déformation macroscopique (sous argon).

Le calcul de ces contraintes internes a montré que l'alliage de magnésium plastifiait au cours du refroidissement après co-pressage, ce qui implique que l'hypothèse d'un comportement élastique des matériaux n'est plus valide. Les valeurs de taux critique de restitution d'énergie pouvant être calculées par l'équation C.5 ne sont donc pas interprétables telles quelles.

De manière générale, la présence de contraintes internes augmente l'énergie disponible pour faire propager la fissure. L'énergie restituée et mesurée est donc plus faible, ce qui signifie que la valeur de G_s est sous-estimée [Klingbeil and Beuth, 1997].

C.2 Résultats des essais de délaminage

L'essai de délaminage consiste à mesurer la force appliquée sur l'éprouvette, via les appuis intérieurs dans notre cas, au cours du déplacement de la machine (la vitesse de déplacement de la machine est de 0,002 mm/s dans le cas de nos essais). Un dispositif a également été mis en place afin de prendre des photos au cours de l'essai à une fréquence modifiable.

La figure C.4 donne une représentation schématique d'une courbe force-déplacement lors d'un essai de délaminage par flexion 4 points. Ici l'entaille n'a pas été prolongée jusqu'à l'interface étudiée.

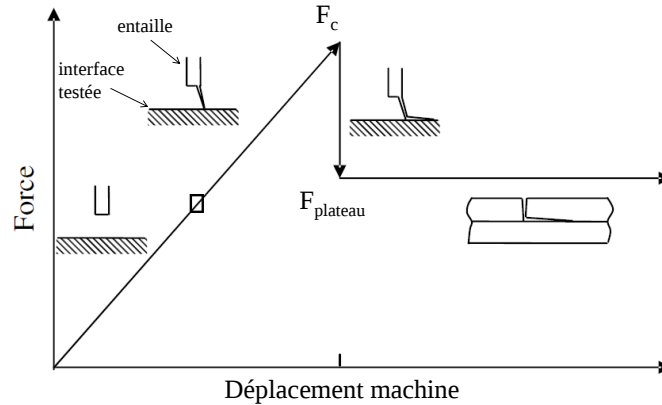


Figure C.4 – Représentation schématique d'une courbe force-déplacement lors d'un essai de délaminage par flexion 4 points d'une interface entre deux matériaux assemblés [Huang et al., 2005].

Au début de l'essai, la force augmente linéairement avec le déplacement et au cours de cette augmentation, une pré-fissure apparaît au niveau de l'entaille pour se propager jusqu'à l'interface testée. Lorsque la force atteint une certaine valeur critique F_c , cette pré-fissure amorce une fissure à l'interface. La fissure se propage alors sur une certaine distance à l'interface puis s'arrête ; ce qui se traduit par une chute brutale de la force sur la courbe. Le déplacement de la machine se poursuivant, la force atteint un plateau qui correspond à la propagation de la fissure en régime stationnaire. Ce cas théorique est cependant rarement observé expérimentalement.

Dans le cas de nos essais, la couche d'AZ31 des échantillons a été entaillée de façon à dépasser légèrement l'interface (figure C.2) ; on n'a donc pas de pré-fissure. Un exemple de courbe force-déplacement est présenté figure C.5.a ainsi que deux photos prises au début et à la fin de l'essai (figure C.5.b).

On a bien la force qui augmente linéairement avec le déplacement de la machine au début de l'essai pour atteindre une force critique correspondante à l'amorçage de la fissure d'un côté de l'entaille (noté "côté 1" sur la figure C.5). La fissure se propage donc brutalement d'un seul côté de l'entaille sur une certaine longueur puis s'arrête. La force réaugmente alors jusqu'à une deuxième force critique correspondant à l'amorçage de la fissure de l'autre côté de l'entaille (noté "côté 2" sur la figure C.5). L'augmentation de la force observée en fin d'essai est quant à elle sans doute due au fait que la fissure sort des appuis intérieurs du côté 1 ; au-delà des appuis intérieurs le moment n'est plus constant. L'absence de plateau est également observée dans l'étude de Klingbeil et al., qui obtiennent la même allure de courbe composée d'une succession d'augmentations et de chutes brutales de la force au cours du déplacement [Klingbeil and Beuth, 1997].

