



**HAL**  
open science

# Etude du comportement à chaud du verre métallique ZrCoAl en vue du thermoformage

Loïcia Gaudilliere

► **To cite this version:**

Loïcia Gaudilliere. Etude du comportement à chaud du verre métallique ZrCoAl en vue du thermoformage. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI082 . tel-04043269

**HAL Id: tel-04043269**

**<https://theses.hal.science/tel-04043269>**

Submitted on 23 Mar 2023

**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 GRENOBLE ALPES**

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

**Etude du comportement à chaud du verre métallique ZrCoAl en vue du thermoformage**

**Study of high temperature behavior of the ZrCoAl metallic glass for thermoplastic forming**

Présentée par :

**Loïcia GAUDILLIERE**

Direction de thèse :

**Jean-Jacques BLANDIN**  
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

**Rémi DAUDIN**  
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

**Jean-Christophe SANGLEBOEUF**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rennes 1

**Jean-Marc PELLETIER**  
PROFESSEUR EMERITE, INSA Lyon

Thèse soutenue publiquement le **9 décembre 2022**, devant le jury composé de :

**Jean-Jacques BLANDIN**  
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

**Jean-Christophe SANGLEBOEUF**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rennes 1

Rapporteur

**Jean-Marc PELLETIER**  
PROFESSEUR EMERITE, INSA Lyon

Rapporteur

**Eric BEAUGNON**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

**Marc BLETRY**  
MAITRE DE CONFERENCES, Université de Tours

Examineur

Invités :

**Alexis LENAIN**  
INGENIEUR DOCTEUR, Vulkam Inc

**Rémi DAUDIN**  
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes











Tout est facile quand on sait faire.

*À Loïcia 8 ans, et à toutes les personnes qui trouveront de l'intérêt dans les pages  
qui suivront,*

## Remerciements

# Remerciements

---

J'aimerais ne pas commencer ces premières pages par une tournure longue et classique disant qu'un travail de thèse est le fruit de réflexions conjointes d'un certain nombre de personnes qu'il faut bien entendu remercier, mais il est effectivement juste qu'un travail de thèse est le fruit de réflexions conjointes d'un certain nombre de personnes qu'il faut bien entendu remercier.

Toujours dans l'originalité, je vais commencer par remercier mes deux encadrants, à l'initiative du sujet de ma thèse certes, mais surtout grâce à qui j'ai pu apprendre et effectuer un vrai travail de recherche pendant ces trois années. Merci à Rémi dans un premier temps, pour avoir accepté l'invitation à ma soutenance de thèse... Blague à part, si un jour vous avez l'occasion de le rencontrer, de discuter ou de travailler avec lui, vous constaterez à quel point il est humain. J'enfonce une porte ouverte en disant cela, je peux donc reformuler en vous expliquant qu'il est très facile d'être d'accord avec lui. La discussion a toujours été fluide, les échanges agréables et productifs, et j'ai pendant longtemps eu le sentiment d'être sur la même longueur d'onde que lui (si on oublie le dernier mois de rédaction du manuscrit). Je pourrais facilement continuer sur les compliments mais cette section s'appelle « Remerciements » et non « Lettre de recommandation pour un directeur de thèse », donc je vais passer à quelqu'un d'autre. Quoi de plus simple que d'enchaîner avec Jean-Jacques, dont l'expérience m'a aidée à lever la tête du guidon, prendre du recul sur mes résultats et à comprendre ce que je cherchais à montrer. Merci surtout pour l'aide lors de la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance, j'ai rarement reçu des conseils aussi sains, constructifs, pertinents et surtout concrètement applicables dans mon travail. Merci à mes encadrants pour la bonne ambiance de travail et l'humour dissimulé dans nos propos.

Pour rester dans le très scientifique, merci à Frédéric De Geuser pour l'interprétation des résultats en DSC et les propositions d'expériences, pour les discussions et l'accompagnement dans mes recherches. Merci à Stéphane Coindeau pour les échanges autour de la DRX, pour sa réactivité et son enthousiasme. Merci à Patricia Donnadieu pour la compréhension des résultats de MET, sans qui il est probable que les conclusions de ma thèse auraient été différentes, merci pour son temps, son implication et sa proximité. Enfin merci à Charles Josserond pour son aide dans les essais mécaniques, surtout pour ne pas avoir abandonné face à Windows 98 très récalcitrant...

Merci également à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin aux réflexions et/ou aux manip : Noël Jakse, Georges Kapelski, Gilles Renou, Marc Fivel, Sarah Abraham, Damien Tresallet et bien sûr Elliott Guérin dont le nom apparaît à diverses reprises par la suite.

Un grand merci aux membres du jury pour leur implication, et qui ont rendu les discussions en fin de soutenance très agréables et bienveillantes, j'en garde un excellent souvenir !

Merci aux permanents du SIMaP avec qui il est facile de discuter, merci en particulier aux personnes du GPM2. Merci pour la bonne ambiance qui règne aux pauses café, pour l'accueil et l'accompagnement des non-permanents, merci de nous laisser être nous-même, culturellement, vestimentairement et humainement parlant.

## Remerciements

Une grande partie de mes remerciements doit forcément être attribuée aux doctorants et post-docs du GMP2. Ils étaient généralement de bons compagnons de discussions, scientifiques ou non, de pauses thé, de jeux, de soirées, et à plusieurs reprises une bonne raison de me lever le matin. Merci à tous mes copains bien évidemment, en particulier mes confidentes : Eliott (encore), Mathilde, Jess. Merci à mes compagnons de jeux/raclettes/comptoir : Guillaume C., Lucas, Mathis, Eliott (encore), Clément, Paul, Maxence, Nicolas, Arthur, merci aussi à Camille, Alexandre et Julien mes coaches sportifs, à Paul (encore) mon réparateur de vélo/conseiller en image, et à Lucas (encore), celui avec qui les discussions de 5 min finissent par en durer 45. Thanks also Oguz, Aatraya and Brayan my prom'mates. Et aussi merci à Zoé, Melek, Guillaume H., Fabrice et Xavier (infiltré dans la catégorie doctorants) pour les échanges divers. Merci aux précieux qui resteront mes amis après la thèse.

J'en profite pour rapidement remercier mon casque anti-bruit et la musique, de m'avoir permis d'éviter certains sujets de conversation bien trop présents en salle blanche à certaines périodes de l'année (ski, vélo, foot...). Merci Isaac Delusion d'avoir été mes copains de rédaction sans le savoir.

Merci à mes parents et à ma sœur de m'avoir accompagnée jusqu'ici, de m'avoir soutenue et encouragée à leur manière.

Une pensée aussi pour mes copines qui me connaissent depuis plusieurs années maintenant, qui me voient évoluer et inversement, je suis ravie de grandir/vieillir avec elles. J'en ai pas 50 des copines, j'espère qu'elles se reconnaîtront.

Merci aux rencontres qui m'ont menées jusqu'à la thèse, je pense en particulier à M. Delva, mon prof de physique-chimie au lycée qui m'a fait découvrir que les sciences ne sont pas inaccessibles et réservées aux génies, mais qu'elles deviennent intéressantes simplement en s'y intéressant.

Merci Ruby d'être entrée dans ma vie pendant les confinements et d'avoir rythmé ma thèse et ma vie depuis.

Enfin merci à Antoine, pour s'être sincèrement intéressé à mon travail, m'avoir rendu la vie plus facile quand elle n'était pas facile et pour me soutenir au quotidien. Merci de me pousser hors de ma zone de confort et de la faire grandir au passage. Pour tout : merci.

Je préviens, les prochaines pages sont nettement moins drôles.

## Remerciements





# Table des matières

---

Contexte général .....	15
CHAPITRE 1 : Revue bibliographique.....	19
1.I- Généralités sur les verres métalliques .....	20
1.I-1- Description structurale des verres .....	20
1.I-2- Condition d'obtention d'un verre.....	21
1.I-3- Développement des verres métalliques.....	23
1.I-4- Modèles des structures .....	24
1.I-5- Propriétés mécaniques .....	26
1.II- Évolutions structurales dans les verres métalliques.....	28
1.II-1- Transition vitreuse et stabilité thermique .....	28
1.II-2- Relaxation structurale .....	30
1.II-3- Transformations exothermiques : cristallisation .....	32
1.II-4- Transformations exothermiques : transition amorphe-amorphe .....	38
1.II-5- Cinétique de transformation et énergie d'activation .....	40
1.II-6- Revue des études sur le $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ .....	43
1.III- Déformation à chaud des verres métalliques .....	47
1.III-1- Transition vers un régime homogène.....	47
1.III-2- Déformation à chaud.....	48
1.IV- Thermoformage des verres métalliques .....	52
1.IV-1- Texturation de surface.....	52
1.IV-2- Thermoformage.....	54
1.IV-3- Modèle prédictif pour le thermoformage .....	56
1.IV-4- Motifs et applications .....	60
Conclusion .....	62
CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes expérimentales.....	65
2.I- Élaboration de verre métallique .....	66
2.I-1- Pré-alliage et fabrication des pièces .....	66
2.I-2- Préparation des échantillons .....	69
2.I-3- Caractérisations des élaborations.....	70

2.II-	Caractérisations structurales .....	72
2.II-1-	DSC .....	72
2.II-2-	DRX.....	75
2.II-3-	MET .....	76
2.II-4-	ASTAR.....	77
2.III-	Caractérisations mécaniques .....	80
2.III-1-	Compression et thermocompression .....	80
2.III-2-	Microdureté .....	81
2.IV-	Thermoformage .....	82
2.IV-1-	Essais sous air .....	82
2.IV-2-	Essais sous vide .....	83
2.IV-3-	Mesure des longueurs d'infiltration .....	84
CHAPITRE 3 : Évolutions structurales dans le ZrCoAl.....		87
3.I-	Propriétés générales du ZrCoAl .....	88
3.I-1-	Réponse thermique du matériau .....	88
3.I-2-	Influence de la vitesse de chauffe .....	91
3.I-3-	Étude structurale du ZrCoAl brut d'élaboration .....	92
3.II-	Cinétique de transformation.....	94
3.II-1-	Méthode conventionnelle .....	94
3.II-2-	Limites de la méthode conventionnelle appliquée au ZrCoAl .....	95
3.II-3-	Évaluation du taux de première transformation .....	98
3.III-	Transformations exothermiques : nature et influence sur les propriétés.....	107
3.III-1-	Matériau en fin de transformations.....	107
3.III-2-	Initiation de la cristallisation .....	108
3.III-3-	Caractérisation de la première transformation .....	113
3.III-4-	Lien entre cristallisation et propriétés mécaniques .....	117
3.III-5-	Lien entre cristallisation et température de transition vitreuse .....	121
3.III-6-	Discussion .....	124
Conclusion.....		128
CHAPITRE 4 : Comportement du ZrCoAl en déformation à chaud.....		131
4.I-	Détermination de la viscosité .....	132
4.I-1-	Mesure de la viscosité par essais mécaniques .....	132

4.I-2-	Extrapolation de la viscosité Newtonienne .....	136
4.II-	Lien entre transformations structurales et déformation.....	140
4.II-1-	Notion de temps disponible.....	140
4.II-2-	Contrainte seuil .....	144
4.II-3-	Influence de l'historique de déformation .....	146
4.II-4-	Déformation après traitements thermiques.....	148
4.III-	Modèles de déformation .....	153
4.III-1-	Théorie des volumes libres.....	153
4.III-2-	Modèle de Zener-Hollomon .....	155
4.III-1-	Équation de Krieger-Dougherty .....	158
Conclusion	.....	162
CHAPITRE 5 :	Thermoformage du ZrCoAl .....	165
5.I-	Mise en place des essais.....	166
5.I-1-	Domaine de valeurs des paramètres d'essai .....	166
5.I-2-	Difficultés à prendre en compte lors des essais .....	168
5.II-	Thermoformage et caractérisation .....	172
5.II-1-	Choix des essais à réaliser .....	172
5.II-2-	Premières constatations sur les pièces thermoformées .....	173
5.II-3-	Caractérisation chimique et structurale des pièces thermoformées .....	175
5.II-4-	Analyse des essais sous air .....	178
5.III-	Modèle prédictif pour le ZrCoAl.....	181
5.III-1-	Correspondance à la relation d'Hagen-Poiseuille .....	181
5.III-2-	Évolution de la viscosité lors de l'essai.....	182
5.III-3-	Extrapolation de l'étude .....	183
5.III-4-	Conditions d'essais optimisées .....	185
Conclusion	.....	189
Conclusion générale	.....	193
Perspectives	.....	194
Annexes.....	.....	205
Références.....	.....	209



# Contexte général

---

Les verres métalliques sont des matériaux dont le procédé de fabrication est maîtrisé depuis quelques dizaines d'années. Il s'agit d'un domaine d'étude relativement récent en comparaison par exemple de celui des verres de silice dont l'utilisation remonte à plusieurs milliers d'années. Les verres métalliques sont des alliages de métaux à structure amorphe, leur conférant une limite d'élasticité, une dureté ainsi que des propriétés de surface (usure, corrosion) souvent meilleures que celles de leurs homologues cristallins. Cela signifie que pour une pièce nécessitant des performances équivalentes entre un amorphe et un cristallin, le verre métallique peut être élaboré avec des dimensions inférieures, ce qui ouvre le champ à des applications pour lesquelles une miniaturisation des structures est un atout. La taille des pièces métalliques amorphes étant limitée par la vitesse de refroidissement admissible par l'alliage et le procédé de fabrication, les applications à petites échelles sont d'autant plus pertinentes.

Il est toutefois possible d'accéder à de nouvelles propriétés en ajoutant une texturation de surface sur les pièces. Cette texturation peut être obtenue selon différentes méthodes. L'une d'elle utilise le comportement à chaud de ce type de matériau qui présente une grande ductilité à haute température rendue accessible par un abaissement de la viscosité. Une fois chauffé au-delà d'une certaine température (la température de transition vitreuse), par analogie avec les plastiques, le matériau peut se déformer et se mettre en forme en suivant les motifs d'un moule et selon les motifs envisagés, différentes propriétés sont atteignables. Le procédé consistant à chauffer un matériau puis le mettre en forme par application d'une force mécanique est appelé thermoformage. L'utilisation du thermoformage sur les verres métalliques est relativement récente et se limite pour l'instant à quelques alliages notamment des bases de métaux précieux (Au, Pt) dont la résistance à l'oxydation permet de faciliter le procédé. Des applications sont proposées dans les domaines de l'optique, de la microélectronique, ou encore dans le domaine médical. Par contre, le coût lié à l'utilisation de métaux précieux, ainsi que les problèmes associés à l'utilisation de certains éléments d'alliages limitent les applications, notamment dans le médical où certains éléments sont proscrits (Be, Ni). Il est alors pertinent d'étudier la possibilité de thermoformer d'autres alliages, afin de viser un plus large spectre d'applications.

Pour préparer le thermoformage de surface, il est nécessaire de caractériser le matériau afin d'anticiper sa stabilité thermique, c'est-à-dire les évolutions structurales pouvant intervenir pendant le traitement thermique associé au procédé. La caractérisation du comportement mécanique du verre est également à effectuer pour comprendre la capacité de déformation du verre et sa facilité à se mettre en forme.

Pour cette étude, le choix de l'alliage est motivé par plusieurs critères tels que l'intérêt de l'alliage dans des applications déjà définies, ainsi qu'un choix des éléments constitutifs non précieux pour des raisons de coûts. Une étude réalisée par Elliott Guérin lors de ses travaux de thèse montre la pertinence de l'utilisation de l'alliage  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  (proportions atomiques) (ZrCoAl) pour des applications possibles dans le biomédical. Il s'agit d'un alliage tertiaire

relativement peu étudié dans la littérature mais dont les propriétés mécaniques et de corrosion semblent prometteuses. Les connaissances sur son comportement à chaud restent cependant limitées et les quelques études concernant sa stabilité thermique soulèvent de nombreuses questions. Nous cherchons donc à approfondir la compréhension de cet alliage sur des aspects de comportement à chaud, en vue de le thermoformer. Ainsi, nous faisons le lien avec les travaux d'Eliott Guérin pour étendre les recherches à la connaissance des propriétés à haute température, tout en ouvrant le champ des possibles concernant les alliages potentiels pour le thermoformage.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement à chaud du verre métallique ZrCoAl, en vue de son thermoformage. Le manuscrit est organisé selon les cinq chapitres suivants :

- Chapitre 1 : Revue bibliographique. La présentation générale des verres métalliques est donnée pour se familiariser avec le matériau d'étude, afin de rentrer ensuite plus spécifiquement dans les détails de trois sections sur : les structures et leur évolution avec des traitements thermiques, le comportement à chaud et la texturation de surface associées respectivement aux Chapitres 3, 4 et 5 ;
- Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales. Les techniques d'élaboration du ZrCoAl, ainsi que les outils utilisés pour sa caractérisation et sa mise en forme sont décrites à travers les méthodes et paramètres expérimentaux choisis ;
- Chapitre 3 : Évolutions structurales dans le ZrCoAl. Il s'agit là du premier chapitre des résultats de nos études, abordant la caractérisation structurale du verre en fonction des états accessibles par des traitements thermiques. La cinétique de transformation de l'alliage est notamment étudiée pour comprendre les changements structuraux s'opérant lors du thermoformage.
- Chapitre 4 : Comportement du ZrCoAl en déformation à chaud. Le comportement mécanique du verre est étudié en compression uniaxiale à chaud pour analyser les liens entre évolutions structurales et déformation, toujours en regard du thermoformage. Les niveaux de viscosité sont par exemple calculés et quelques modèles mécaniques sont présentés ;
- Chapitre 5 : Thermoformage. Ce dernier chapitre permet de vérifier la cohérence des résultats des études précédentes pour l'application de mise en forme par thermoformage. Nous utilisons nos résultats pour créer un modèle prédictif afin d'anticiper la longueur d'infiltration du verre dans les cavités d'un moule en fonction des quelques paramètres.