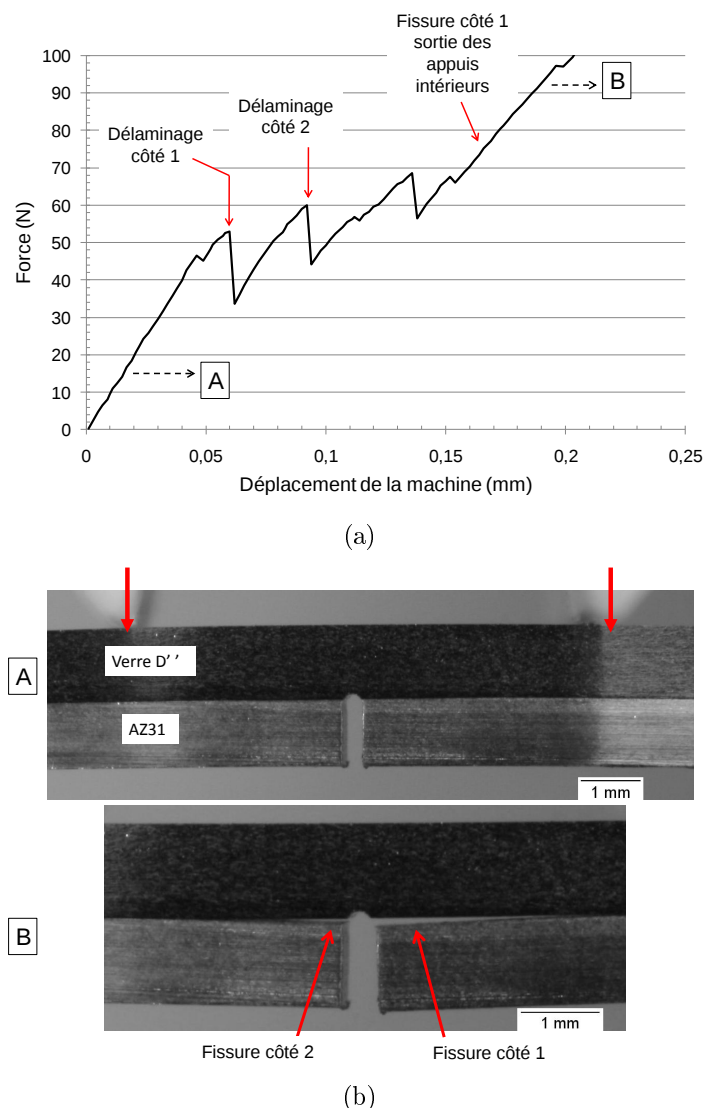


Figure C.5 – Courbe de la force en fonction du déplacement de la machine, d'un des essais de délaminage par flexion 4 points réalisé sur un bi-couche AZ31/verre D'' co-pressé dans les conditions suivantes : 703 K, vitesse de déformation macroscopique constante de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ et -0,5 de déformation macroscopique (sous argon) (a). Photos de l'échantillon avant l'essai de délaminage (photo A) et après délaminage des interfaces (photo B) (b).

Les auteurs interprètent cela comme étant révélateur d'une hétérogénéité de la ténacité de l'interface. Cette explication est plausible dans notre cas, étant donné la présence d'une couche d'oxyde fractionnée à l'interface de nos échantillons qui implique une hétérogénéité de qualité d'adhésion entre l'AZ31 et le verre D'' le long de l'interface.

En prenant la valeur de la force critique de l'amorçage de la première fissure, mesurée sur les courbes des trois essais réalisés, on obtient d'après l'équation C.5 une valeur moyenne de G_s de $32 \pm 6 \text{ J.m}^{-2}$. On rappelle tout d'abord que cette valeur est borne inférieure de l'énergie d'adhésion du fait du relâchement des contraintes internes. Ceci étant dit, il peut être intéressant de rapprocher cette valeur à des valeurs mesurées pour d'autres bi-couche dans la littérature.

Ainsi, Klingbeil et al. ont obtenu une valeur de G_s de $\approx 52 \text{ J.m}^{-2}$ dans le cas d'un bi-couche composé d'une couche de Ni-Al déposé sur un substrat en acier [Klingbeil and Beuth, 1997] et Charalambides et al. ont mesuré des valeurs de G_s de $\approx 12 \text{ J.m}^{-2}$ dans le cas d'un bi-couche Al/PMMA [Charalambides *et al.*, 1989]. Les résultats confortent l'idée d'une interface de qualité satisfaisante dans le cas des multi-matériaux verre métallique/alliage de magnésium.

La mise en place de ce dispositif de flexion 4 points nous a permis de dégager une procédure expérimentale dans le cas d'un essai de délaminage d'un bi-couche ainsi que les calculs permettant d'aboutir au taux de restitution d'énergie. Les résultats préliminaires obtenus dans le cas de stratifiés AZ31/verre D'' élaborés dans des conditions données n'ont pas été concluant en terme d'interprétation de la valeur de taux critique de restitution d'énergie mesurée. En revanche, on pourrait utiliser ces données dans le cas d'une étude comparative avec des bi-couche AZ31/verre D'' élaborés dans d'autres conditions d'essais.

Bibliographie

- [Agnew and Duygulu, 2005] S.R. Agnew and O. Duygulu. Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B. *International Journal of Plasticity*, 21 :1161–1193, 2005.
- [Agnew *et al.*, 2001] S. R. Agnew, M. H. Yoo, and C. N. Tomé. Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y. *Acta Materialia*, 49 :4277 – 4289, 2001.
- [Argon, 1979] A.S. Argon. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 27 :47–58, 1979.
- [Avedesian and Baker, 1999] M.M. Avedesian and H. Baker. *Magnesium and magnesium alloys*. ASM Specialty Handbook, 1999.
- [Bailey *et al.*, 2006] N.P. Bailey, J. Schiøtz, and K. W. Jacobsen. Atomistic simulation study of the shear-band deformation mechanism in Mg-Cu metallic glasses. *Physical Review B*, 73 :064108, 2006.
- [Baricco *et al.*, 2001] M. Baricco, S. Spriano, I. Chang, M.I. Petrzlik, and L. Battezzati. "Big cube" phase formation in Zr-based metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 304-306 :305–310, 2001.
- [Barnett *et al.*, 2004] M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer, and D. Atwell. Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg-3Al-1Zn. *Acta Materialia*, 52 :5093–5103, 2004.
- [Basu *et al.*, 2003] J. Basu, N. Nagendra, Y. Li, and U. Ramamurty. Microstructure and mechanical properties of a partially crystallized La-based bulk metallic glass. *Philosophical Magazine*, 83 :1747–1760, 2003.
- [Beere and Speight, 1975] W. Beere and M. V. Speight. Creep cavitation by vacancy diffusion in plastically deforming solid. *Metal Science*, 12 :172–176, 1975.
- [Bell and Cahn, 1957] R.L. Bell and R.W. Cahn. The dynamics of twinning and the interrelation of slip and twinning in zinc crystals. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and physical Sciences*, 239(1219) :494–&, 1957.
- [Bernal and Mason, 1960] J.D. Bernal and J. Mason. Co-ordination of randomly packed spheres. *Nature*, 188 :910–911, 1960.
- [Blandin and Dendievel, 2000] J-J. Blandin and R. Dendievel. A mesoscale model to predict the effect of microstructural heterogeneities on superplastic deformation. *Acta Materialia*, 48 :1541 – 1549, 2000.

- [Blétry *et al.*, 2004] M. Blétry, P. Guyot, Y. Bréchet, J. J. Blandin, and J. L. Soubeyrou. Homogeneous deformation of ZrTiAlCuNi bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 12 :1051 – 1055, 2004.
- [Blétry, 2004] M. Blétry. *Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques massifs base Zirconium*. PhD thesis, Grenoble INP, 2004.
- [Boissière, 2008] R. Boissière. *Effet de la température sur les capacités de mise en forme d'alliages de magnésium corroyés*. PhD thesis, Grenoble INP, 2008.
- [Busch *et al.*, 1998] R. Busch, E. Bakke, and W. L. Johnson. Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass forming alloy. *Acta Materialia*, 46 :4725–4732, 1998.
- [Carreño *et al.*, 2003] F. Carreño, J. Chao, M. Pozuelo, and O. A. Ruano. Microstructure and fracture properties of an ultrahigh carbon steel-mild steel laminated composite. *Scripta Materialia*, 48 :1135 – 1140, 2003.
- [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2008a] C.M. Cepeda-Jiménez, M. Pozuelo, J.M. García-Infanta, O.A. Ruano, and F. Carreño. Influence of the alumina thickness at the interfaces on the fracture mechanisms of aluminium multilayer composites. *Materials Science and Engineering A*, 496 :133 – 142, 2008.
- [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2008b] C.M. Cepeda-Jiménez, M. Pozuelo, O.A. Ruano, and F. Carreño. Influence of the thermomechanical processing on the fracture mechanisms of high strength aluminium/pure aluminium multilayer laminate materials. *Materials Science and Engineering A*, 490 :319 – 327, 2008.
- [Cepeda-Jiménez *et al.*, 2010] C.M. Cepeda-Jiménez, P. Hidalgo, M. Pozuelo, O.A. Ruano, and F. Carreño. Effect of thermal treatment on the interfacial shear toughness of an aluminium composite laminate. *Materials Science and Engineering A*, 527 :2579 – 2587, 2010.
- [Charalambides *et al.*, 1989] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, and R.M. McMeeking. A test specimen for determining the fracture resistance of bimaterial interfaces. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the ASME*, 56 :77–82, 1989.
- [Charleux, 2006] L. Charleux. *Micromécanique de l'essai d'indentation : Expériences et simulations*. PhD thesis, Grenoble INP, 2006.
- [Chen and Argon, 1981] I.W. Chen and A.S. Argon. Diffusive growth of grain-boundary cavities. *Acta Metallurgica*, 29 :1759–1768, 1981.
- [Chen, 1974] H.S. Chen. Thermodynamic considerations on formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22 :1505–1511, 1974.
- [Cheng *et al.*, 2008] Y.Q. Cheng, H.W. Sheng, and E. Ma. Relationship between structure, dynamics, and mechanical properties in metallic glass-forming alloys. *Physical Review B*, 78(1) :014207, 2008.
- [Cognard *et al.*, 2005] J.Y. Cognard, P. Davies, B. Gineste, and L. Sohier. Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Composites Science and Technology*, 65 :359–368, 2005.

-
- [Commin *et al.*, 2009] L. Commin, M. Dumont, J.-E. Masse, and L. Barrallier. Friction stir welding of AZ31 magnesium alloy rolled sheets : Influence of processing parameters. *Acta Materialia*, 57 :326 – 334, 2009.
- [Czerwinski, 2002] F. Czerwinski. The oxidation behaviour of an AZ91 D magnesium alloy at high temperatures. *Acta Materialia*, 50 :2639–2654, 2002.
- [Dalla Torre *et al.*, 2008] F.H Dalla Torre, A. Dubach, J. Schällibaum, and J.F Löffler. Shear striations and deformation kinetics in highly deformed Zr-based bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 56 :4635 – 4646, 2008.
- [Dauskardt *et al.*, 1998] R. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, and N. Krishna. Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures. *Engineering Fracture Mechanics*, 61 :141–162, 1998.
- [de Hey *et al.*, 1998] P. de Hey, J. Sietsma, and A. van den Beukel. Structural disordering in amorphous $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ induced by high temperature deformation. *Acta Materialia*, 46 :5873–5882, 1998.
- [del Valle and Ruano, 2008] J.A. del Valle and O.A. Ruano. Influence of texture on dynamic recrystallization and deformation mechanisms in rolled or ECAPed AZ31 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 487 :473 – 480, 2008.
- [del Valle *et al.*, 2005] J.A. del Valle, M. Perez-Prado, and O. Ruano. Deformation mechanisms responsible for the high ductility in a Mg AZ31 alloy analyzed by electron backscattered diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 :1427–1438, 2005.
- [Dhawan *et al.*, 2001] A. Dhawan, K. Raetzke, F. Faupel, and S. Sharma. Study of oxidation behaviour of Zr-based bulk amorphous alloy $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ by thermogravimetric analyser. *Bulletin of Materials Science*, 24 :281–283, 2001.
- [Engmann *et al.*, 2005] J. Engmann, C. Servais, and A.S. Burbidge. Squeeze flow theory and applications to rheometry : A review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 132 :1–27, 2005.
- [Fan *et al.*, 1999] C. Fan, D. V. Louzguine, C. Li, and A. Inoue. Nanocrystalline composites with high strength obtained in Zr-Ti-Ni-Cu-Al bulk amorphous alloys. *Applied Physics Letters*, 75 :340–342, 1999.
- [Fan *et al.*, 2002] C. Fan, R. T. Ott, and T. C. Hufnagel. Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement. *Applied Physics Letters*, 81 :1020–1022, 2002.
- [Fatemi-Varzaneh *et al.*, 2007] S. M. Fatemi-Varzaneh, A. Zarei-Hanzaki, and H. Beladi. Dynamic recrystallization in AZ31 magnesium alloy. *Material Science and Engineering A*, 456 :52–57, 2007.
- [Faupel *et al.*, 2003] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma, and H. Teichler. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts. *Review of Modern Physics*, 75 :237–280, 2003.
- [Fielitz *et al.*, 1999] P. Fielitz, M.-P. Macht, and V. Naundorf. Diffusion in ZrTiCuNiBe bulk glasses at temperatures around the glass transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252 :674 – 678, 1999.