La conclusion générale de ces travaux permet ensuite de résumer les messages formulés tout au long des chapitres. Quelques perspectives sont finalement proposées pour approfondir les recherches et élargir ses applications possibles.





## CHAPITRE 1 : Revue bibliographique

# CHAPITRE 1 : Revue bibliographique

---

Ce premier chapitre introduit le sujet d'étude à travers quatre sections. La première partie définit le verre métallique à travers son élaboration, sa structure ou encore ses propriétés. Nous abordons ensuite les évolutions structurales s'opérant dans ces matériaux, en discutant notamment de la notion de stabilité thermique, ainsi que des transformations pouvant s'opérer. Une sous-partie passe en revue les études sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ , ce qui permet par la suite une comparaison de nos résultats avec la littérature. Cette seconde partie est en lien direct avec le Chapitre 3, où la cristallisation est grandement abordée. Ensuite, nous nous intéressons à la déformation à chaud, sujet au cœur du Chapitre 4. La dernière partie traite du thermoformage de façon générale puis appliquée aux verres métalliques plus particulièrement, en étudiant le procédé utilisé par la suite en Chapitre 5 et ses applications.

## 1.1- Généralités sur les verres métalliques

Cette première section vise à se familiariser avec la notion de verre par une première approche générale sur la structure et les conditions d'obtention du matériau. Le développement historique est décrit jusqu'à la fabrication de verres métalliques massifs et les méthodes d'élaboration employées. Nous présentons de plus les modèles utilisés pour comprendre et décrire des phénomènes structuraux. Enfin quelques propriétés mécaniques sont présentées en s'intéressant en particulier aux comportements à température ambiante.

### 1.1-1- Description structurale des verres

Les verres sont des matériaux possédant une structure amorphe, contrairement aux matériaux cristallins où les atomes sont ordonnés dans l'espace les uns par rapport aux autres. La Figure 1. 1 propose une représentation en deux dimensions permettant de visualiser les différences entre une structure cristalline en bleu et une structure amorphe en vert.

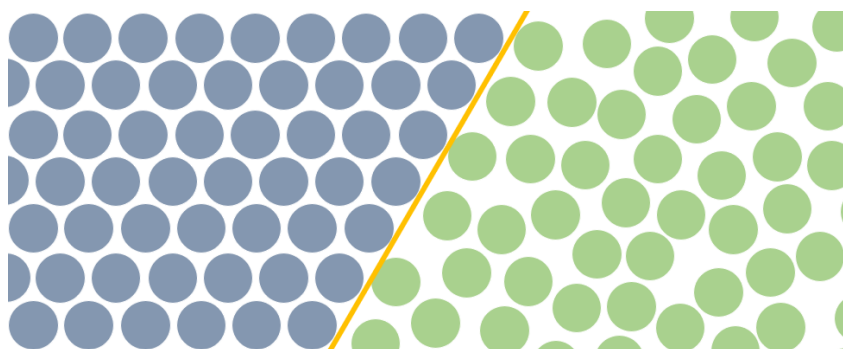


Figure 1. 1 : Représentation 2D schématisée d'une structure cristalline (gauche) et amorphe (droite)

Un cristal possède un arrangement atomique à courte et à longue distance, il est possible de prévoir la position relative des atomes en connaissant le type de réseau caractéristique du matériau. Pour un amorphe comme pour un liquide, il n'existe pas d'ordre à longue distance entre les atomes, on peut donc considérer que la structure amorphe se rapproche de celle d'un liquide figé.

La catégorie des amorphes appartient à différentes classes de matériaux comme les céramiques (silice vitreuse), les polymères (polystyrène) ou les alliages métalliques, avec les verres métalliques. On appelle verre métallique les alliages métalliques amorphes.

La particularité des verres réside dans leur homogénéité macroscopique, là où les cristaux peuvent présenter des défauts cristallins comme des joints de grains ou des dislocations, pouvant être à l'origine d'apparition de fissures ou de rupture mécanique sous certaines sollicitations. Ce type de défaut n'étant pas présent dans les amorphes et donc dans les verres métalliques, les propriétés mécaniques comme la dureté ou la limite d'élasticité sont souvent plus importantes que chez leurs homologues cristallins, ce qui est évoqué en 1.1-5-.

## 1.1-2- Condition d'obtention d'un verre

Le principe d'obtention d'une structure amorphe est de refroidir le liquide suffisamment rapidement pour éviter la cristallisation. En d'autres termes, il faut évacuer la chaleur en un temps plus court qu'il ne le faut pour que les atomes s'organisent et cette vitesse de refroidissement est fortement dépendante du type de verre à élaborer. En reprenant l'exemple du verre de silice, un refroidissement à température ambiante ( $10^{-1}$  K/s) suffit pour obtenir une structure amorphe. En revanche, l'ordre de grandeur pour former un verre métallique varie entre  $10^{-1}$  K/s et  $10^{14}$  K/s, ce qui ne peut être obtenu (en particulier pour des pièces volumineuses) que par certains procédés détaillés par la suite.

Sur un diagramme Temps-Température-Transformation (T-T-T) en Figure 1. 2, sont représentées deux courbes de refroidissement de solidification depuis l'état, amenant à une structure amorphe en vert et une structure cristalline en bleu.

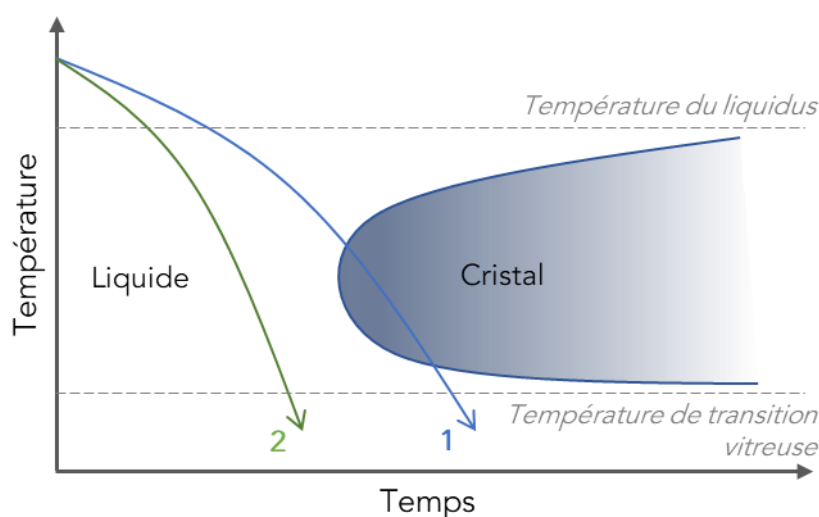


Figure 1. 2 : Diagramme TTT d'un système fictif illustrant deux parcours de refroidissement : refroidissement lent amenant à une structure cristallisée (1), refroidissement rapide amenant à une structure amorphe (2)

Dans le parcours noté 1, la vitesse de refroidissement est relativement faible ce qui donne un matériau cristallisé après solidification. Dans le parcours 2, le refroidissement est plus rapide, la zone de cristallisation est évitée et le matériau obtenu est amorphe. Tous les alliages ne peuvent cependant pas être obtenus sous forme amorphe. Il est courant de définir trois conditions permettant de former un verre métallique (Inoue, 2000) :

- L'alliage doit contenir au moins trois éléments et plus il y a de composants, plus il est facile de former un amorphe ;
- Les atomes doivent être de tailles significativement différentes, au moins 12 % pour les éléments principaux ;
- L'enthalpie de mélange des constituants principaux de l'alliage doit être négative.

L'idée générale de ces conditions est de rendre le mélange le moins apte à cristalliser, en choisissant des éléments et des proportions ne se prêtant pas à la formation d'un ordre à longue distance. En l'occurrence, les différences de tailles et affinités entre les atomes

réduisent la diffusion atomique et donc rendent l'arrangement difficile. Bien que ces critères donnent une idée de la marche à suivre pour obtenir un alliage amorphe, il existe cependant des exceptions à ces règles, comme la possibilité d'obtenir des systèmes binaires sous certaines conditions (Lozada-Flores et al., 2017) ou une enthalpie de mélange positive entre deux éléments (Kyeong et al., 2012). Les systèmes binaires sont majoritairement élaborés sous forme de rubans avec de grandes vitesses de refroidissement. Ces trois règles étant définies en 2000, il est de plus en plus courant de trouver des exceptions, grâce notamment aux développements de techniques d'élaboration permettant de réduire les vitesses de refroidissement.

Une autre limite pour l'obtention d'un verre métallique est la taille de la pièce élaborée. En effet comme expliqué précédemment, le refroidissement doit être suffisamment rapide dans l'intégralité de la matière pour extraire la chaleur. La vitesse de refroidissement n'est pas homogène dans le volume, le cœur étant refroidi plus lentement que la surface, il n'est pas possible d'obtenir des pièces en verre métallique de dimension trop importantes. Il est ainsi défini un diamètre critique pour chaque alliage, pouvant être moulé jusqu'à cette dimension pour obtenir un matériau amorphe. Au-delà, la cristallisation a lieu.

Le refroidissement depuis l'état liquide induit un réarrangement atomique qui réduit le volume du système et plus le réarrangement est important, plus le volume est faible. La cristallisation a lieu pour un refroidissement lent depuis l'état liquide, le volume du système est alors drastiquement réduit. Lors d'une solidification rapide empêchant la formation de phases cristallines, le système présente davantage de volumes piégés entre les atomes. La Figure 1. 3 représente la relation entre le volume spécifique d'une pièce (valable également pour son enthalpie) et la température lors du refroidissement. Ainsi, plus la solidification d'un alliage est rapide, plus il y a de volumes libres dans la pièce.

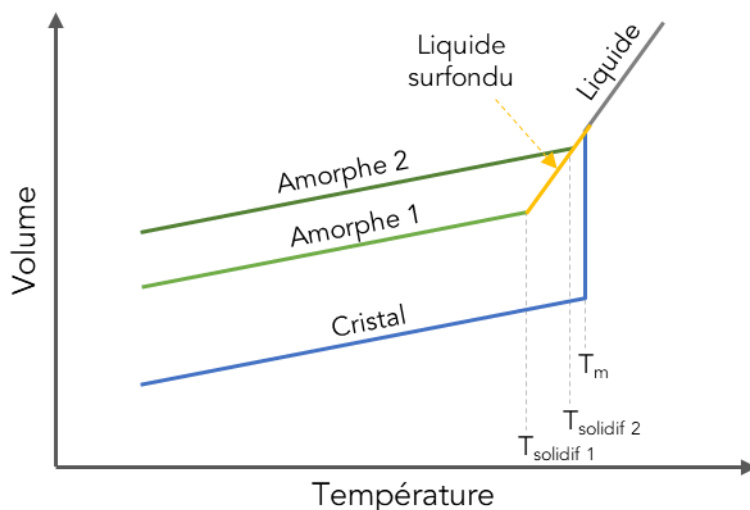


Figure 1. 3 : Schéma de la relation entre volume spécifique et température pour un alliage cristallin à la température de fusion  $T_m$  et deux alliages amorphes possédant des températures de solidification  $T_{solidif}$  différentes

### 1.1-3- Développement des verres métalliques

Une des premières structures amorphes métalliques est reportée sur un alliage Au-Si (Klement et al., 1960) et permise par un refroidissement rapide ( $10^6$  K/s) par trempe d'un ruban de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. À la suite de cette découverte, les verres métalliques sont de plus en plus étudiés et la compréhension sur la stabilité thermique des alliages permet d'accroître la dimension des pièces réalisées au-delà du millimètre, on voit alors apparaître des verres métalliques massifs (Chen, 1974). En parallèle du développement d'alliage se développent les techniques de production que l'on peut séparer en trois catégories en fonction de l'état du matériau de départ (Chatterjee, 2017) avec quelques exemples associés :

- État gazeux : la technologie *Physical Vapor Deposition* (PVD) est la plus courante pour la formation de verres métalliques depuis l'état gazeux, mais il existe également des techniques de *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Les dimensions accessibles par ces techniques restent toutefois limitées mais permettent par exemple d'étudier les effets d'échelle ;
- État liquide : la trempe sur roue est la plus ancienne technique utilisée pour la fabrication de verres métalliques et permet l'élaboration de rubans. Plus généralement les méthodes d'injection ou succion de métal liquide dans un moule en cuivre refroidi sont utilisées pour obtenir des pièces de grandes dimensions ;
- État solide : poudres métalliques alliées mécaniquement par agitation avec des balles dures (aciers inoxydables).

Dans le langage courant sont utilisés sans distinction les termes de verre et de solide amorphe car faisant référence au même état structural de la matière. Une distinction peut cependant être apportée : un verre est un solide non-cristallin obtenu par refroidissement à partir de l'état liquide, tandis qu'un solide amorphe est un matériau non-cristallin élaboré par n'importe quelle autre méthode.

Grâce aux techniques de refroidissement depuis l'état liquide dans un moule en cuivre, il est possible d'atteindre des diamètres critiques très importants, avec notamment plus de 70 mm pour le  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{30,14}\text{Ag}_{8,36}\text{Al}_8\text{Be}_{7,5}$  (Lou et al., 2011) et 80 mm pour le  $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$  (Nishiyama et al., 2012), c'est à ce jour le plus grand verre métallique massif reporté. Par ailleurs, les bases Zr, Pd et Ti sont les alliages les plus utilisés pour les verres métalliques, car en plus de leur capacité à être élaborés en relativement grandes dimensions, leur propriétés mécaniques (dureté, limite d'élasticité) et de surface (corrosion, résistance à l'usure) leur confèrent un large spectre d'applications comme la micromécanique (Louzguine-Luzgin et al., 2016) le médical (Li & Zheng, 2016) ou la microélectronique (Schroers et al., 2007). De nombreux autres alliages sont également étudiés comme les bases La, Mg, Pt ou Fe. Les éléments d'alliages se composent généralement de métaux de transition (Cu, Ag, Co, Ni) ainsi que d'autres métaux (Al, Be, Mg), même si certains éléments non-métalliques peuvent être ajoutés en plus faible proportion (B, P, C).

## 1.1-4- Modèles des structures

Avec le développement de verres métalliques au cours du temps, de nombreux modèles de structure sont proposés pour comprendre l'organisation atomique au sein du matériau. Nous nous intéressons en particulier à trois modèles, pouvant se combiner pour étudier les évolutions structurales : la théorie des volumes libres, le modèle des clusters atomiques et le modèle d'unité de flux.

La théorie des volumes libre est proposée initialement pour décrire le comportement de matériaux amorphes non-métalliques (Turnbull & Cohen, 1961) et est par la suite appliquée aux verres métalliques pour analyser les différents modes de déformations (Spaepen, 1977). Cette théorie est depuis reprise pour décrire la structure des verres métalliques et expliquer certaines évolutions structurales (relaxation) ou des mécanismes de déformation (bande de cisaillement) abordés dans la suite de ce chapitre. La Figure 1. 4 propose une représentation schématique d'un saut atomique et de la création d'un volume libre selon le modèle.

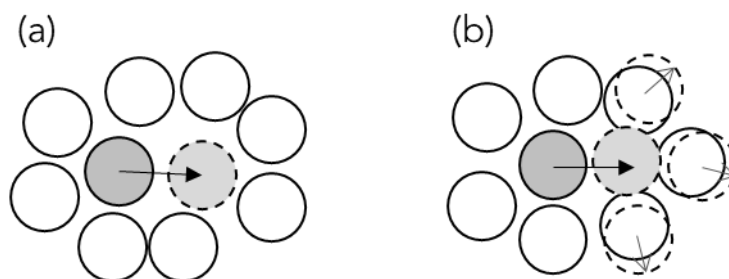


Figure 1. 4 : Schéma du modèle des volumes libres avec l'illustration d'un saut atomique (a) et la création d'un volume libre (b), d'après (Spaepen, 1977)

Dans ce modèle, les atomes peuvent se déplacer par diffusion dans les zones libres si le volume disponible est suffisamment important pour contenir leur volume, ces déplacements sont nommés sauts atomiques (a). Lorsqu'une contrainte est appliquée sur le système, une certaine quantité de volume libre est créée au moment où l'atome parvient dans un espace de volume plus faible que celui occupé initialement (b). Le modèle des volumes libres est utilisé pour décrire la plasticité et le comportement à chaud dans les verres métalliques. Il reste cependant limité pour comprendre la déformation pour les faibles températures. Suite à ce modèle, plusieurs études sont menées pour décrire la déformation sous  $T_g$  amenant à la description des *Shear Transformation Zone* (STZ) (Argon, 1979) (Falk & Langer, 1998) par mouvements de groupes d'atomes et non plus d'atomes individuels. Les STZ sont décrites dans la section suivante.