- [Frank, 1952] F.C. Frank. Supercooling of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 215 :43–46, 1952.
- [Frost and Ashby, 1982] H.J. Frost and M.F. Ashby. *Deformation-Mechanism Maps*. Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [Georgarakis *et al.*, 2008] K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li, A. LeMoulec, F. Charlot, A.R. Yavari, K. Chornokhvestenko, E. Tabachnikova, G.A. Evangelakis, D.B. Miracle, A.L. Greer, and T. Zhang. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 93 :031907, 2008.
- [Geyer *et al.*, 1995] U. Geyer, S. Schneider, W. L. Johnson, Y. Qiu, T. A. Tombrello, and M.-P. Macht. Atomic diffusion in the supercooled liquid and glassy states of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy. *Physical Review Letters*, 75 :2364 – 2367, 1995.
- [Geyer *et al.*, 1996] U. Geyer, W.L. Johnson, S. Schneider, Y. Qiu, T.A. Tombrello, and M.P. Macht. Small atom diffusion and breakdown of the Stokes-Einstein relation in the supercooled liquid state of the $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ alloy. *Applied Physics Letters*, 69 :2492–2494, 1996.
- [Gravier *et al.*, 2006] S. Gravier, S. Puech, J.-J. Blandin, and M. Suéry. New metallic Glass/Alloy (MeGA) rods produced by co-extrusion. *Advanced Engineering Materials*, 8(10) :948–953, 2006.
- [Gravier, 2006] S. Gravier. *Comportement mécanique des verres métalliques massifs- Effet d’une cristallisation partielle*. PhD thesis, Grenoble INP, 2006.
- [Guo *et al.*, 2006] S. Guo, D.A. Dillard, and R.H. Plaut. Effect of boundary conditions and spacers on single-lap joints loaded in tension or compression. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 :629–638, 2006.
- [Hancock, 1976] J. W. Hancock. Creep cavitation without a vacancy flux. *Metal Science*, 10 :319–325, 1976.
- [Harms *et al.*, 2003] U. Harms, O. Jin, and R.B. Schwarz. Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :200–205, 2003.
- [He *et al.*, 2000] G. He, Z. Bian, and G.L. Chen. Investigation of phases on a Zr-based bulk glass alloy. *Materials Science and Engineering A*, 279 :237–243, 2000.
- [Heilmaier, 2001] M. Heilmaier. Deformation behavior of Zr-based metallic glasses. *Journal of Materials Processing Technology*, 117 :374–380, 2001.
- [Hofmann *et al.*, 2008] D.C. Hofmann, J-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M-L. Lind, M.D. Demetriou, and W. L. Johnson. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 451(7182) :1085–U3, 2008.
- [Huang *et al.*, 2005] Z.Y. Huang, Z. Suo, G.H. Xu, J. He, J.H. Prevost, and N. Sukumar. Initiation and arrest of an interfacial crack in a four-point bend test. *Engineering Fracture Mechanics*, 72 :2584–2601, 2005.
- [Hufnagel *et al.*, 2002] T.C. Hufnagel, C. Fan, R.T. Ott, J. Li, and S. Brennan. Controlling shear band behavior in metallic glasses through microstructural design. *Intermetallics*, 10 :1163–1166, 2002.

-
- [Inoue *et al.*, 1988] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics 2 - Letters*, 27 :L2248–L2251, 1988.
- [Inoue *et al.*, 1990] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto. Zr-Al-Ni amorphous-alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Materials Transactions JIM*, 31 :177–183, 1990.
- [Inoue *et al.*, 1997a] A. Inoue, 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*, 38 :179–183, 1997.
- [Inoue *et al.*, 1997b] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi. New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions JIM*, 38 :359–362, 1997.
- [Inoue, 2000a] A. Inoue. Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys containing nanoscale compound particles. *Intermetallics*, 8 :455–468, 2000.
- [Inoue, 2000b] A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48 :279–306, 2000.
- [Ishikawa *et al.*, 2005] K. Ishikawa, H. Watanabe, and T. Mukai. High temperature compressive properties over a wide range of strain rates in an AZ31 magnesium alloy. *Journal of Materials Science*, 40 :1577–1582, 2005.
- [Johnson *et al.*, 2002] W.L. Johnson, J. Lu, and M.D. Demetriou. Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids - a self consistent dynamic free volume model. *Intermetallics*, 10 :1039 – 1046, 2002.
- [Juan *et al.*, 2008] W. Juan, Y. Li, and W. Huang. Interface microstructure and diffusion kinetics in diffusion bonded Mg/Al joint. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 95 :71–79, 2008.
- [Kai *et al.*, 2007] W. Kai, H.H. Hsieh, Y.R. Chen, Y.F. Wang, and C. Dong. Oxidation behavior of an $Zr_{53}Ni_{23.5}Al_{23.5}$ bulk metallic glass at 400-600°C. *Intermetallics*, 15 :1459–1465, 2007.
- [Kai *et al.*, 2009] W Kai, Y.R Chen, T.H. Ho, H.H. Hsieh, D.C. Qiao, F. Jiang, G. Fan, and P.K. Liaw. Air oxidation of a $Zr_{58}Cu_{22}Al_{12}Fe_8$ bulk metallic glass at 350-550°C. *Journal of Alloys and Compounds*, 483 :519–525, 2009.
- [Kato *et al.*, 1998] H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue, and H.S. Chen. Newtonian to non-Newtonian master flow curves of a bulk glass alloy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$. *Applied Physics Letters*, 73 :3665–3667, 1998.
- [Kawamura and Ohno, 2001] Y. Kawamura and Y. Ohno. Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction. *Scripta Materialia*, 45 :279 – 285, 2001.
- [Kawamura *et al.*, 1995] Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, and T. Masumoto. Full strength compacts by extrusion of glassy metal powder at the supercooled liquid state. *Applied Physics Letters*, 67 :2008, 1995.