Le second modèle fréquemment utilisé pour décrire les structures des verres métalliques est le modèle des clusters atomiques. Les atomes sont organisés selon un empilement de polyèdres appelés clusters devenant l'unité de base pour décrire la structure (Wang, 1979), là où l'unité de base dans le modèle des volumes libres est chaque atome individuel. Un ordre à courte distance est décrit correspondant à la distance interatomique et un ordre à moyenne distance représente l'arrangement entre deux clusters (Miracle, 2004). Un atome soluté est entouré d'atomes solvants majoritaires pour former les clusters. Les clusters sont connectés entre eux par partage d'atomes solvants, tout en restant en nombre limités, ce qui empêche un ordre à longue distance. Les icosaèdres sont les polyèdres les plus couramment choisis

pour décrire la structure des verres métalliques car ils forment des clusters de haute densité. Un exemple d'un « supercluster » composé de deux clusters d'icosaèdres sur un alliage Cu-Zr est présenté en Figure 1. 5, il est obtenu par simulation moléculaire dynamique (Antonowicz et al., 2012).

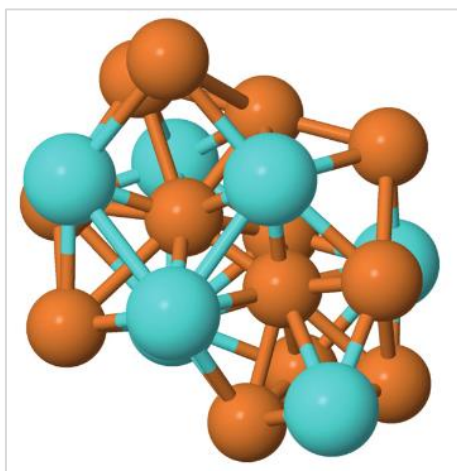


Figure 1. 5 : Modèle d'un supercluster de 20 atomes composé de deux clusters icosaèdres pour un alliage binaire de Cu (marron) et Zr (bleu) d'après (Antonowicz et al., 2012)

Enfin, le modèle d'unité de flux est proposé pour décrire la structure des amorphes comme des alternances de régions type liquide entourées d'une matrice de régions type solide en plus grande quantité. Les régions type liquide ont une densité et une viscoélasticité plus faible, possèdent plus de volumes libres et ont de fait une entropie plus grande que les régions type solide (Cohen & Grest, 1979). Appliqué aux verres métalliques, ce modèle permet de complexifier la compréhension de la structure (Liu et al., 2012) par rapport à la théorie des volumes libres. Une schématisation d'une structure atomique d'un amorphe alternant zones type liquide et type solide est proposée en Figure 1. 6.

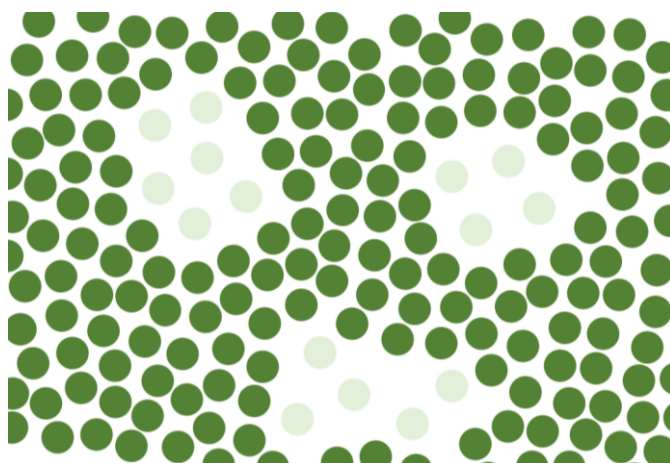


Figure 1. 6 : Schéma de la structure d'un verre métallique en 2D selon le modèle d'unité de flux, avec des zones type solide (foncé) et type liquide (clair)

Cette présentation des modèles de structure met en avant la complexité de la description de l'organisation dans les amorphes. Si le modèle des clusters peut permettre de visualiser l'organisation à moyenne distance des éléments chimiques, le modèle d'unité de flux amène



un point de vue plus large sur la structure et dans ces deux visions, la théorie des volumes libres peut s'intégrer aux modèles. Il est ici mis en avant le besoin de combiner les théories pour se rapprocher des observations faites lors de différentes expérimentations. Selon le phénomène physique étudié, chaque modèle peut permettre de comprendre le comportement du matériau, sur des aspects de déformation mécanique ou de relaxation structurale.

### 1.1-5- Propriétés mécaniques

À large échelle, les verres métalliques massifs possèdent une structure homogène dans le volume, ce qui leur confère des propriétés mécaniques isotropes, même après traitements thermiques, contrairement aux matériaux cristallins où certaines orientations de grains peuvent être préférentielles. Il est remarqué la tendance que les limites d'élasticité ainsi que les contraintes à rupture d'un alliage sont proportionnelles à la dureté et au module d'Young (Louzguine-Luzgin et al., 2012). Les verres métalliques possèdent généralement des duretés, limites d'élasticité et contraintes à rupture supérieures aux métaux cristallins et un module d'Young légèrement plus faible. Ils possèdent donc une grande déformation élastique (Champion & Blétry, 2009). Il n'est cependant pas possible de définir la catégorie verres métalliques selon une unique gamme de valeur de propriétés. Par exemple, les bases La possèdent globalement des modules d'Young autour de 40 GPa, contre 200 GPa pour les bases Fe (Louzguine-Luzgin et al., 2012). Les valeurs de chaque propriété sont aussi fortement dépendantes de l'alliage, même pour de faibles variations de composition, comme le montre le Tableau 1. 1 avec les valeurs de limites d'élasticité, de module d'Young et de dureté de deux alliages (Yokoyama & Inoue, 2007).

Tableau 1. 1 : Comparaison des propriétés mécaniques de deux alliages de composition proche, d'après (Yokoyama & Inoue, 2007)

Composition	Limite d'élasticité (MPa)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers (HV)
Zr <sub>46</sub> Cu <sub>34</sub> Ni <sub>8</sub> Al <sub>12</sub>	1777	111	562
Zr <sub>48</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>12</sub> Al <sub>10</sub>	1378	94	520

À température ambiante et plus généralement pour des températures éloignées de la  $T_g$  soit  $0,5 T_g$  au plus, la déformation dans les verres métalliques est qualifiée d'inhomogène, ou localisée. La faible plasticité à température ambiante limite l'utilisation des verres métalliques. En traction, la déformation élastique atteint généralement les 2 % et jusqu'à 1 % de déformation plastique en compression (Suryanarayana & Inoue, 2017). En jouant sur les éléments d'alliage ou sur les traitements thermiques des pièces, il est possible de voir une augmentation de la plasticité. La déformation inhomogène peut se résumer en trois étapes : formation puis propagation de bandes de cisaillement et rupture de l'échantillon.

Pour comprendre l'origine de la formation des bandes de cisaillement, des zones de transformation à l'origine du cisaillement sont définies (Argon, 1979), communément nommées *Shear Transformation Zones* (STZ). Ces zones apparaissent spontanément lors d'une sollicitation mécanique par exemple et il est possible de leur associer une énergie d'activation. Plus le chargement est important, plus la quantité de STZ l'est aussi. Lorsque la

limite élastique est atteinte, la propagation d'une ou plusieurs bandes de cisaillement le long des STZ se manifeste, vient alors la rupture du matériau. La propagation d'une ou plusieurs bandes de cisaillement s'accompagne d'une augmentation localisée de la température, pouvant parfois dépasser la température de fusion du verre et présenter alors des gouttelettes solidifiées sur le faciès de rupture. Le plan de rupture est orienté à environ  $45^\circ$  par rapport à la direction de sollicitation et le faciès de rupture présente une surface caractéristique composée de ramifications rappelant des veines. La Figure 1. 7 présente un échantillon de  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  (Vitreloy 1) après rupture le long d'une bande de cisaillement suite à un essai de compression à l'ambiante à une vitesse de déformation de  $10^{-2} s^{-1}$  (Sergueeva et al., 2005).

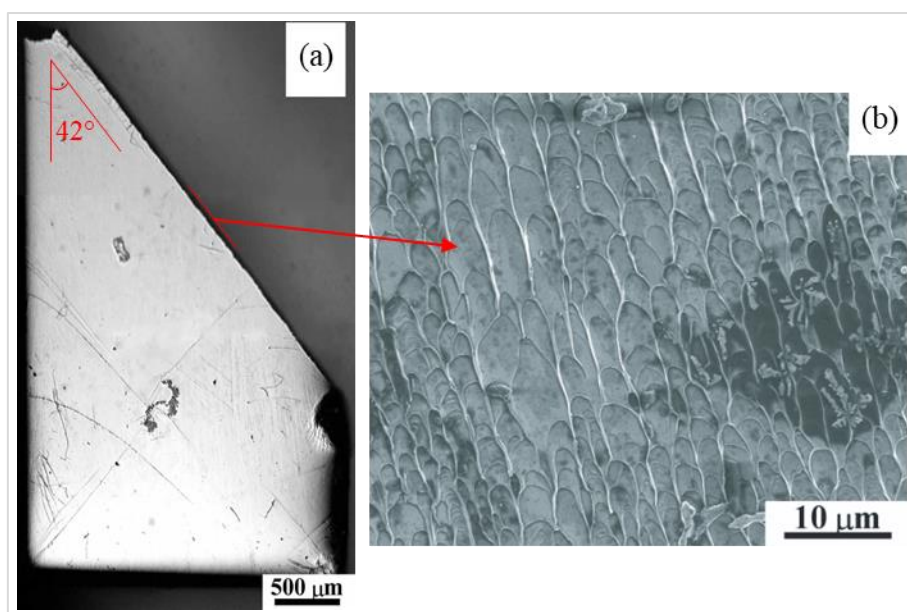


Figure 1. 7 : Images d'un échantillon de Vitreloy 1 après compression à  $10^{-2} s^{-1}$  à température ambiante, face latérale de l'échantillon (a) et faciès de rupture (b) d'après (Sergueeva et al., 2005)

Si les matériaux cristallins subissent un durcissement structural, rendant la déformation de plus en plus difficile lors de l'essai mécanique, il est possible dans les verres métalliques de voir la déformation comme un adoucissement structural dans les bandes de cisaillement. Cet adoucissement peut être expliqué par une diminution locale de la densité du verre et donc de sa viscosité. La présence de formes de veines sur le faciès de rupture en Figure 1. 7 est assimilable à la séparation mécanique rapide de deux surfaces planes solides séparées par une couche de fluide de plus faible viscosité, ce qui confirme l'hypothèse d'un adoucissement local (Spaepen, 1977).

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au comportement en déformation à chaud faisant appel à d'autres mécanismes présentés par la suite (1.III-). Plus de détails sur les propriétés mécaniques et la déformation des verres métalliques à température ambiante sont répertoriés dans la revue de (Greer et al., 2013).

## 1.II- Évolutions structurales dans les verres métalliques

Ici, nous discutons de la stabilité thermique des verres, ainsi que des différentes transformations structurales pouvant s'opérer par traitement thermique notamment. La relaxation structurale est évoquée avant d'aborder plus particulièrement les types de transformations exothermiques pouvant intervenir dans les verres métalliques. La cinétique de transformation associée à un événement exothermique et l'énergie d'activation sont ensuite présentées, avant de se concentrer sur les cas reportés pour le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ .

### 1.II-1- Transition vitreuse et stabilité thermique

Les évolutions structurales dans les verres métalliques sont des phénomènes thermiquement activés, pouvant être regroupées en deux catégories : les événements endothermiques comme la transition vitreuse ou encore la fusion, ainsi que des événements exothermiques avec par exemple la cristallisation. La Figure 1. 8 propose un schéma d'une signature d'un verre métallique en *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), caractérisation permettant d'analyser le flux de chaleur capté et émis par le matériau lors d'un traitement thermique depuis la température ambiante jusqu'à des températures dépassant sa température de fusion, afin d'interpréter les différentes évolutions structurales en fonction de la température.

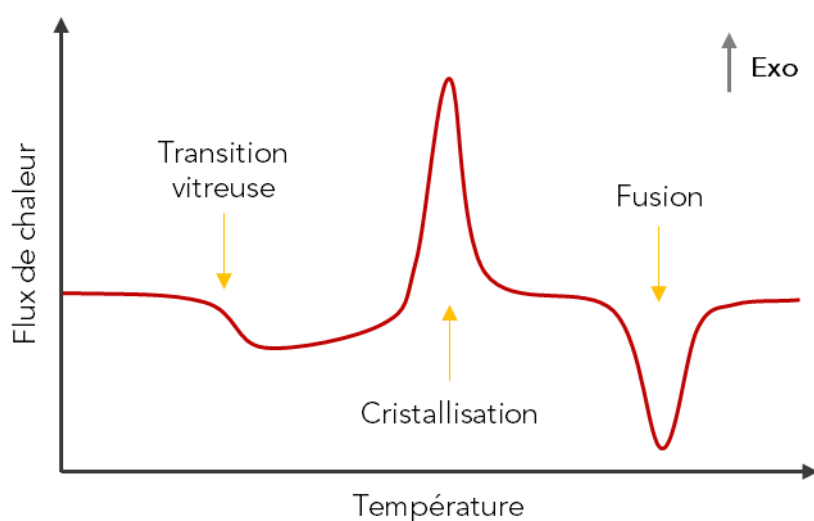


Figure 1. 8 : Schéma d'une signature en DSC d'un verre métallique fictif

La transition vitreuse peut être qualifiée comme le moment où la viscosité du matériau devient suffisamment faible, soit inférieure à  $10^{13}$  Pa.s (Chaudhari & Turnbull, 1978) pour mettre en mouvement les atomes, puis plus la température augmente, plus la viscosité diminue. À partir de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la mobilité atomique est initiée. La  $T_g$  est une température qui n'est pas intrinsèque au matériau, mais qui dépend des conditions de mesure, en particulier de la vitesse de chauffe du matériau, contrairement à la température de fusion par exemple correspondant à la rupture des liaisons à l'état solide. Le verre métallique est dans un état métastable cherchant à tendre vers une structure plus stable donc plus organisée. À partir d'une certaine température notée  $T_x$ , la cristallisation intervient grâce

à l'énergie thermique apportée, mais il faut toutefois noter que la cristallisation peut s'opérer sous cette température si le temps passé au-delà de  $T_g$  est suffisamment important. Plus la température est proche de  $T_x$ , plus le temps avant les premiers signes de cristallisation est court. La zone de température entre  $T_g$  et  $T_x$  est la zone de liquide surfondu, ou *Supercooled Liquid Region* (SLR) et il est courant de définir un  $\Delta T_x = T_x - T_g$  pour étudier la stabilité thermique d'un alliage. Un alliage ayant une grande SLR est plus stable thermiquement.

On définit par ailleurs la facilité à former un verre, ou capacité à s'amorphiser, plus généralement appelée *Glass Forming Ability* (GFA). Cette GFA est propre à chaque composition et plus elle est importante, plus il est facile de créer un amorphe de grande dimension. Plusieurs critères peuvent être considérés pour définir cette GFA. Des paramètres sont étudiés comme la température de transition réduite :  $T_{rg} = T_g / T_{liquidus}$ , la largeur de la SLR avec  $\Delta T_x$  ou encore le paramètre noté  $\alpha = T_x / T_{liquidus}$ . Il existe au total une quinzaine de critères reportés (Suryanarayana & Inoue, 2017), mais il n'y a pas de consensus sur le paramètre à privilégier car certains semblent plus adaptés à décrire la GFA de certaines bases que d'autres. La Figure 1. 9 présente un exemple de relation entre zone de liquide surfondu, vitesse de refroidissement et taille des pièces accessibles (Champion, 2011).

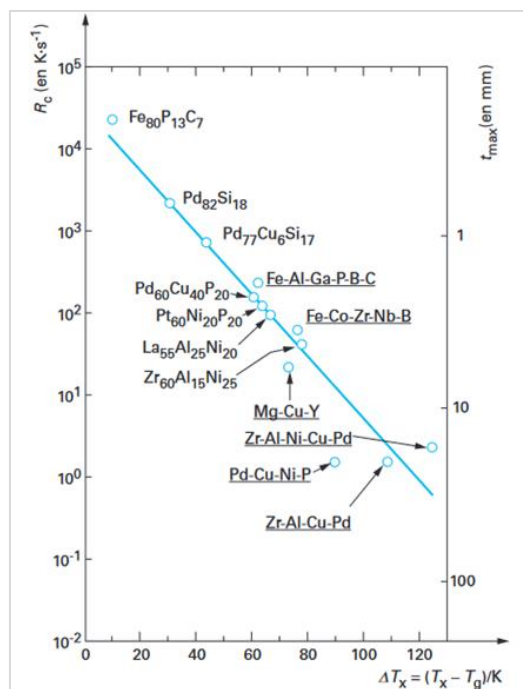


Figure 1. 9 : Relation entre taux de refroidissement critique nécessaire  $R_c$  pour obtenir une pièce amorphe et l'intervalle de la zone de liquide surfondu  $\Delta T_x$  pour différents alliages et taille de la pièce maximale associée  $t_{max}$ , d'après (Champion, 2011)

Cette figure illustre le fait qu'un alliage possédant une large zone de liquide surfondu, peut être élaboré en grande dimension avec une vitesse de refroidissement relativement faible pour son élaboration. Pour un alliage type ZrAlCuPd possédant un  $\Delta T_x$  de plus de 100°C, la taille maximale de la pièce dépasse les 20 mm de diamètre pour une vitesse de refroidissement de seulement 10 K/s. Si l'on associe la GFA au  $\Delta T_x$ , on considère alors qu'un alliage possédant une grande GFA a également un diamètre critique important et inversement.

## 1.II-2- Relaxation structurale

L'état amorphe est métastable ce qui implique que le système tend à s'organiser pour atteindre un état de plus basse énergie. Cette organisation est permise par un apport d'énergie extérieur comme une énergie mécanique ou thermique. Au-delà de  $T_g$ , la cristallisation peut intervenir au bout d'un certain temps sans avoir atteint la température de cristallisation, ce qui constitue une configuration stable de la matière. Des traitements thermiques sous  $T_g$  peuvent aussi permettre d'abaisser l'énergie du système par une relaxation structurale.

La relaxation structurale intervient lorsque le verre est maintenu pendant un certain temps à une température constante, généralement inférieure à sa  $T_g$  (Yu et al., 2013). Ce phénomène se traduit par l'évacuation des volumes libres, s'accompagnant d'une densification de la structure par rapport à l'alliage initial (Inoue et al., 1998). La relaxation structurale peut être partielle ou totale. En reprenant le modèle d'unité de flux Figure 1. 6, il est possible de distinguer deux types de relaxation, illustrées dans le schéma Figure 1. 10 : la relaxation  $\beta$  et la relaxation  $\alpha$ .

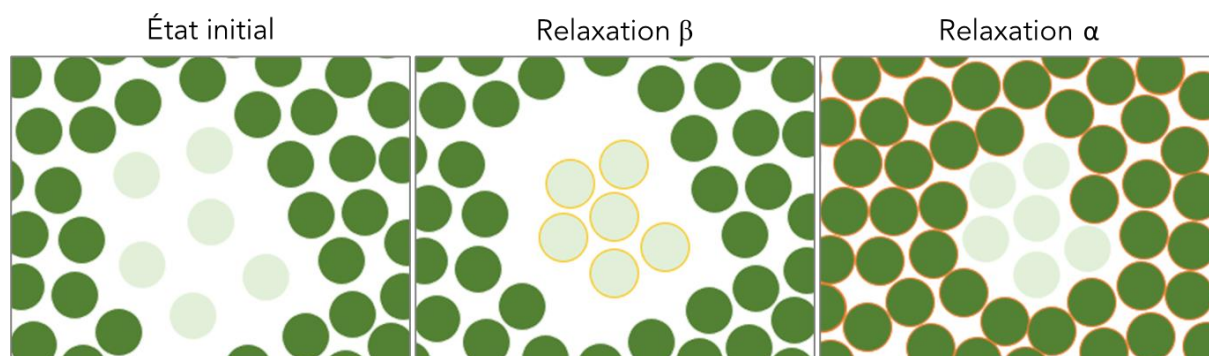


Figure 1. 10 : Schéma 2D de la relaxation  $\beta$  (centre) et  $\alpha$  (droite) lors d'un traitement isotherme de relaxation d'un verre métallique en comparaison avec son état initial (gauche)

Dans un premier temps à partir de l'état initial, les atomes des zones moins denses (type liquide) se rapprochent, peu d'atomes sont mis en mouvement, c'est la relaxation  $\beta$ . Il est mis en évidence une modification de l'ordre à courte distance sans changement significatif d'ordre à moyenne distance. Seules les régions types liquide sont impliquées dans la mobilité atomique et restent entourées de la matrice type solide immobile (Evenson et al., 2014). Au bout d'un certain temps de traitement thermique, les atomes des zones plus denses (type solide) se rapprochent, entraînant un mouvement à plus large échelle, c'est la relaxation  $\alpha$ . L'évacuation des volumes libres s'effectue alors par le mouvement de l'ensemble des atomes dans l'échantillon. Cette relaxation en deux étapes peut-être constatée et mesurée expérimentalement par des calorimètres de haute précision (Song et al., 2018) (Yu et al., 2013).

Les traitements de relaxation sont effectués pour modifier les propriétés de l'alliage tout en conservant une structure amorphe, en jouant sur la quantité de volume libre. Un traitement de relaxation peut par exemple conduire à une augmentation du module d'Young due à l'évolution de l'ordre chimique à courte distance (Evenson et al., 2014). Grâce à ces

traitements thermiques, il est de plus possible de quantifier la concentration de volumes libres à l'équilibre et son évolution en fonction de la température (Zhang et al., 2008). Les traitements de relaxation sont effectués à des températures plus ou moins éloignées de la  $T_g$  et durent de quelques secondes jusqu'à plusieurs heures. L'enthalpie de relaxation est d'autant plus importante que le temps de traitement l'est aussi, même si elle finit par saturer à un certain temps, marquant la fin de la relaxation structurale pour une température donnée. Un exemple sur l'alliage  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  est présenté en Figure 1. 11 montrant l'enthalpie de relaxation en fonction du temps passé à une température donnée et le temps nécessaire à la relaxation totale en fonction de la température de traitement (Qiao & Pelletier, 2011).

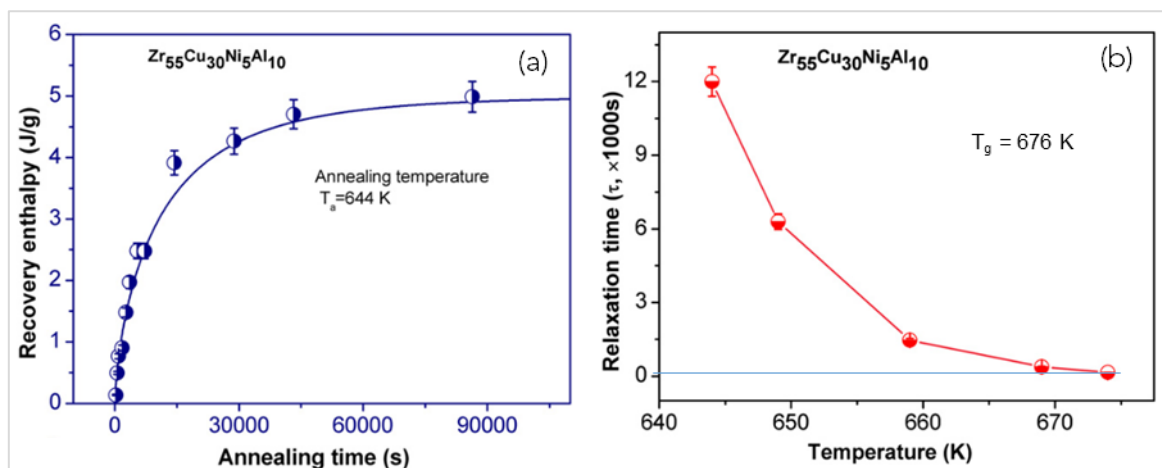


Figure 1. 11 : Enthalpie de relaxation en fonction du temps de traitement à une température donnée (a) et temps nécessaire à une relaxation totale en fonction de la température de traitement (b) pour le  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , d'après (Qiao & Pelletier, 2011)

Dans le graphe (a) sont présentés les résultats d'étude de relaxation sur le  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  traité thermiquement à  $T_g - 32^\circ\text{C}$  soit  $0,95 T_g$ . L'alliage possède une enthalpie de relaxation qui croît très rapidement jusqu'à 2,5 J/g au bout de 8000 s de traitement. Cette croissance ralentit ensuite jusqu'à saturer vers 12000 s de traitement où il est considéré que le matériau est complètement relaxé pour cette température. Une autre étude est réalisée pour définir le temps nécessaire à la relaxation du matériau en fonction de la température de traitement thermique (b). Plus la température du traitement est élevée, plus le temps nécessaire à la relaxation est faible, entre 12000 s à  $T_g - 32^\circ\text{C}$  et jusqu'à quelques secondes à  $T_g - 2^\circ\text{C}$ .

Nous nous intéressons maintenant aux transformations exothermiques intervenant au-delà de la transition vitreuse du matériau.



### 1.II-3- Transformations exothermiques : cristallisation

Au-delà de la transition vitreuse, dans la plupart des alliages métalliques amorphes, le signal DSC ne présente qu'un seul pic exothermique et la transformation associée est la cristallisation. Cette dernière est un phénomène thermiquement activé qui vise à réduire l'énergie du système en diminuant l'entropie : les atomes s'organisent sous forme de réseaux cristallins détectables notamment par analyse en Diffraction des Rayons X (DRX). L'allure du diagramme DSC est dans ce cas proche du schéma Figure 1. 8.

Dans le cas des matériaux au sens large, la cristallisation est divisée en une étape de germination, puis de croissance de grain. Deux types de germination sont définies : la germination homogène lorsqu'elle apparaît spontanément dans le volume et la germination hétérogène qui apparaît sur des sites de germinations préférentiels, comme des impuretés. Pour les verres métalliques, même s'il est usuel de considérer une germination homogène grâce à la structure amorphe elle-même homogène à grande échelle, il est possible de voir apparaître dans certains cas une germination hétérogène en présence de fluctuations locales de composition, apparaissant alors comme des sites préférentiels (Gravier, 2006). La croissance quant à elle est limitée par la diffusion possible des éléments métalliques constitutifs du matériau. Si la diffusion atomique est restreinte, la taille des cristallites obtenus est alors limitée à quelques nanomètres. La Figure 1. 12 présente un exemple de formation de cristallites dans l'alliage  $Pt_{49,95}Si_{6,4}B_{24}Ge_3Cu_{16,65}$  (Kazemi et al., 2017) suite à des traitements thermiques.

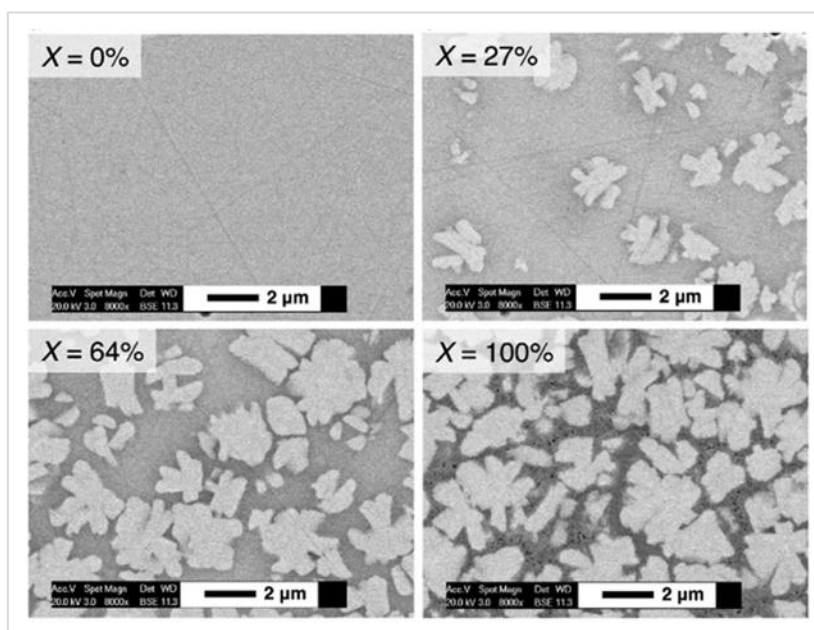


Figure 1. 12 : Clichés MET en champ clair représentant quatre degrés de cristallinité dans l'alliage  $Pt_{49,95}Si_{6,4}B_{24}Ge_3Cu_{16,65}$ , d'après (Kazemi et al., 2017)

La cristallisation suite aux traitements thermiques est progressive, quelques germes se forment dans l'ensemble du volume puis croissent petit à petit. Lorsque la cristallinité atteint 100 % dans l'alliage, il est constaté qu'il reste des zones inter granulaires qui peuvent représenter des phases cristallines de plus faible dimension, ou de l'amorphe résiduel dont la composition chimique ne permet plus la formation de germe. La cristallisation impacte les

propriétés mécaniques et peut aussi influencer sur les températures caractéristiques. La Figure 1. 13 présente trois exemples d'influence du taux de cristallisation sur les températures caractéristiques (Kazemi et al., 2017), sur la dureté et sur la contrainte à rupture (Gravier, 2006).

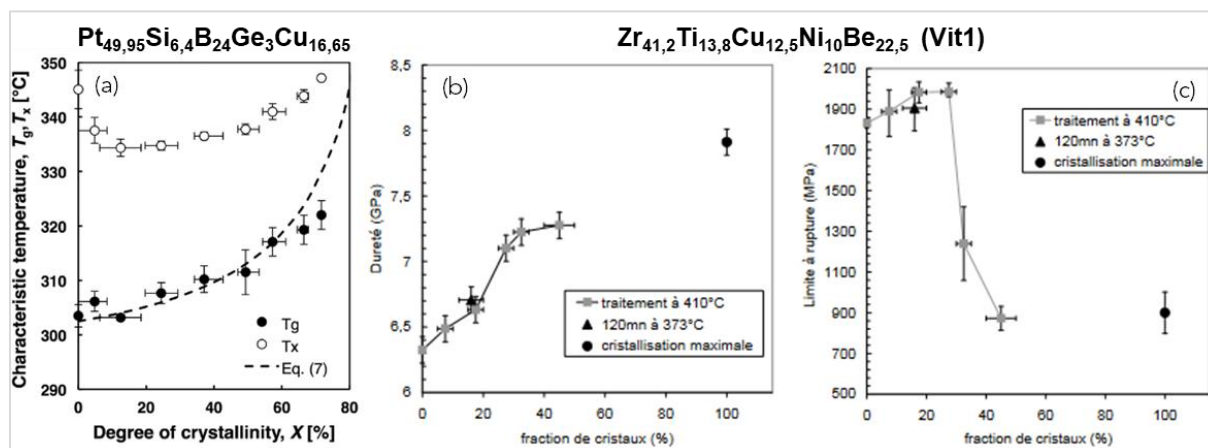


Figure 1. 13 : Évolution de  $T_g$  et  $T_x$  superposé à une courbe d'un modèle analytique pour le  $Pt_{49,95}Si_{6,4}B_{24}Ge_3Cu_{16,65}$  (a), d'après (Kazemi et al., 2017) et évolution de la dureté (b) et de la limite à rupture (c) pour le Vitreloy 1, d'après (Gravier, 2006), en fonction de la fraction cristallisée

Pour le  $Pt_{49,95}Si_{6,4}B_{24}Ge_3Cu_{16,65}$ , la  $T_x$  diminue dans un premier temps, puis réaugmente à partir de 12 % de cristallinité, tandis que  $T_g$  semble stagner jusqu'à ce même niveau de cristallinité, puis augmenter de 20°C après 70 % de cristallinité. Une évolution de la température de transition vitreuse peut être associée à un changement de composition de l'amorphe résiduel, causé par la cristallisation si la composition des cristallites formés diffère de celle de l'amorphe initial. Elle peut aussi être associée au fait que les cristaux diminuent la mobilité atomique, demandant alors plus d'énergie pour amorcer une transition vitreuse.

Pour le Vitreloy 1, la cristallisation partielle modifie de façon importante les propriétés mécaniques. Une fraction de cristaux jusqu'à 20 % engendre une augmentation de la dureté de 0,4 GPa et de près de 200 MPa sur la limite à rupture, ce qui semble bénéfique pour l'alliage en termes de résistance mécanique. En revanche, au-delà de 25 % de fraction cristallisée, la contrainte à rupture chute drastiquement, passant de 1950 MPa à 900 MPa lorsque le matériau est complètement cristallisé, tout en atteignant une dureté de 7,9 GPa. La présence de phases cristallines dans la matrice amorphe n'est donc pas nécessairement problématique et peut renforcer certaines propriétés tant que la fraction cristallisée reste limitée.

Dans certains systèmes, en particulier pour les bases Zr, plusieurs pics exothermiques peuvent être reportés, variables en intensités et en positions relatives. Ces différents pics attestent d'une succession de transformations de phases en différentes étapes menant l'alliage amorphe vers l'état cristallin. L'étude des transformations structurales s'opérant dans un alliage est couramment effectuée à travers des traitements isothermes dans la zone de liquide surfondu. Il existe alors deux cas de figure pouvant se présenter selon la position relative des pics exothermiques, résumés dans le schéma Figure 1. 14.