- [Kawamura *et al.*, 1996] Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, and T. Masumoto. Effects of extrusion conditions on mechanical properties in ZrAlNiCu glassy powder compacts. *Materials Science and Engineering A*, 219 :39–43, 1996.
- [Kawamura *et al.*, 1998] Y. Kawamura, T. Nakamura, and A. Inoue. Superplasticity in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass. *Scripta Materialia*, 39 :301–306, 1998.
- [Kawamura *et al.*, 1999] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, and T. Masumoto. Stress overshoot in stress strain curves of Zr-Al-Ni-Cu metallic glass. *Materials Transactions*, 40 :335–342, 1999.
- [Kawamura *et al.*, 2001a] Y. Kawamura, S. Kagao, and Y. Ohno. Electron beam welding of Zr-based bulk metallic glass to crystalline Zr metal. *Materials Transactions*, 42 :2649–2651, 2001.
- [Kawamura *et al.*, 2001b] Y. Kawamura, T. Nakamura, H. Kato, H. Mano, and A. Inoue. Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 304-306 :674–678, 2001.
- [Kim and Kawamura, 2007] J. Kim and Y. Kawamura. Electron beam welding of the dissimilar Zr-based bulk metallic glass and Ti metal. *Scripta Materialia*, 56 :709 – 712, 2007.
- [Kim *et al.*, 2003] W.J. Kim, D.S. Ma, and H.G. Jeong. Superplastic flow in a $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass crystallized during deformation in a supercooled liquid region. *Scripta Materialia*, 49 :1067 – 1073, 2003.
- [Kim *et al.*, 2007] J.H. Kim, C. Lee, D.M. Lee, J.H. Sun, S.Y. Shin, and J.C. Bae. Pulsed Nd :YAG laser welding of $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering A*, 449-451 :872–875, 2007.
- [Kim *et al.*, 2008] C.W. Kim, H.G. Jeong, and D.B. Lee. Oxidation of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glass. *Materials Letters*, 62 :584–586, 2008.
- [Klement *et al.*, 1960] W. Klement, R.H. Willens, and P.O.L. Duwez. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. *Nature*, 187(4740) :869–870, 1960.
- [Klingbeil and Beuth, 1997] N.W. Klingbeil and J.L. Beuth. Interfacial fracture testing of deposited metal layers under four-point bending. *Engineering Fracture Mechanics*, 56 :113–126, 1997.
- [Köster and Jastrow, 2007] U. Köster and L. Jastrow. Oxidation of Zr-based metallic glasses and nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering A*, 449-451 :57–62, 2007.
- [Kumar *et al.*, 2009] G. Kumar, H.X. Tang, and J. Schroers. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature*, 457(7231) :868–872, 2009.
- [Kwon *et al.*, 2008] Y. J. Kwon, I. Shigematsu, and N. Saito. Dissimilar friction stir welding between magnesium and aluminum alloys. *Materials Letters*, 62 :3827–3829, 2008.
- [Lai *et al.*, 2008] Y.H. Lai, C.J. Lee, Y.T. Cheng, H.S. Chou, H.M. Chen, X.H. Du, C.I. Chang, J.C. Huang, S.R. Jian, J.S.C. Jang, and T.G. Nieh. Bulk and microscale compressive behavior of a Zr-based metallic glass. *Scripta Materialia*, 58 :890 – 893, 2008.

-
- [Lapovok *et al.*, 2008] R. Lapovok, Y. Estrin, M. Popov, S. Rundell, and T. Williams. Enhanced superplasticity of magnesium alloy AZ31 obtained through equal-channel angular pressing with back-pressure. *Journal of Materials Science*, 43 :7372–7378, 2008.
- [Le *et al.*, 2004] H.R. Le, M.P.F. Sutcliffe, P.Z. Wang, and G.T. Burstein. Surface oxide fracture in cold aluminium rolling. *Acta Materialia*, 52 :911 – 920, 2004.
- [Lee *et al.*, 2010a] J.G. Lee, Y.H. Choi, J.K. Lee, G.J. Lee, M.K. Lee, and C.K. Rhee. Low-temperature brazing of titanium by the application of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass (BMG) alloy as a filler. *Intermetallics*, 18 :70 – 73, 2010.
- [Lee *et al.*, 2010b] J.G. Lee, G.H. Kim, M.K. Lee, and C.K. Rhee. Intermetallic formation in a Ti-Cu dissimilar joint brazed using a Zr-based amorphous alloy filler. *Intermetallics*, 18 :529 – 535, 2010.
- [Leider and Bird, 1974] P.J. Leider and R.B. Bird. Squeezing flow between parallel disks. 1. Theoretical analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13 :336–341, 1974.
- [Lewandowski and Greer, 2006] J.J. Lewandowski and A.L. Greer. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Materials*, 5 :15–18, 2006.
- [Lewandowski *et al.*, 2005] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, and A.L. Greer. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*, 85 :77 – 87, 2005.
- [Lewandowski *et al.*, 2008] J.J. Lewandowski, X.J. Gu, A. Shamimi Nouri, S.J. Poon, and G.J. Shiflet. Tough Fe-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 92 :091918, 2008.
- [Li and Saida, 2000] C. Li and J. Saida. Relationship between the precipitation of face-centered cubic Zr_2Ni phase and the stability of supercooled liquid state in $ZrCuNiAl$ metallic glasses. *Materials Transactions JIM*, 41 :1521–1525, 2000.
- [Li *et al.*, 2006] B. Li, Z.Y. Li, J.G. Xiong, L. Xing, D. Wang, and Y. Li. Laser welding of $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ bulk glassy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 413 :118 – 121, 2006.
- [Liu and Chan, 2005] L. Liu and K.C. Chan. Oxidation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass in the glassy state and the supercooled liquid state. *Applied Physics A*, 80 :1737–1744, 2005.
- [Liu *et al.*, 2002] L. Liu, Z.F. Wu, and J. Zhang. Crystallization kinetics of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 339 :90 – 95, 2002.
- [Liu *et al.*, 2007] Y.H. Liu, G. Wang, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, and W.H. Wang. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. *Science*, 315(5817) :1385–1388, 2007.
- [Lou *et al.*, 2007] X.Y. Lou, M. Li, R.K. Boger, S.R. Agnew, and R.H. Wagoner. Hardening evolution of AZ31 B Mg sheet. *International Journal of Plasticity*, 23, 2007.
- [Loue, 1992] W.R. Loue. *Évolution microstructurale et comportement rhéologique d’alliages Al-Si à l’état semi-solide*. PhD thesis, Grenoble INP, 1992.
- [Louzguine-Luzgin *et al.*, 2008] D.V. Louzguine-Luzgin, G.Q. Xie, T. Tsumura, H. Fukuda, K. Nakata, H.M. Kimura, and A. Inoue. Structural investigation of Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu glassy samples prepared by different welding techniques. *Materials Science and Engineering B*, 148 :88–91, 2008.