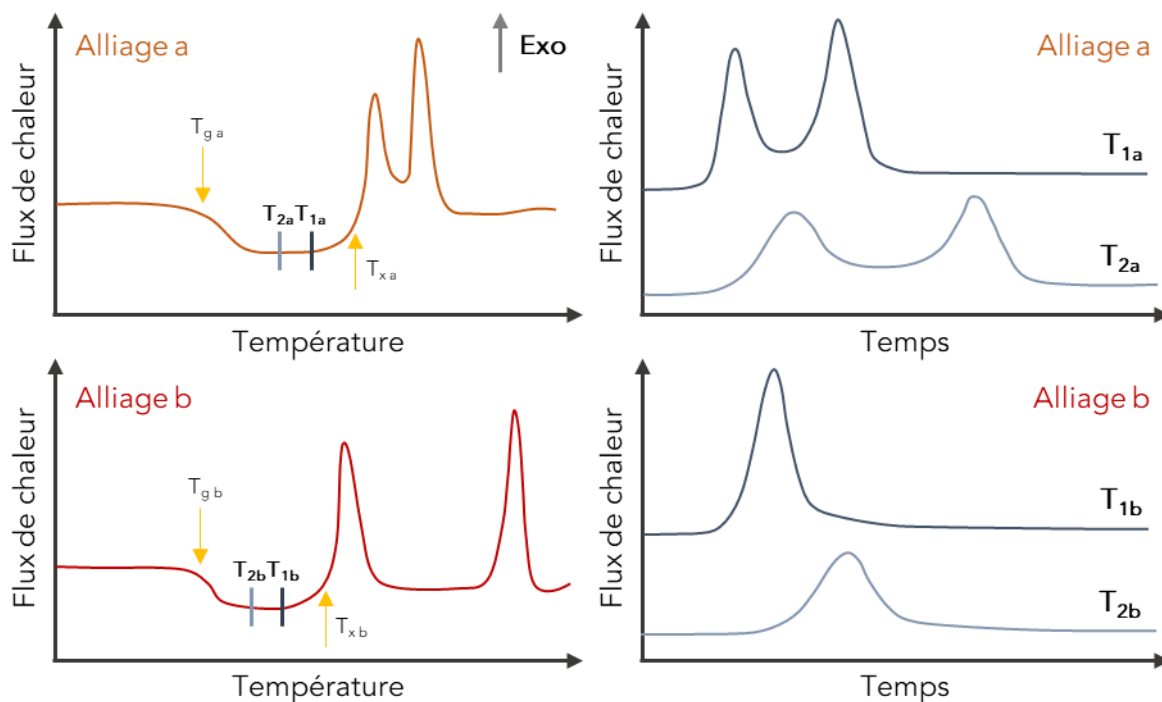


Figure 1. 14 : Schéma de courbes de DSC de deux alliages fictifs (gauche) et DSC en isotherme dans la zone de liquide surfondu associée (droite)

Dans l'exemple ci-dessus, l'alliage (a) possède deux pics exothermiques rapprochés voire partiellement confondus car la transformation associée au second pic se déclenche avant que la première ne soit achevée. Dans ce cas, lors de traitements isothermes dans la zone de liquide surfondu aux températures  $T_{1a}$  et  $T_{1b}$ , on retrouve aussi deux pics exothermiques (alliage (a) - graphe de droite). Pour le cas de l'alliage (b), seule la transformation associée au premier pic exothermique peut s'effectuer par un traitement isotherme à  $T_{1b}$  ou  $T_{2b}$ . Plus le traitement thermique est réalisé à haute température (toujours sous  $T_x$ ), plus la transformation s'opère tôt et sur un temps plus court. La cinétique de transformation est discutée dans la section suivante en 1.11-5-.

Selon les matériaux étudiés, différents types de transformation associées aux pics exothermiques sont mises en avant, nous pouvons illustrer des processus de réorganisation structurales en citant dans un premier temps des exemples au travers des courbes DSC de deux alliages en Figure 1. 15 avec le  $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$  (Liu et al., 2008) et le  $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$  (Dong et al., 2020).

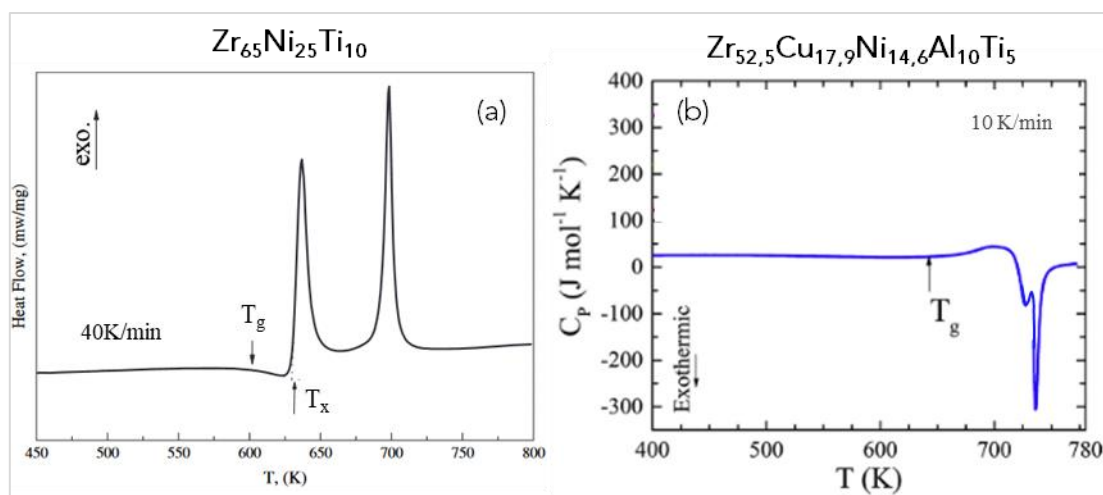


Figure 1. 15 : Courbes DSC de deux alliages présentant plusieurs pics exothermiques d'après  $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$  (a) (Liu et al., 2008) et  $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$  (b) (Dong et al., 2020)

Le  $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$  (a) présente deux pics exothermiques distincts d'intensités relativement proches et possède un  $\Delta T_x = 30^\circ C$ . Un traitement thermique isotherme à  $T_g + 14^\circ C$  est réalisé pendant différents temps et des caractérisations structurales sont effectuées pour déterminer les transformations associées au premier pic exothermique. Une étude *in situ* en *Small Angle X-Ray Scattering* (SAXS) permet de mettre en évidence une décomposition de phase, puis une nanocristallisation dès 3 min passées à  $T_g + 14^\circ C$ . La taille des nanocristaux est de l'ordre de 17 nm avec une très faible cinétique de croissance car leur diamètre ne semble pas évoluer entre 3 min et 40 min à cette température. Les auteurs expliquent cette cinétique par la diffusion à longue distance du Ni et une diminution de la mobilité atomique. Il est possible d'associer le premier pic exothermique à une germination de FCC<sup>1</sup>  $Zr_2Ni$  métastable principalement et de HCP<sup>2</sup>  $\omega$ -Zr(Ti) et une croissance limitée et le second pic est associé à une germination de BCT<sup>3</sup>  $Zr_2Ni$  stable avec une croissance importante (Liu et al., 2005).

Le  $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$  (b) présente deux pics exothermiques partiellement confondus, dont le premier est d'intensité bien plus faible que le second. Une fois encore pour étudier les transformations associées, un traitement thermique isotherme dans la zone de liquide surfondu est effectué. Contrairement au cas précédent, les pics exothermiques sont suffisamment proches pour que les deux transformations associées à chacun des pics soient accessibles par un traitement isotherme comme montré en Figure 1. 14. Différentes caractérisations sont réalisées en *in situ* dans la zone de liquide surfondu avec des études en rayonnement synchrotron ou en Microscopie Électronique à Transmission (MET) et permettent de mettre en évidence une succession de transformations structurales menant d'un état amorphe à cristallin. La Figure 1. 16 propose une schématisation des étapes de transformation avec les clichés associés obtenus en MET.

<sup>1</sup> FCC : *Face-Centered Cubic*, Cubique face centré

<sup>2</sup> HCP : *Hexagonal Close-Packed*, Hexagonal compact

<sup>3</sup> BCT : *Body-Centered Tetragonal*, Tetragonal centré

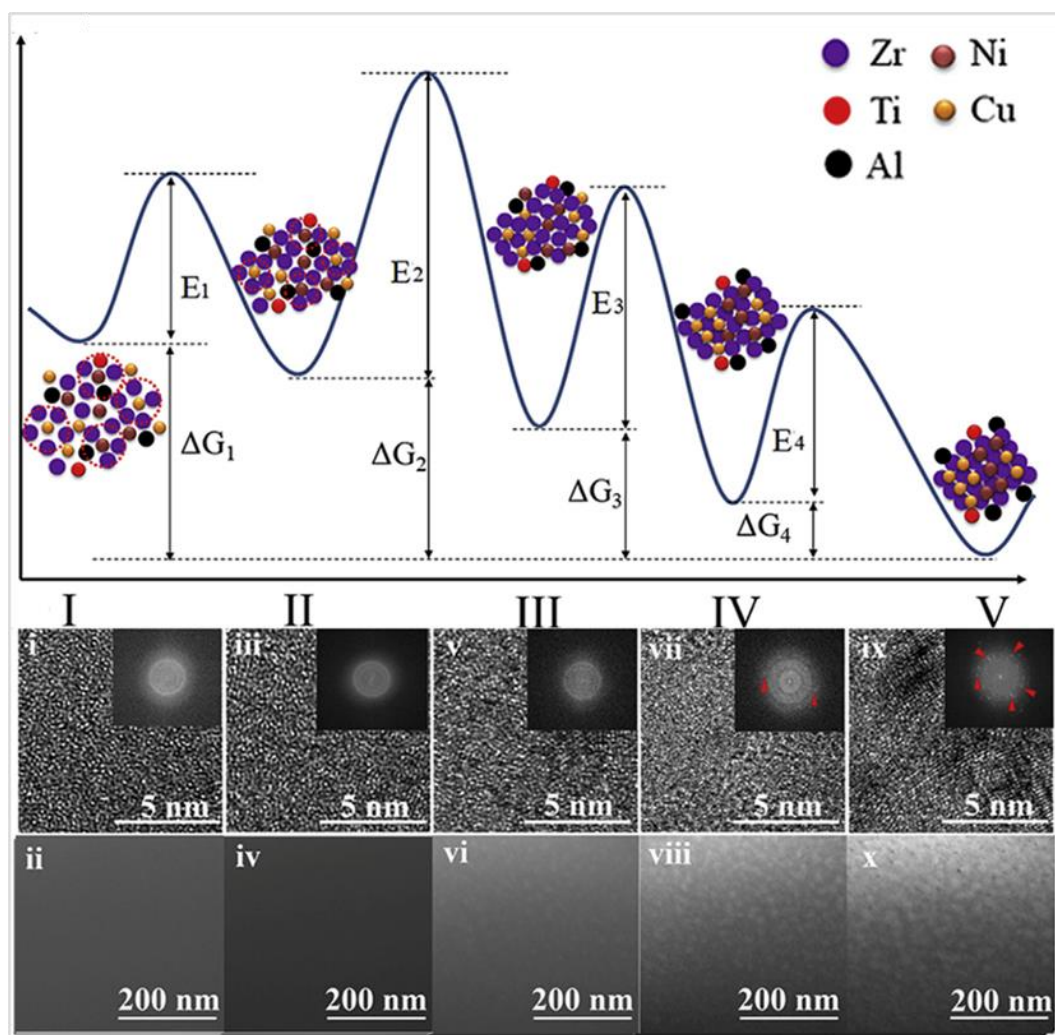


Figure 1. 16 : Schéma représentatif des étapes de transformation dans le  $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ , clichés et diagrammes de diffraction en MET associés d'après (Dong et al., 2020)

Le matériau reste dans l'état amorphe pendant un certain temps d'incubation (I), puis une évacuation des volumes libres que l'on peut voir comme une relaxation structurale intervient (II), ensuite a lieu une migration atomique selon les affinités chimiques des atomes (III), apparaissent alors des nanocristaux métastables à croissance limitée (IV), avec enfin la cristallisation de l'ensemble de la matière (V). Il est alors possible de rapprocher ces étapes IV et V avec celles constatées dans le premier pic exothermique du  $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ . Dans les deux cas, il est mis en avant la germination de nanocristaux métastables dont la croissance est limitée par la diffusion atomique aux interfaces, puis une cristallisation à plus grande échelle.

La présence ou non de plusieurs pics exothermiques et leur intensité relative est directement liée à la composition chimique du verre métallique même en modifiant légèrement les proportions des éléments. Deux exemples sont présentés par la Figure 1. 17 avec le signal DSC de cinq alliages de composition  $Fe_{76,5-x}C_6Si_{3,3}B_{5,5}P_{8,7}Cu_x$  avec  $x = 0, 0,5, 1, 2, 3$  (Jung & Yi, 2013) et quatre alliages de composition  $Zr_{56}Co_{44-x}Al_x$  avec  $x = 12, 14, 16, 18$  (Tan et al., 2012).

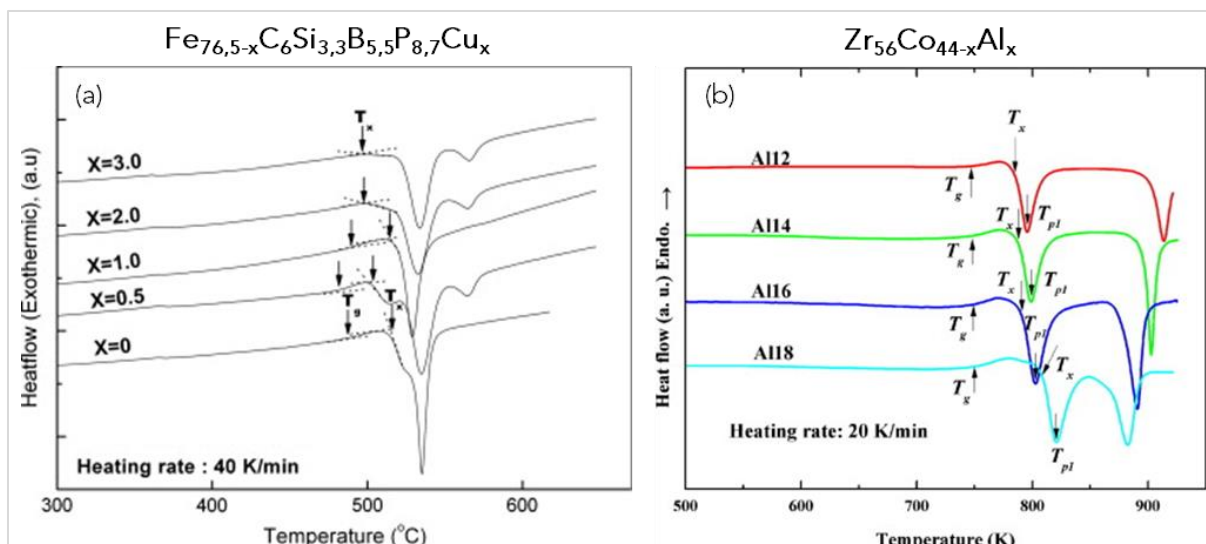


Figure 1. 17 : Courbes DSC sur deux alliages de composition variable avec  $Fe_{76,5-x}C_6Si_{3,3}B_{5,5}P_{8,7}Cu_x$  (a) (Jung & Yi, 2013) et  $Zr_{56}Co_{44-x}Al_x$  (b) (Tan et al., 2012)

Le  $Fe_{76,5-x}C_6Si_{3,3}B_{5,5}P_{8,7}Cu_x$  (a) présente entre un ( $x = 1$ ) et trois pics exothermiques ( $x = 0,5$ ) et les valeurs de  $T_g$  et  $T_{x1}$  varient d'une composition à l'autre. Les évolutions structurales de l'alliage sont particulièrement influencées par l'ajout de Cu même en très faible quantité (3 %at maximum). Ces pics exothermiques sont directement reliés aux phases formées et à la cinétique de cristallisation de chacune avec par exemple :

- Cu 0 % : Amorphe (A)  $\rightarrow$  A' +  $Fe_{23}C_6$   $\rightarrow$  A'' +  $Fe_3C$  +  $\alpha$ -Fe + ...
- Cu 0,5 % : Amorphe (A)  $\rightarrow$  A' +  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$  A'' +  $\alpha$ -Fe +  $Fe_3C$  +  $Fe_2P$   
 $\rightarrow$  A''' +  $\alpha$ -Fe +  $Fe_3C$  +  $Fe_2P$  +  $Fe_3Si$
- Cu 1 % : Amorphe (A)  $\rightarrow$  A' +  $\alpha$ -Fe +  $Fe_3C$  +  $Fe_2P$  + FeB

Dans le  $Zr_{56}Co_{44-x}Al_x$  (b) avec la variation de la quantité d'Al, seule la position relative des deux pics est influencée donc les valeurs des  $T_x$ , mais leur intensité et la  $T_g$  ne sont pas modifiées d'une composition à l'autre. L'augmentation de la concentration en Al (ou du rapport Al/Co) tend à diminuer l'écart de température entre les deux pics exothermiques, avec une augmentation de la valeur de  $T_{x1}$  et une diminution de celle de  $T_{x2}$ . Ces constatations ne sont par ailleurs pas expliquées.

Les exemples présentés dans cette section montrent la complexité des transformations exothermiques dans les verres métalliques, pouvant couvrir différents phénomènes comme une succession entre nanocristallisation (diamètre < 100 nm) puis cristallisation (diamètre > 100 nm), une transition amorphe-amorphe ou encore des cristallisations successives de différentes phases. Bien qu'un alliage puisse ne présenter qu'un seul pic exothermique, il est possible que différents types de transformations se succèdent, menant d'amorphe à cristallin. La présence de plusieurs pics peut être due aux différences d'activations thermiques d'un phénomène à l'autre et dans le cas d'un alliage ne présentant qu'un seul pic, les températures d'activation des différentes transformations peuvent être suffisamment proches et ainsi ne pas pouvoir distinguer chaque événement. Les énergies d'activation de ces événements sont parfois trop proches pour être distinguées par certaines caractérisations, ce qui explique

qu'une vitesse de chauffe faible en DSC puisse faire apparaître davantage de pics exothermiques comme le montre la Figure 1. 18 (Ivanov et al., 2020) (Dong et al., 2019).

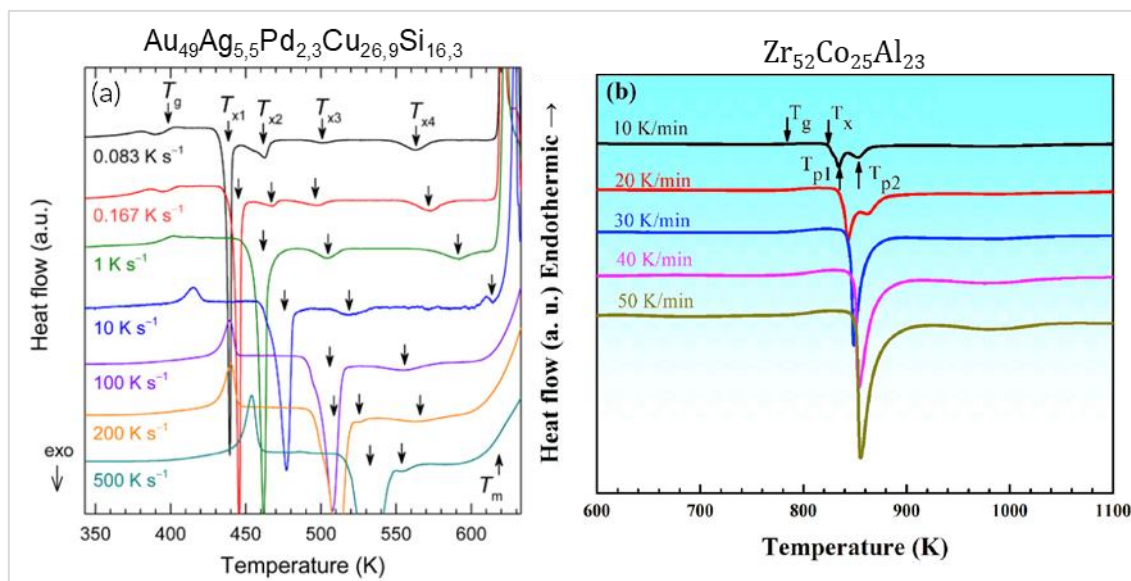


Figure 1. 18 : Courbes en DSC à différentes vitesses de chauffe pour deux alliages :  $Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$  (a) (Ivanov et al., 2020) et  $Zr_{52}Co_{25}Al_{23}$  (b) (Dong et al., 2019)

Pour l'alliage  $Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$  (a), entre deux et quatre pics exothermiques sont visibles sur la DSC à des vitesses de chauffe respectivement de 500 K/s et 0,083 K/s (soit entre 30000 K/min et 5 K/min). En augmentant progressivement la vitesse de chauffe, les deux premières transformations finissent par se superposer en un seul pic à partir de 1 K/s. La dernière transformation se décale au fur et à mesure vers les plus hautes températures, provoquant à partir de 10 K/s la disparition de celle-ci car la fusion du matériau intervient. La plage des vitesses de chauffe étudiée est ici très large, il est donc possible d'imaginer que la même observation pourrait être faite sur d'autres alliages étudiés habituellement à 20 K/min.

Le  $Zr_{52}Co_{25}Al_{23}$  (b) présente deux pics exothermiques à 10 K/min et 20 K/min qui finissent par se regrouper en un seul. Les deux étapes à l'origine de chaque pic s'effectuent alors dans un intervalle de temps restreint pour des vitesses de chauffe plus élevées. L'étude de cet alliage montre qu'un unique pic exothermique visible dans une DSC ne signifie pas nécessairement qu'une seule étape de transformation s'opère dans le matériau. La cristallisation peut être décrite comme une succession de phénomènes comme vu avec l'exemple du  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  en Figure 1. 16. Il est même possible qu'un pic exothermique n'aboutisse pas la cristallisation de l'alliage, c'est ce qui est vu dans la section suivante.

#### 1.II-4- Transformations exothermiques : transition amorphe-amorphe

Quelques études sont reportées sur la présence d'une transformation exothermique ne donnant pas lieu à une cristallisation. C'est le cas de l'alliage  $Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}$  dont la courbe en DSC est présentée en Figure 1. 19 en comparaison à un l'alliage  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  de composition proche mais ne présentant pas cette transformation.



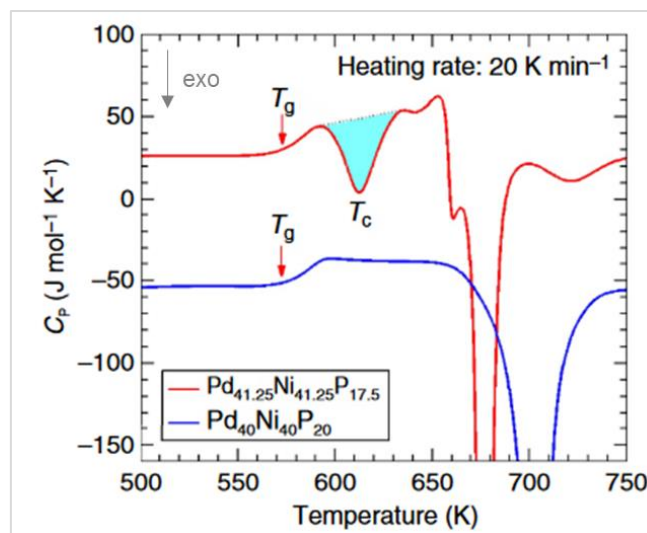


Figure 1. 19 : Courbes en DSC des alliages  $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$  et  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ , d'après (Lan et al., 2017)

Le  $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$  présente quatre pics exothermiques d'intensités très variables. L'étude de Lan et al., porte en particulier sur l'origine du premier pic car ce dernier est absent pour l'alliage de composition  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  et associe les autres pics à de la cristallisation. Les auteurs considèrent le premier pic comme un pic exothermique particulier ce qui est déjà reporté dans l'étude de cet alliage (Chen, 1976) et le terme « *anomalous* » ou « *unusual* » est repris dans d'autres publications sur des alliages présentant un pic exothermique avant la cristallisation (Luan et al., 2022) (Du et al., 2020). Dans ces cas, ce pic est associé à une transition amorphe-amorphe. Le  $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$  est étudié par rayonnement synchrotron *in situ*, à la température au sommet du pic exothermique notée  $T_c$  dans la DSC de la Figure 1. 19. Les analyses montrent qu'aucune phase cristalline ne se forme à l'issue de ce pic, y compris sur de très faibles dimensions. À partir d'une certaine température associée en DSC au début du premier pic exothermique, les analyses synchrotron décèlent une différence dans la forme des facteurs de structure au niveau du cinquième voisin par rapport à un atome de référence. Cela correspond à une modification structurale à moyenne distance. Les auteurs mettent également en évidence la présence d'une seconde phase amorphe à l'issue des traitements thermiques autour de  $T_c$  en considérant finalement la présence de deux zones de liquide surfondu. Cette phase n'est pas présente pour l'alliage  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  ne possédant pas de pic exothermique à cette température. Pour le  $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$ , une transition de phase amorphe-amorphe peut finalement être vue comme un réarrangement des clusters entre eux, d'où les modifications structurales à moyenne distance.

Pour approfondir la compréhension des changements structuraux associés à un pic exothermique, l'étude de la cinétique de transformation peut être mise en place, indépendamment du type de transformation ayant lieu (cristallisation ou non).

### 1.11-5- Cinétique de transformation et énergie d'activation

De nombreuses recherches portent sur les cinétiques de transformation des matériaux et plus particulièrement pour les verres métalliques sur la cinétique de cristallisation. Pour une étude cinétique, on cherche à connaître la fraction transformée en fonction du temps lors d'un traitement isotherme, ou en fonction de la température pour un traitement non-isotherme. Le moyen le plus couramment employé est d'étudier l'allure du flux de chaleur associé à la transformation par des analyses en DSC. La Figure 1. 20 présente la méthode de mesure de la fraction transformée  $\alpha$  à une température  $T$  lors d'une mesure non isotherme par DSC.

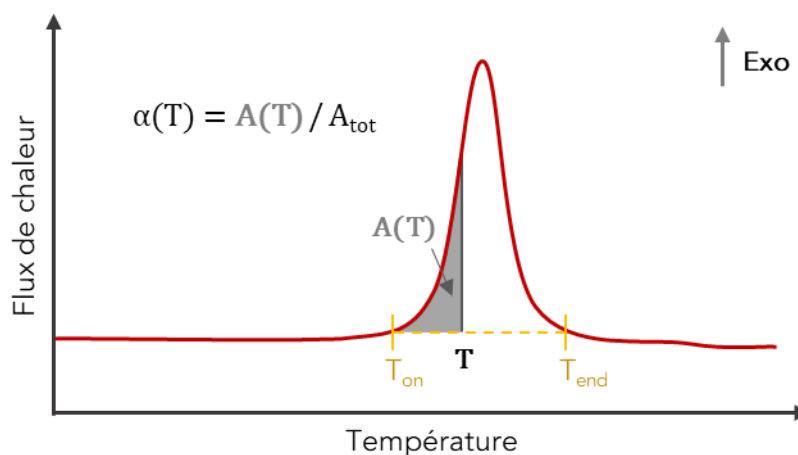


Figure 1. 20 : Schéma d'une transformation exothermique en DSC et méthode de mesure de la fraction transformée  $\alpha$  à une température  $T$

La valeur de l'intégrale du pic exothermique est proportionnelle à la transformation réalisée. On peut noter qu'il est possible d'étudier plus généralement une cinétique de transformation plutôt qu'une cinétique de cristallisation puisque plusieurs phénomènes peuvent être associés à un pic exothermique sans nécessairement amener à une formation de cristaux et sans que cette cristallisation soit complète en fin de transformation. Il est possible par une mesure d'aire sous la courbe de mesurer la fraction transformée  $\alpha$  en fonction de la température  $T$  selon :

$$\alpha(T) = A(T)/A_{tot} \quad (1.1)$$

avec :  $A(T) \rightarrow$  Aire à  $T$  (J/g) (surface grisée)

$A_{tot} \rightarrow$  Aire totale (J/g) (surface entre  $T_{on}$  et  $T_{end}$ )

De la même manière, il est possible d'étudier la cinétique de transformation en isotherme et de mesurer par la même méthode la fraction transformée en fonction du temps pour une température fixée, il vient alors :

$$\alpha(t) = A(t)/A_{tot} \quad (1.2)$$

La Figure 1. 21 présente l'allure des courbes attendues pour trois températures croissantes entre  $T_g$  et  $T_x$ .

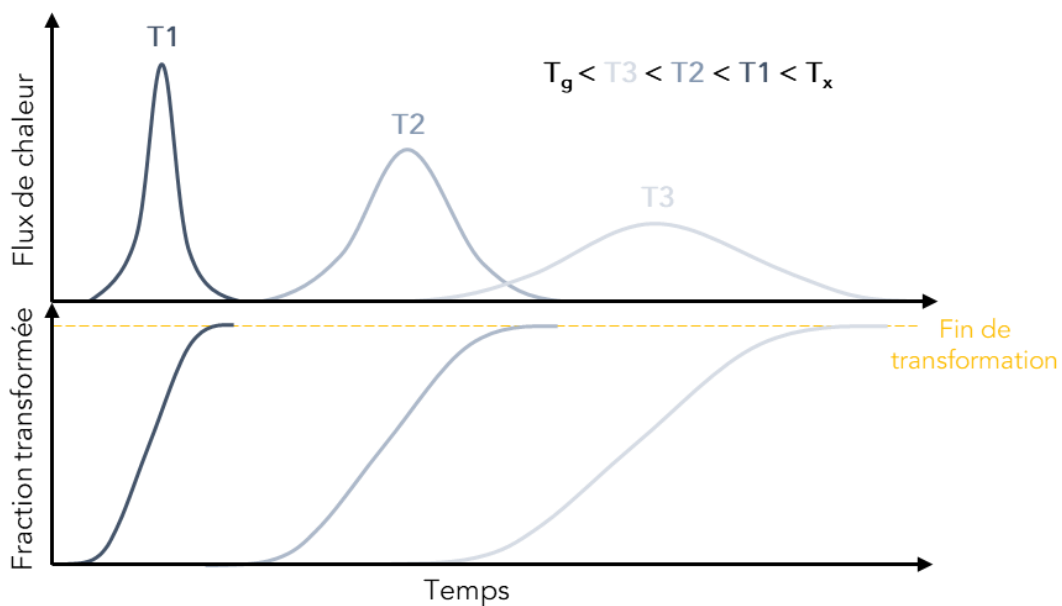


Figure 1. 21 : Tracé schématique d'un système fictif de la fraction transformée à partir des flux de chaleur en fonction du temps pour trois températures entre  $T_g$  et  $T_x$

Les courbes obtenues grâce aux mesures isothermes en DSC peuvent être associées à une étude paramétrique selon l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, plus simplement nommée l'équation de KJMA et exprimée sous la forme suivante (Pratap & Patel, 2012) :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-[k(t - \tau)]^n) \quad (1.3)$$

- avec :
- $k$  → Constante de réaction
  - $\tau$  → Temps d'incubation
  - $n$  → Exposant d'Avrami

Le temps d'incubation correspond au temps passé à une température avant la détection de la transformation, soit le temps avant démarrage de la courbe de la fraction transformée dans la Figure 1. 21. Dans le cas d'une étude sur la cinétique de cristallisation et en première approche, le coefficient d'Avrami permet de donner une information sur le type de cristallisation mis en jeu (Bletry, 2004).

Tableau 1. 2 : Valeurs de l'exposant d'Avrami en fonction des modes de croissance

Croissance	Géométrie	Nucléation	Valeur de n
Interfaciale	Plane	Rapidement épuisée	1
	Cylindrique		2
	Sphérique		3
Par diffusion	Plane	À taux constant	4
			0,5
	Cylindrique	Rapidement épuisée	1
			1,5
Sphérique	À taux constant	2,5	



## CHAPITRE 1 : Revue bibliographique

Pour l'étude des transformations structurales dans les verres métalliques, plusieurs limites sont mises en avant quant à l'interprétation de la valeur de l'exposant d'Avrami, comme certains cas présentant des valeurs supérieures à 4, ou une extension de l'approche en considérant un  $n$  variable avec la fraction transformée (Chen et al., 2006) (Bletry, 2004). Cette extension permet d'imaginer différents modes de croissance cristalline dans les verres tout au long de la transformation.

Pour approfondir la connaissance d'une transformation structurale, l'énergie d'activation  $E_a$  associée peut être calculée par l'équation de Kissinger (Kissinger, 1957) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + c \quad (1.4)$$

avec :

- $E_a$  → Énergie d'activation associée à la transformation (J.mol<sup>-1</sup>)
- $T$  → Température caractéristique (K)
- $\beta$  → Vitesse de montée en température (K.s<sup>-1</sup>)
- $R$  → Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- $c$  → Constante adimensionnelle

Pour ce faire, des études non-isothermes sont menées à différentes vitesses de montées en température et la valeur de l'énergie d'activation associée à une température caractéristique en est déduite. Le Tableau 1. 3 résume les valeurs d'énergies d'activation associées à  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  pour différents alliages base Zr.