- [Lowhaphandu *et al.*, 1999] P. Lowhaphandu, 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*, 41 :19–24, 1999.
- [Lu *et al.*, 2003] J. Lu, 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*, 51 :3429–3443, 2003.
- [Maeda *et al.*, 2008] M. Maeda, Y. Takahashi, M. Fukuhara, X. Wang, and A. Inoue. Ultrasonic bonding of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ metallic glass. *Materials Science and Engineering B*, 148 :141 – 144, 2008.
- [Maehara *et al.*, 1988] Y. Maehara, Y. Komizo, and T.G. Langdon. Principles of superplastic diffusion bonding. *Materials Science and Technology*, 4 :669–674, 1988.
- [Martin *et al.*, 2001] C.F. Martin, J.J. Blandin, and L. Salvo. Variations in microstructure and texture during high temperature deformation of Al-Mg alloy. *Materials Science and Engineering A*, 297 :212 – 222, 2001.
- [Martinez *et al.*, 2008] R. Martinez, G. Kumar, and J. Schroers. Hot rolling of bulk metallic glass in its supercooled liquid region. *Scripta Materialia*, 59 :187 – 190, 2008.
- [Masuhr *et al.*, 1999] A. Masuhr, T.A. Waniuk, R. Busch, and W.L. Johnson. Time scales for viscous flow, atomic transport, and crystallization in the liquid and supercooled liquid states of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Physical Review Letters*, 82 :2290–2293, 1999.
- [Mattern *et al.*, 2004] N. Mattern, U. Kuhn, H. Hermann, S. Roth, H. Vinzelberg, and J. Eckert. Thermal behavior and glass transition of Zr-based bulk metallic glasses. *Material Science and Engineering A*, 375 :351–354, 2004.
- [Mondal *et al.*, 2007] K. Mondal, U.K. Chatterjee, and B.S. Murty. Oxidation behavior of multicomponent Zr-based amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 433 :162–170, 2007.
- [Mussi, 2003] A. Mussi. *Affinage de la microstructure et amélioration des propriétés mécaniques d’un alliage de magnésium par hyper-déformations*. PhD thesis, Grenoble INP, 2003.
- [Nandan *et al.*, 2008] R. Nandan, T. DebRoy, and H. K. D. H. Bhadeshia. Recent advances in friction-stir welding - Process, weldment structure and properties. *Progress in Materials Science*, 53 :980–1023, 2008.
- [Naundorf *et al.*, 1998] V. Naundorf, M-P. Macht, A.S. Bakai, and N. Lazarev. The pre-factor, D_0 , of the diffusion coefficient in amorphous alloys and in grain boundaries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 224 :122 – 134, 1998.
- [Nieh *et al.*, 2001] T.G. Nieh, J. Wadsworth, C.T. Liu, T. Ohkubo, and Y. Hirotsu. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. *Acta Materialia*, 49 :2887–2896, 2001.
- [Padmanaban and Balasubramanian, 2010] G. Padmanaban and V. Balasubramanian. An experimental investigation on friction stir welding of AZ31B magnesium alloy. *International Journal of Advanced manufacturing Technology*, 49 :111–121, 2010.

-
- [Panicker *et al.*, 2009] R. Panicker, A.H. Chokshi, R.K. Mishra, R. Verma, and P.E. Krajewski. Microstructural evolution and grain boundary sliding in a superplastic magnesium AZ31 alloy. *Acta Materialia*, 57 :3683–3693, 2009.
- [Peker and Johnson, 1993] A. Peker and W.L. Johnson. A highly processable metallic-glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 63 :2342–2344, 1993.
- [Perez, 1992] J. Perez. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tec et Doc. Lavoisier, 1992.
- [Perez, 2001] J. Perez. *Matériaux non cristallins et science du désordre*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [Pilling and Ridley, 1987] J. Pilling and N. Ridley. Solid-state bonding of superplastic AA-7475. *Materials Science and Technology*, 3 :353–359, 1987.
- [Puech, 2008] S. Puech. *Élaboration, caractérisation structurale et mise en forme d’alliages de magnésium vitreux*. PhD thesis, Grenoble INP, 2008.
- [Raj and Lange, 1985] R. Raj and F.F. Lange. On the retention of equiaxed grain-structure after superplastic and other forms of high-temperature deformation. *Acta Metallurgica*, 33 :699–703, 1985.
- [Reed-Hill and Robertson, 1957] R.E. Reed-Hill and W.D. Robertson. *Transactions of AIME, Journal of Metals*, 209 :496, 1957.
- [Reger-Leonhard *et al.*, 2000] A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier, and J. Eckert. Newtonian flow of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glassy alloys. *Scripta Materialia*, 43 :459 – 464, 2000.
- [Ridley *et al.*, 1992] N. Ridley, M.T. Salehi, and J. Pilling. Isostatic diffusion bonding of microduplex stainless-steel. *Materials Science and Technology*, 8 :791–795, 1992.
- [Roberts, 1964] C.S. Roberts. The deformation of magnesium. Magnesium and its alloys. *Wiley, New York*, 1964.
- [Saida *et al.*, 2002] J. Saida, S. Ishihara, H. Kato, A. Inoue, and H.S. Chen. Suppression of quasi-crystallization by non-linear viscous flow in Zr-Al-Ni-Cu-Pd glassy alloys. *Applied Physics Letters*, 80 :4708–4710, 2002.
- [Salehi *et al.*, 1992] M.T. Salehi, J. Pilling, N. Ridley, and D.L. Hamilton. Isostatic diffusion bonding of superplastic ti-6al-4v. *Material Science and Engineering A*, 150 :1–6, 1992.
- [Sanders and Ramulu, 2004] D.G. Sanders and M. Ramulu. Examination of superplastic forming combined with diffusion bonding for titanium : Perspective from experience. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 13 :744–752, 2004.
- [Saotome *et al.*, 2001a] Y. Saotome, K. Itoh, T. Zhang, and A. Inoue. Superplastic nanoforming of Pd-based amorphous alloy. *Scripta Materialia*, 44 :1541–1545, 2001.
- [Saotome *et al.*, 2001b] Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang, and A. Inoue. The micro-formability of Zr-based amorphous alloys in the supercooled liquid state and their application to micro-dies. *Journal of Materials Processing Technology*, 113 :64–69, 2001.