Tableau 1. 3 : Valeurs d'énergies d'activation associées aux températures caractéristiques  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  pour neuf alliages base Zr

Référence	Alliage	Énergies d'activation associées à ... (kJ/mol)		
		$T_g$	$T_x$	$T_p$
(Tan et al., 2021)	Zr <sub>58</sub> Cu <sub>12</sub> Ni <sub>12</sub> Al <sub>15</sub> Nb <sub>3</sub>	263	320	293
(Zhang et al., 2013)	Zr <sub>45</sub> Cu <sub>45</sub> Ag <sub>7</sub> Al <sub>3</sub>	377	307	340
(Rashidi et al., 2018)	Zr <sub>47</sub> Cu <sub>47</sub> Al <sub>6</sub>	303	336	284
(Peng et al., 2014)	Zr <sub>60</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>5</sub> Al <sub>10</sub>	383	290	325
(Mohammadi Rahvard et al., 2018a)	Zr <sub>56</sub> Co <sub>24</sub> Ag <sub>4</sub> Al <sub>16</sub>	402	336	327
(Mohammadi Rahvard et al., 2018b)	Zr <sub>56</sub> Co <sub>22</sub> Cu <sub>6</sub> Al <sub>16</sub>	323	315	307
	Zr <sub>56</sub> Co <sub>28</sub> Al <sub>16</sub>	356	313	301
(Dong et al., 2019)	Zr <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>20</sub>	923	352	408
	Zr <sub>52</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>23</sub>	779	313	322

Globalement pour les alliages massifs base Zr, les énergies d'activation associées à  $T_x$  et  $T_p$  sont comprises autour de 350 kJ/mol, avec ici les extrema à 284 kJ/mol (Rashidi et al., 2018) et 408 kJ/mol (Dong et al., 2019). En revanche, les valeurs d'énergies d'activation associées à  $T_g$  semblent bien plus dispersées, avec un minimum à 263 kJ/mol (Tan et al., 2021). Dans

les études de (Dong et al., 2019), les valeurs reportées sur les énergies d'activation associées à  $T_g$  sont bien plus importantes que pour les autres alliages, avec 779 kJ/mol pour le  $Zr_{52}Co_{25}Al_{23}$  et 923 kJ/mol pour le  $Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$ . Ces deux alliages semblent être des cas particuliers car peu d'études reportent des valeurs aussi importantes pour une énergie d'activation.

Les études sur les évolutions structurales sont présentées jusqu'à présent pour un grand nombre d'alliages, intéressons-nous plus particulièrement aux résultats reportés sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ .

### 1.II-6- Revue des études sur le $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$

Le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  est un alliage ternaire remarquable notamment pour son grand diamètre critique reporté à 18 mm (Wada et al., 2009). Cette partie vise à faire un bilan des évolutions structurales relevées dans l'alliage. La Figure 1. 22 présente la superposition des courbes de DSC acquises à 20°C/min. Même s'il n'est pas possible de s'affranchir des différences éventuelles entre l'équipement de mesure ou la taille des échantillons, la comparaison permet de donner une vision d'ensemble sur la variabilité des résultats.

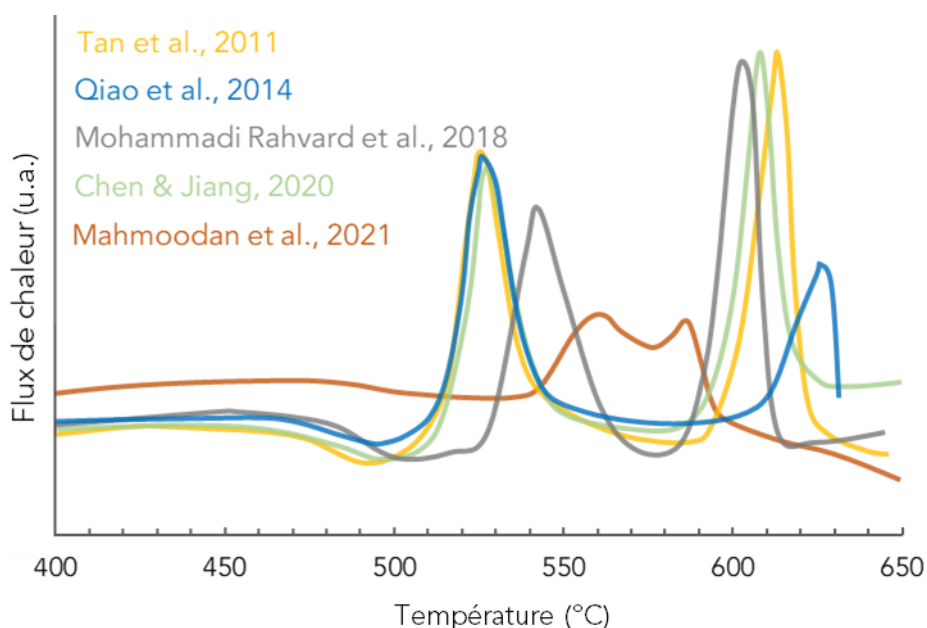


Figure 1. 22 : Comparaison des courbes en DSC effectuées à 20°C/min sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  d'après (Tan et al., 2011), (Qiao et al., 2014), (Mohammadi Rahvard et al., 2018a), (Chen & Jiang, 2020a) et (Mahmoodan et al., 2021)

Le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  présente deux pics exothermiques mais cette figure montre en premier lieu l'absence de consensus sur l'allure de sa courbe en DSC même à composition fixée. Il semble peu probable que la variation des positions relatives des pics exothermiques soit due aux variations expliquées plus haut (équipement, échantillon) car la transition vitreuse se trouve dans la même gamme de température pour tous les auteurs avec quelques degrés de différences sur la valeur de  $T_g$ . Pour Tan et al., Qiao et al. et Chen et Jiang, le premier pic exothermique se trouve à la même position en température. En revanche, la position du second pic varie d'un auteur à l'autre. On peut noter l'écart particulièrement important de la

courbe de Mahmoodan *et al.* par rapport aux autres. D'autres différences sur les propriétés mécaniques sont de plus relevées comme une plasticité de l'ordre de 1 % contre 10 % pour Tan *et al.* par exemple, ces travaux ne sont donc pas utilisés pour la comparaison avec nos résultats dans les chapitres suivants.

Les transformations associées aux deux pics exothermiques du ZrCoAl sont étudiés par plusieurs auteurs par des traitements thermiques suivis de caractérisation structurales notamment en DRX (Chen & Jiang, 2020b) (Qiao *et al.*, 2014) (Tan *et al.*, 2011). La Figure 1. 23 présente des diffractogrammes réalisés suite à des traitements thermiques.

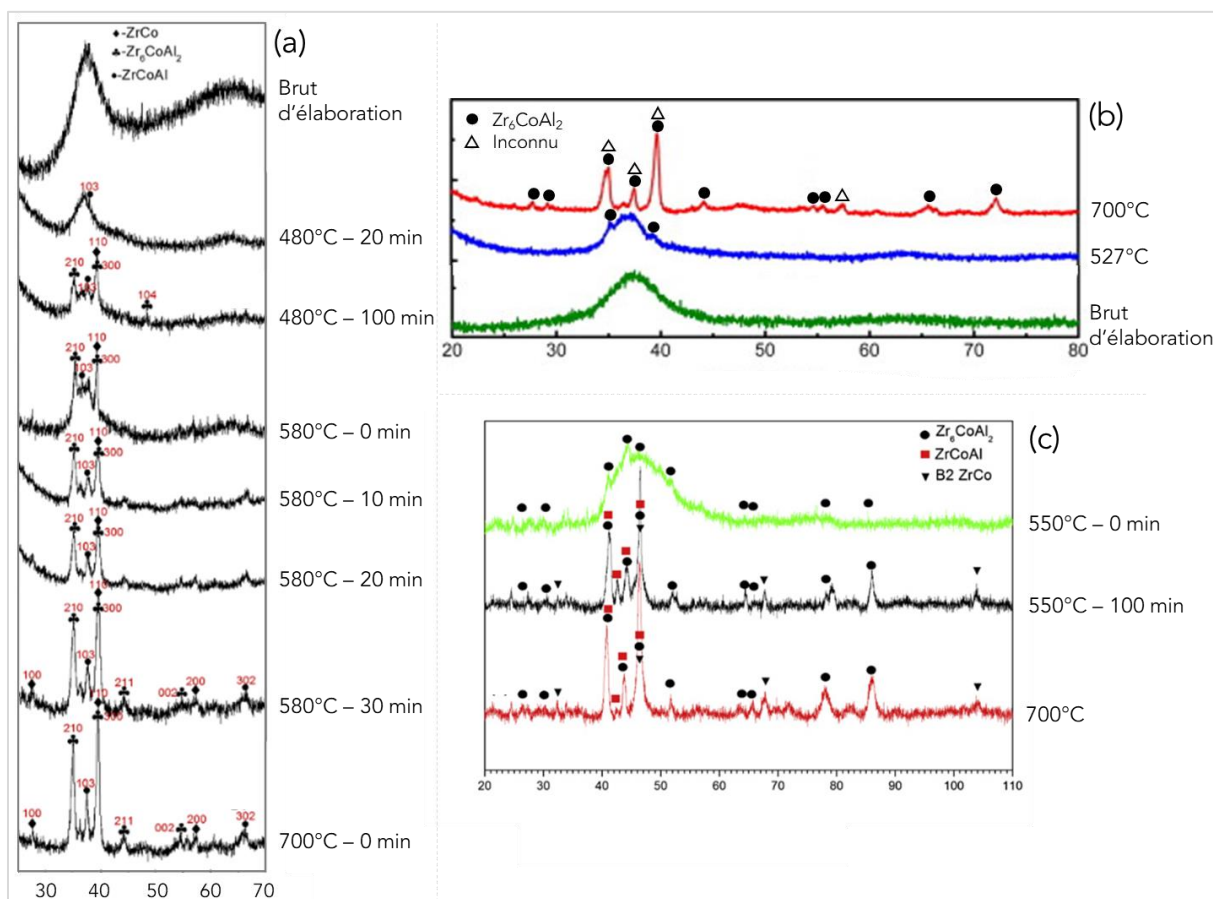


Figure 1. 23 : Comparaison des diffractogrammes selon traitements thermiques sur le ZrCoAl, d'après (Chen & Jiang, 2020b) (a), (Qiao *et al.*, 2014) (b) et (Tan *et al.*, 2011) (c)

Les caractérisations des échantillons ayant subi des traitements thermiques à 700°C au-delà du second pic exothermique montrent par DRX la présence de phases cristallines telles que ZrCoAl, B2 ZrCo et Zr<sub>6</sub>CoAl<sub>2</sub>. Selon les études de Chen et Jiang dans la Figure 1. 23(a), la cristallisation de ces phases démarre entre T<sub>g</sub> et T<sub>x1</sub> dès 20 min de traitement, vient alors une cristallisation progressive avec de moins en moins d'amorphe car les bosses de diffusion disparaissent. En revanche, pour Qiao *et al.* (b) et Tan *et al.* Figure 1. 23(c), pour respectivement T<sub>p1</sub> et 550°C (température en fin de premier pic exothermique), des pics de diffraction peu intenses associés à la phase Zr<sub>6</sub>CoAl<sub>2</sub> apparaissent sur la bosse de l'amorphe. Cela signifie que le premier pic exothermique peut être associé à une cristallisation partielle de la phase Zr<sub>6</sub>CoAl<sub>2</sub>. On peut cependant noter que la DRX ne constitue pas une

caractérisation structurale suffisamment fine pour attester la présence de cristaux nanométriques. En reprenant la Figure 1. 22, on constate la similitude des diagrammes DSC pour Chen et Jiang et Tan *et al.*, mais les résultats des caractérisations des pics exothermiques sont différents. Si les auteurs s'accordent sur le fait que le second pic exothermique marque une cristallisation, il est alors possible de le considérer comme un pic de cristallisation à l'issue duquel il n'existe plus de phase amorphe. En revanche, les transformations structurales ayant lieu dans le premier pic exothermique sont de différentes natures d'un auteur à l'autre, aussi bien dans la cinétique de transformation que dans l'origine, la nature et la taille des phases formées.

Une autre étude peut être présentée comme se démarquant des précédentes en proposant une autre vision de l'alliage. Elle est issue des travaux de thèse d'Eliott Guérin effectuée au laboratoire SIMaP sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  (Guérin, 2022). Les matières premières, ainsi que les équipements de caractérisation sont les mêmes qu'employés dans nos travaux.

L'étude présente des traitements de relaxation jusqu'à 60 min à une température de  $T_g - 30^\circ C$  ( $0,96 T_g$ ) et montre que les propriétés mécaniques du matériau semblent peu influencées par ce traitement. Pour des traitements thermiques plus longs, pendant 48 h à  $0,9 T_g$  la dureté Vickers initialement 527 HV pour un échantillon brut d'élaboration augmente à 571 HV après relaxation. Cette augmentation de dureté est également constatée par Qiao *et al.*, passant de 525 HV à 555 HV après traitement de relaxation à  $0,9 T_g$  pendant 16 h. Il est montré que l'alliage subit une relaxation  $\beta$  puis  $\alpha$ , mais ses propriétés semblent globalement peu impactées par la relaxation ce qui suggère une bonne stabilité thermique (Guérin, 2022).

La cinétique de transformation du ZrCoAl est étudiée par Mohammadi Rahvard *et al.* et Guérin qui reportent des valeurs d'énergie d'activation associées à  $T_g$ ,  $T_{x1}$  et  $T_{p1}$  de respectivement 356 kJ/mol, 313 kJ/mol et 301 kJ/mol et 1187 kJ/mol, 550 kJ/mol et 584 kJ/mol, ce qui montre une nouvelle fois l'absence de consensus sur la caractérisation de cet alliage.

De plus, une plus grande variabilité des propriétés mécaniques est mise en avant chez Guérin, ce qui montre l'influence de la structure interne de chaque pièce et échantillon en sortie d'élaboration. Par les différentes caractérisations structurales et mécaniques effectuées, il propose alors une vision de l'alliage comme étant structurée sous forme de zones denses organisées par polyèdres et de zones moins denses d'où peuvent apparaître les STZ. Les polyèdres considérés sont des cluster icosaèdres, que l'on retrouve sous le terme *icosahedral short-range order* (ISRO). Comme il n'est pas possible de paver l'espace avec uniquement des icosaèdres représentant une structure dense, un certain volume du matériau doit être occupé par des zones moins denses contenant des volumes libres. La Figure 1. 24 présente la vision multi-échelle de la structure du ZrCoAl selon Guérin.

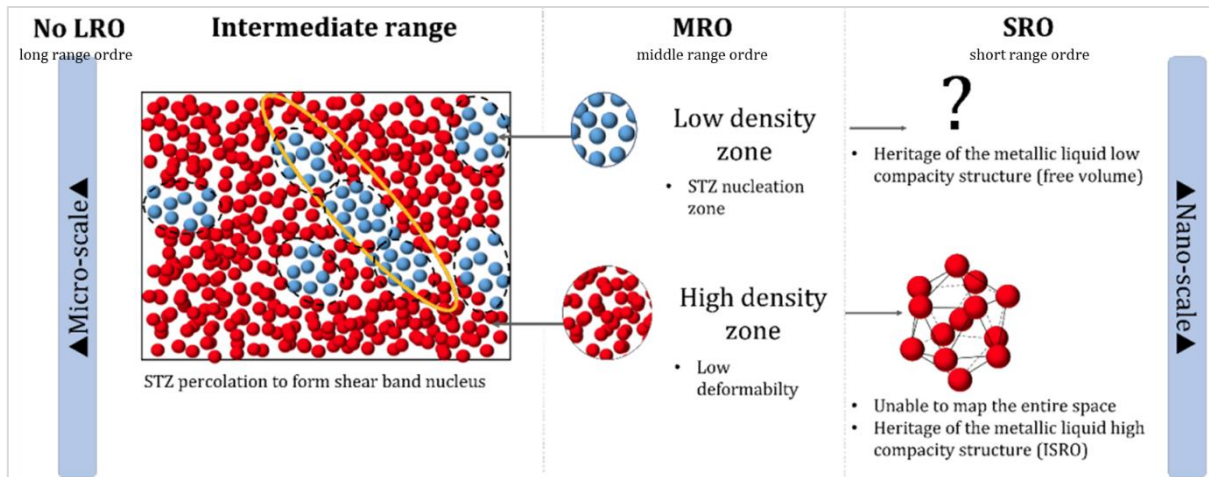


Figure 1. 24 : Vision multi-échelles de la structure du ZrCoAl, d'après (Guérin, 2022)

Ce schéma nous donne une visualisation de la structure de l'alliage  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  brut d'élaboration, établie à partir des modèles présentés plus hauts. Dans nos recherches, nous nous intéressons aux évolutions structurales s'opérant dans le matériau et leur impact sur la déformation. La section suivante aborde le comportement mécanique des verres métalliques à haute température.

## 1.III- Déformation à chaud des verres métalliques

Les modes de déformation suivis par les verres métalliques sont propres à leur structure amorphe, leur comportement mécanique est ici présenté grâce aux modèles de structure proposés plus haut. Nous montrons dans un premier temps la transition s'opérant entre une déformation localisée (vue en 1.I-5-) et un régime de déformation homogène. La déformation à chaud est ensuite détaillée à travers les liens entre températures et comportement mécanique et son influence sur la viscosité.

### 1.III-1- Transition vers un régime homogène

À partir d'une certaine température lors d'un essai mécanique, la déformation passe d'un régime inhomogène vers un régime homogène, elle est alors généralisée et non plus localisée. Il existe une transition d'un mode de déformation à l'autre dépendant de la température ainsi que de la vitesse de déformation comme le montre le schéma en Figure 1. 25.