- [Saotome *et al.*, 2007] Y. Saotome, Y. Fukuda, I. Yamaguchi, and A. Inoue. Superplastic nanoforming of optical components of Pt-based metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 :97–101, 2007.
- [Schroers and Johnson, 2004] J. Schroers and W.L. Johnson. Ductile bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, 93 :255506, 2004.
- [Schroers *et al.*, 2007a] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, and A. Peker. Precious bulk metallic glasses for jewelry applications. *Materials Science and Engineering A*, 449-451 :235–238, 2007.
- [Schroers *et al.*, 2007b] J. Schroers, T. Nguyen, S. O’Keeffe, and A. Desai. Thermoplastic forming of bulk metallic glass—Applications for MEMS and microstructure fabrication. *Materials Science and Engineering A*, 449-451 :898–902, 2007.
- [Schroers *et al.*, 2007c] J. Schroers, Q. Pham, A. Peker, N. Paton, and R. V. Curtis. Blow molding of bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 57 :341–344, 2007.
- [Schroers, 2005] J. Schroers. The superplastic forming of bulk metallic glasses. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society JOM*, 57 :35–39, 2005.
- [Schroers, 2010] J. Schroers. Processing of bulk metallic glass. *Advanced Materials*, 22 :1566–1597, 2010.
- [Schuster *et al.*, 2007] B.E. Schuster, Q. Wei, M.H. Ervin, S.O. Hruszkewycz, M.K. Miller, T.C. Hufnagel, and K.T. Ramesh. Bulk and microscale compressive properties of a Pd-based metallic glass. *Scripta Materialia*, 57 :517 – 520, 2007.
- [Sheng *et al.*, 2006] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai, and E. Ma. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 439 :419–425, 2006.
- [Shimizu *et al.*, 2006] F. Shimizu, S. Ogata, and J. Li. Yield point of metallic glass. *Acta materialia*, 54 :4293–4298, 2006.
- [Shin *et al.*, 2007] H-S. Shin, Y-J. Jeong, H-Y. Choi, H. Kato, and A. Inoue. Joining of Zr-based bulk metallic glasses using the friction welding method. *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 :102 – 105, 2007.
- [Shin *et al.*, 2009] H-S. Shin, J-S. Park, Y-C. Jung, J-H. Ahn, Y. Yokoyama, and A. Inoue. Similar and dissimilar friction welding of Zr-Cu-Al bulk glassy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 483 :182 – 185, 2009.
- [Slámová *et al.*, 2007] M. Slámová, P. Homola, and M. Karlík. Thermal stability of twin-roll cast Al-Fe-Mn-Si sheets accumulative roll bonded at different temperatures. *Materials Science and Engineering A*, 462 :106 – 110, 2007.
- [Somekawa *et al.*, 2001] H. Somekawa, H. Hosokawa, H. Watanabe, and K. Higashi. Experimental study on diffusion bonding in pure magnesium. *Materials Transactions*, 42 :2075–2079, 2001.
- [Somekawa *et al.*, 2003a] H. Somekawa, H. Hosokawa, H. Watanabe, and K. Higashi. Diffusion bonding in superplastic magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 339 :328–333, 2003.

-
- [Somekawa *et al.*, 2003b] H. Somekawa, H. Watanabe, and K. Higashi. The grain size dependence on diffusion bonding behavior in superplastic Mg alloys. *Materials Transactions*, 44 :496–503, 2003.
- [Somekawa *et al.*, 2003c] H. Somekawa, H. Watanabe, T. Mukai, and K. Higashi. Low temperature diffusion bonding in a superplastic AZ31 magnesium alloy. *Scripta Materialia*, 48 :1249–1254, 2003.
- [Somekawa *et al.*, 2004] H. Somekawa, A. Inoue, and K. Higashi. Superplastic and diffusion bonding behavior on Zr-Al-Ni-Cu metallic glass in supercooled liquid region. *Scripta Materialia*, 50 :1395–1399, 2004.
- [Somekawa *et al.*, 2005] H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa, and K. Higashi. Dislocation creep behavior in Mg-Al-Zn alloys. *Materials Science and Engineering A*, 407 :53–61, 2005.
- [Song *et al.*, 2008] S.X. Song, H. Bei, J. Wadsworth, and T.G. Nieh. Flow serration in a Zr-based bulk metallic glass in compression at low strain rates. *Intermetallics*, 16 :813 – 818, 2008.
- [Soubeyroux and Claret, 2001] J.L. Soubeyroux and N. Claret. Crystallisation behavior of Zr-Ti-Al-Cu-Ni bulk metallic alloys by in-situ neutron diffraction. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 64, 2001.
- [Spaepen, 1977] F. Spaepen. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 25 :407–415, 1977.
- [Steuwer *et al.*, 2006] A. Steuwer, M.J. Peel, and P.J. Withers. Dissimilar friction stir welds in AA5083-AA6082 : The effect of process parameters on residual stress. *Materials Science and Engineering A*, 441 :187 – 196, 2006.
- [Stoica *et al.*, 2005] A. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z.F. Zhang, L. Schultz, and W.H. Wang. Mechanical behavior of $Fe_{65.5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$ bulk metallic glass. *Intermetallics*, 13 :764–769, 2005.
- [Suh *et al.*, 2008] J.-Y. Suh, B. Lohwongwatana, C.M. Garland, R. D. Conner, W. L. Johnson, and D. Suh. Novel thermoplastic bonding using a bulk metallic glass solder. *Scripta Materialia*, 59 :905–908, 2008.
- [Sun *et al.*, 1996] X. Sun, S. Schneider, U. Geyer, W.L. Johnson, and M.A. Nicolet. Oxidation and crystallization of an amorphous $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ alloy. *Journal of Materials Research*, 11 :2738–2743, 1996.
- [Sundaram and Murugan, 2010] N. S. Sundaram and N. Murugan. Tensile behavior of dissimilar friction stir welded joints of aluminium alloys. *Materials & Design*, 31 :4184–4193, 2010.
- [Sunwoo and Lum, 1995] A. Sunwoo and R. Lum. Superplastic deformation enhanced diffusion bonding of aluminium-alloy-7475. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33 :639–644, 1995.
- [Sunwoo, 1994] A. Sunwoo. Diffusion bonding of aluminium-alloy, 8090. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31 :407–412, 1994.
- [Suo and Hutchinson, 1990] Z.G. Suo and J.W. Hutchinson. Interface crack between 2 elastic layers. *International Journal of Fracture*, 43 :1–18, 1990.
- [Tabor, 1951] D. Tabor. *Hardness of metals*. Oxford university press, 1951.

- [Tan and Tan, 2003a] J. C. Tan and M. J. Tan. Dynamic continuous recrystallization characteristics in two stage deformation of Mg-3Al-1Zn alloy sheet. *Materials Science and Engineering A*, 339 :124 – 132, 2003.
- [Tan and Tan, 2003b] J. C. Tan and M. J. Tan. Superplasticity and grain boundary sliding characteristics in two stage deformation of Mg-3Al-1Zn alloy sheet. *Materials Science and Engineering A*, 339 :81 – 89, 2003.
- [Tang *et al.*, 1999] X.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, and Y. Wu. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. *Nature*, 402 :160–162, 1999.
- [Taylor, 1938] G.I. Taylor. Plastic strain in metals. *Journal Institute of Metals*, 62 :307–338, 1938.
- [Terajima *et al.*, 2008] T. Terajima, K. Nakata, Y. Matsumoto, W. Zhang, H. Kimura, and A. Inoue. Brazing of Cu with Pd-based metallic glass filler. *Materials Science and Engineering B*, 148 :128–131, 2008.
- [Triwikantoro *et al.*, 1999] Triwikantoro, D. Toma, M. Meuris, and U. Köster. Oxidation of Zr-based metallic glasses in air. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252 :719–723, 1999.
- [Urata *et al.*, 2007] A. Urata, N. Nishiyama, K. Amiya, and A. Inoue. Continuous casting of thick Fe-base glassy plates by twin-roller melt-spinning. *Materials Science and Engineering A*, 449-451 :269–272, 2007.
- [Van de Moortèle, 2002] B. Van de Moortèle. *Étude par spectroscopie mécanique et microscopie électronique de la stabilité thermique de verres métalliques massifs : Effets de la décomposition et de la nanocristallisation*. PhD thesis, INSA-Lyon, 2002.
- [Volkert *et al.*, 2008] C. A. Volkert, A. Donohue, and F. Spaepen. Effect of sample size on deformation in amorphous metals. *Journal of Applied Physics*, 103 :083539, 2008.
- [Wang *et al.*, 2009a] D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, P. Peng, L. Liu, and T. Shi. Superplastic micro-forming of $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ bulk metallic glass with silicon mold using hot embossing technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 484 :118–122, 2009.
- [Wang *et al.*, 2009b] D. Wang, B.L. Xiao, Z.Y. Ma, and H.F. Zhang. Friction stir welding of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass to Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Scripta Materialia*, 60 :112–115, 2009.
- [Waniuk *et al.*, 1998] T.A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr, and W.L. Johnson. Equilibrium viscosity of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass-forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation, and primary crystallization. *Acta Materialia*, 46 :5229–5236, 1998.
- [Waniuk *et al.*, 2001] T.A. Waniuk, J. Schroers, and W.L. Johnson. Critical cooling rate and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys. *Applied Physics Letters*, 78 :1213–1215, 2001.
- [Wisbey *et al.*, 1994] A. Wisbey, B. Geary, D.P. Davies, and C.M. Ward-Close. Superplastic deformation and diffusion bonding of the low deformation temperature titanium alloy SP700. *Materials Science Forum*, 170-172 :293–298, 1994.
- [Wonsiewicz. and Backofen, 1967] B.C. Wonsiewicz. and W.A. Backofen. Plasticity of magnesium. *TMS-AIME*, 239 :1422–1431, 1967.

-
- [Wu *et al.*, 2008] W. F. Wu, Y. Li, and C. A. Schuh. Strength, plasticity and brittleness of bulk metallic glasses under compression : statistical and geometric effects. *Philosophical Magazine*, 88 :71, 2008.
- [Xing *et al.*, 1998] L.Q. Xing, C. Bertrand, J.-P. Dallas, and M. Cornet. Nanocrystal evolution in bulk amorphous $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ alloy and its mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 241 :216 – 225, 1998.
- [Xunhong and Kuaishe, 2006] W. Xunhong and W. Kuaishe. Microstructure and properties of friction stir butt-welded AZ31 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 431 :114 – 117, 2006.
- [Yin *et al.*, 2005] D.L. Yin, K.F. Zhang, G.F. Wang, and W.B. Han. Superplasticity and cavitation in AZ31 Mg alloy at elevated temperatures. *Materials Letters*, 59 :1714–1718, 2005.
- [Yokoyama *et al.*, 2004] Y. Yokoyama, N. Abe, K. Fukaura, T. Shinohara, and A. Inoue. Electron-beam welding of $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$ bulk glassy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375-377 :422–426, 2004.
- [Zhang and Inoue, 1998] T. Zhang and A. Inoue. Mechanical properties of Zr-Ti-Al-Ni-Cu bulk amorphous sheets prepared by squeeze casting. *Materials Transactions JIM*, 39 :1230–1237, 1998.
- [Zhang *et al.*, 2003] Z.F. Zhang, J. Eckert, and L. Schultz. Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 51 :1167–1179, 2003.
- [Zhang *et al.*, 2010] Q.S. Zhang, W. Zhang, G.Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, and A. Inoue. Stable flowing of localized shear bands in soft bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 58, 2010.
- [Zhu *et al.*, 2010] T. Zhu, Z. W. Chen, and W. Gao. Dissolution of eutectic beta- $Mg_{17}Al_{12}$ phase in magnesium AZ91 cast alloy at temperatures close to eutectic temperature. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19 :860–867, 2010.