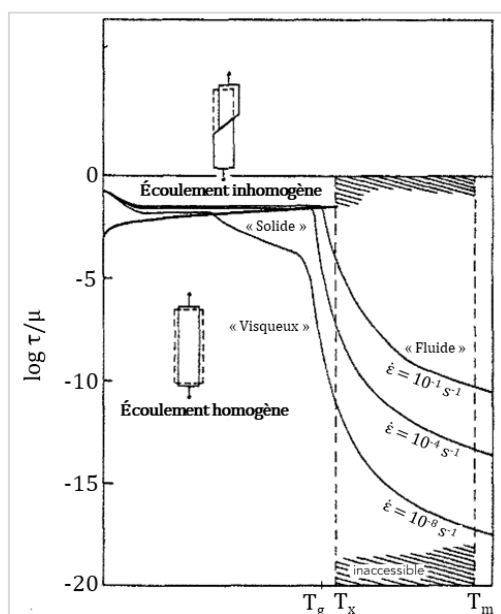


Figure 1. 25 : Carte schématique des mécanismes de déformation d'un verre métallique en fonction de la température, présentant les écoulements homogène et inhomogène, avec  $\tau$  la contrainte de cisaillement,  $\mu$  le module de cisaillement et  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation, d'après (Spaepen, 1977)

Plus la vitesse de déformation est faible, plus le régime homogène est accessible aux températures inférieures à  $T_g$ . Cela revient à considérer qu'en déformant lentement le matériau, les phénomènes amenant à une déformation homogène, c'est-à-dire la mise en mouvement de l'ensemble des atomes est facilitée.

### 1.III-2- Déformation à chaud

Les verres métalliques présentent peu de déformation plastique à froid, en revanche, en s'approchant de la température de transition vitreuse voire en la dépassant, la plasticité augmente considérablement, permettant par exemple la mise en forme de la matière. Contrairement à la déformation à température ambiante s'opérant par l'activation des STZ, le régime de déformation à chaud met en mouvement l'ensemble des atomes dans l'échantillon. Ce mouvement global et homogène est permis par l'activation thermique de la mobilité atomique, conférant alors une viscosité du matériau réduite et décroissante avec la température. En d'autres termes, plus la température est importante, plus la mobilité atomique et donc la déformation plastique le sont aussi. La Figure 1. 26 montre l'élongation particulièrement importante de l'alliage  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  lors d'un essai de traction à une température comprise dans sa zone de liquide surfondu (Kawamura & Inoue, 1999).

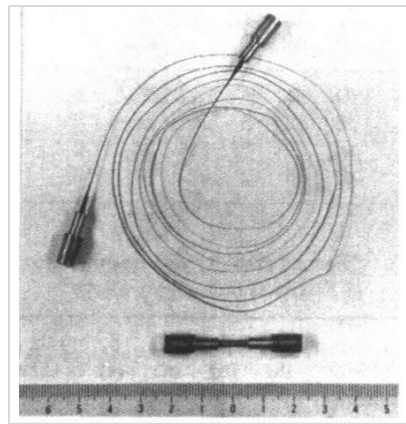


Figure 1. 26 : Photographie d'un verre métallique  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  avant et après essai de traction dans sa zone de liquide surfondu, d'après (Kawamura & Inoue, 1999)

L'augmentation de la température d'un verre engendre à une diminution de la viscosité des verres métalliques, il est donc plus facile de les déformer et de les mettre en forme en les chauffant à haute température. La température lors d'un essai mécanique doit cependant être limitée si elle est comprise dans la zone de liquide surfondu, entre  $T_g$  et  $T_x$  pour éviter la cristallisation ou toute autre transformation qui viendrait perturber l'écoulement. La cinétique de transformation et le temps d'essai sont à prendre en compte dans le procédé. La Figure 1. 27 présente des exemples de courbes issues d'essais de compression réalisés sur l'alliage  $\text{Zr}_{61,88}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{10,12}\text{Al}_{10}$  à une vitesse de déformation de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour différentes températures dans la zone de liquide surfondu (Li et al., 2018).

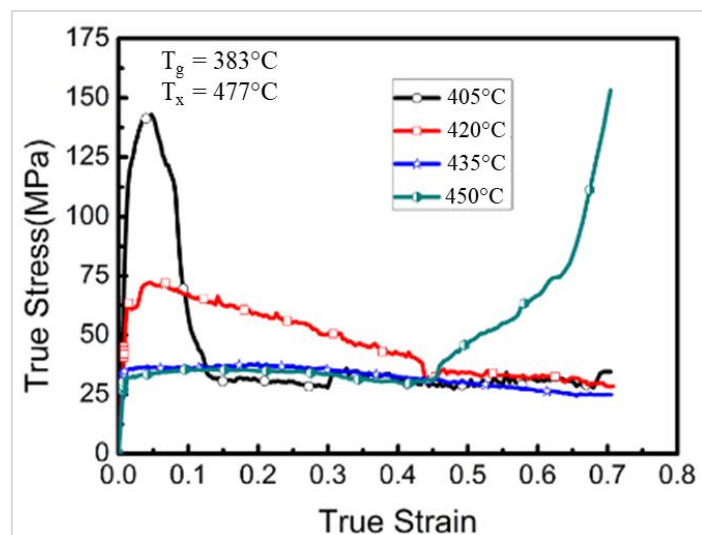


Figure 1. 27 : Courbes contrainte/déformation issues d'essais de compression dans la zone de liquide surfondu pour le  $\text{Zr}_{61,88}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{10,12}\text{Al}_{10}$  à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  d'après (Li et al., 2018)

Plusieurs phénomènes mécaniques sont mis en avant par ces courbes. On peut citer l'impact de la cristallisation sur l'écoulement à travers la courbe à  $450^\circ\text{C}$  avec l'augmentation brutale de la contrainte à partir d'une déformation de 0,45. À cette déformation, le temps d'incubation de la cristallisation est atteint, c'est-à-dire le temps avant que la cristallisation ne démarre. Des nanocristaux apparaissent dans l'échantillon ce qui fait naître un phénomène de durcissement structural augmentant la contrainte. Les courbes à  $405^\circ\text{C}$  et  $420^\circ\text{C}$  présentent des *overshoot* de contrainte, visibles jusqu'à respectivement 0,12 et 0,43 en déformation. La déformation plastique provoque la formation de volumes libres excédentaires, dont la vitesse de production est d'autant plus grande que la vitesse de déformation (ou différence de vitesse de déformation entre deux régimes) l'est aussi. Ce phénomène induit une augmentation de la contrainte, créant un *overshoot*. En parallèle, ce volume libre excédentaire est relaxé thermodynamiquement jusqu'à un équilibre métastable. On entre ensuite dans un régime stationnaire, c'est-à-dire un équilibre entre la création de volumes libres par la déformation et l'annihilation thermodynamique, ce qui crée un plateau de contrainte. Ils sont particulièrement visibles pour des températures d'essais faibles (moins de mobilité atomique) et pour des vitesses de déformation importantes (moins de temps pour l'annihilation), comme le met en avant la Figure 1. 28. Les courbes présentées sont issues d'essais de compression dans la zone de liquide surfondu du  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  (de Hey et al., 1998).



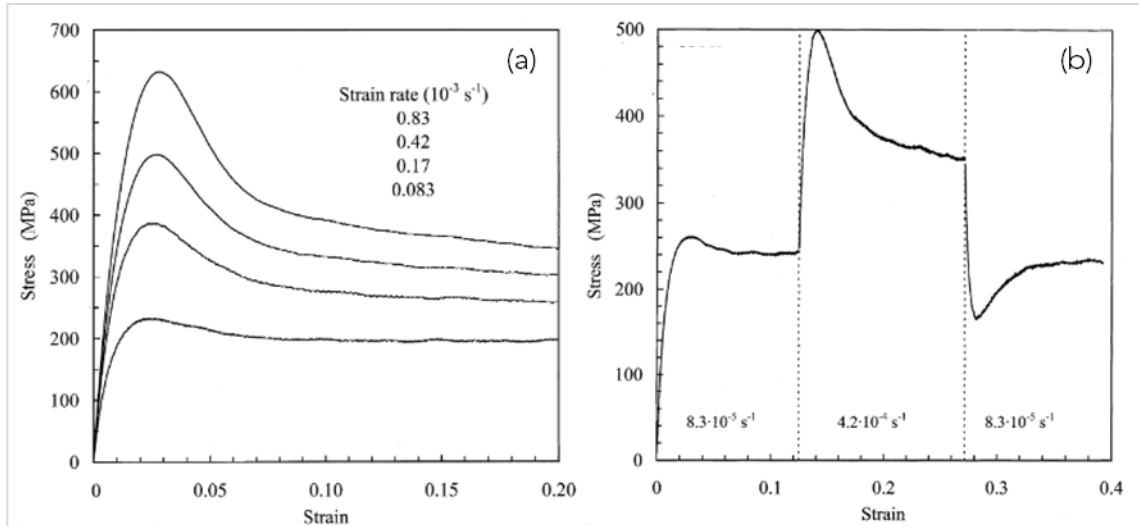


Figure 1. 28 : Courbes contrainte/déformation issues d'essais de compression dans la zone de liquide surfondu pour l'alliage Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> montrant la présence d'overshoot de contrainte, essais à iso-vitesse de déformation (a) et à sauts de vitesse de déformation (b) d'après (de Hey et al., 1998)

Deux types d'essais sont réalisés, des essais iso-vitesse de déformation (a) et un essai à sauts de vitesse de déformation (b). Dans le graphe (a), la hauteur des overshoot est directement reliée à la vitesse de déformation du matériau. Plus la vitesse est lente, plus le réarrangement atomique est possible par annihilation des volumes libres pendant la déformation, réduisant la taille de l'overshoot. À l'inverse, les phénomènes de création de volumes libres sont exacerbés à plus grande vitesse de déformation, ce qui est constaté par une taille très importante de l'overshoot, avec près de 280 MPa d'écart entre le sommet et le plateau de contrainte pour une vitesse de déformation de  $0,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , contre 30 MPa à  $0,83 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ce phénomène est également marqué dans les essais à sauts de vitesses de déformation, comme le montre le graphe (b). Les overshoots sont alors présents en augmentant la vitesse de déformation d'un saut à l'autre, mais aussi en diminuant cette vitesse, donnant lieu à un *undershoot* issu des mêmes phénomènes de formation et d'annihilation de volumes libres.

La déformation homogène est également qualifiée par le type de régime suivi, où sont définis les comportements Newtonien et non-Newtonien. Ces notions sont issues de la mécanique des fluides, où les liens entre la vitesse de déformation, le temps et la déformation sont étudiés. Lorsqu'un fluide possède, pour une température et pression fixées, une viscosité variable en fonction de la contrainte appliquée ou du temps à laquelle cette contrainte est appliquée, on parle d'un fluide non-Newtonien.

La viscosité  $\eta$  d'un matériau est sa résistance à l'écoulement en cisaillement, elle s'exprime comme le rapport entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1.6)$$

avec :  $\dot{\gamma} = \sqrt{3} \dot{\epsilon}$  et  $\tau = \sigma / \sqrt{3}$ .

Il est possible de tracer la viscosité  $\eta$  en fonction de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  et de la contrainte  $\sigma$  à travers l'expression :

$$\eta = \frac{\sigma}{3 \dot{\epsilon}} \quad (1.7)$$

La Figure 1. 29 (a) présente le tracé des valeurs de viscosités en fonction de la vitesse de déformation du Vitreloy 1, les températures étudiées sont comprises entre 350°C et 410°C, sachant que la  $T_g$  est de 364°C et  $T_x$  de 438°C pour la vitesse de chauffe considérée, soit 10°C/min. La droite en pointillés dans le graphe (a) correspond à la contrainte à rupture limite mesurée à température ambiante et constitue la limite en termes de viscosité. Le graphe (b) présente les zones des différents régimes, la « localisation » fait référence à la localisation ou non de la déformation donc à une déformation inhomogène et quelques points en jaune sont ajoutés pour visualiser la correspondance entre les deux graphes.

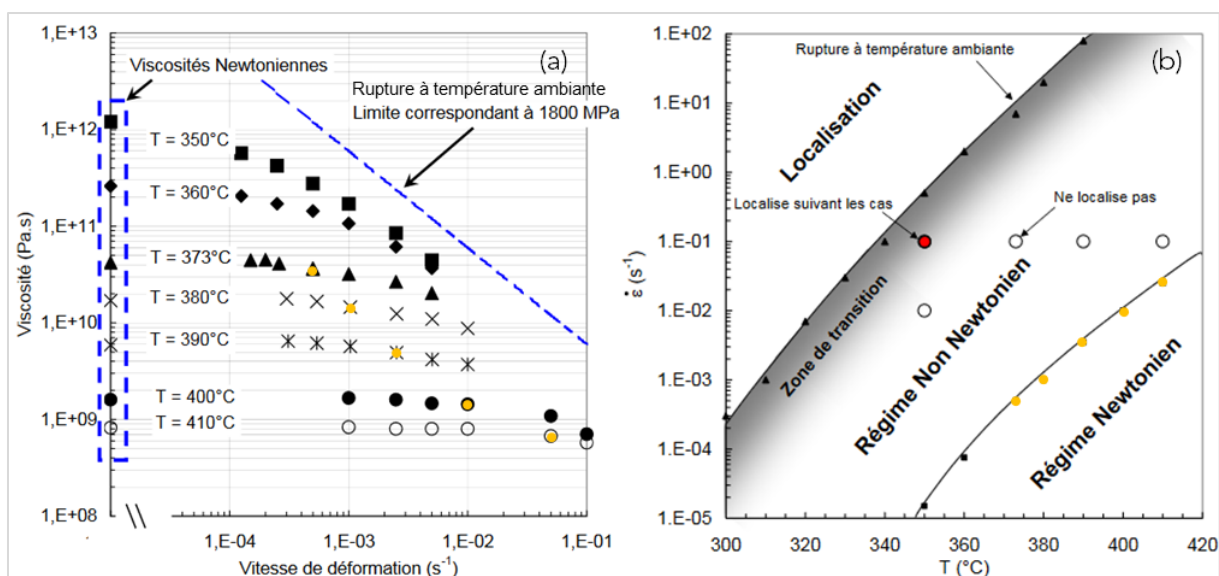


Figure 1. 29 : Viscosités en fonction de la vitesse de déformation mesurées en compression sur le Vitreloy 1 à des températures autour de la  $T_g$  (a) et carte des régimes de déformation associées, tracée en vitesse de déformation en fonction de la température (b), d'après (Gravier, 2006)

À une température donnée, si la viscosité est constante sur plusieurs vitesses de déformation, on considère que le matériau se situe dans le régime Newtonien et inversement. Les valeurs de viscosité Newtonienne (encadré bleu (a)) sont extrapolées par prolongement des courbes aux plus faibles vitesses de déformation. Par la représentation en (b), on visualise que le régime Newtonien est favorisé par une diminution de la vitesse de déformation et par une augmentation de la température d'essai. Ces conditions correspondent à l'inverse de celles faisant apparaître un overshoot de contrainte et il est corrélé que la présence d'un overshoot témoigne du régime non-Newtonien. Ce régime est intermédiaire entre le régime Newtonien et la déformation localisée inhomogène.

La compréhension de la déformation à chaud du matériau permet de préparer une éventuelle mise en forme. Le procédé de thermoformage déjà utilisé sur plusieurs classes de matériaux, peut s'appliquer aux verres métalliques grâce à leur grande déformabilité à chaud. Nous nous intéressons dans la dernière partie à la mise en place de cette technique permettant de créer une texture en surface des pièces.

## 1.IV- Thermoformage des verres métalliques

Le thermoformage est une des méthodes utilisées pour la texturation de surface et permet d'accéder à de nouvelles propriétés en surface d'une pièce, à travers la réalisation de motifs topologiques. La notion de texturation de surface est illustrée dans un premier temps par quelques exemples de procédés et le thermoformage est ensuite présenté plus en détails. Nous expliquons la théorie du modèle prédictif employé pour anticiper la faisabilité du thermoformage sur les verres métalliques. Enfin, des exemples de motifs et applications accessibles par le thermoformage de verres métalliques et les fonctionnalisations visées sont donnés.

### 1.IV-1- Texturation de surface

Le principe général de la texturation de surface de matériau est de modifier la topologie des pièces sur des dimensions et formes dépendant du procédé et des applications. Les motifs créés sont parfois issus du biomimétisme, la Figure 1. 30 propose deux exemple de surfaces naturelles hydrophobes, les pétales de roses (Liu et al., 2014) et les feuilles de riz (Yang et al., 2021) possédant des motifs de texturations différentes. Rendre une surface hydrophobe peut notamment permettre un nettoyage simplifié, il peut donc être intéressant de texturer une pièce pour cette utilisation. Les gouttes d'eau roulent sur la surface en emportant les poussières déposées, cela a également l'avantage d'avoir une surface sèche en permanence.

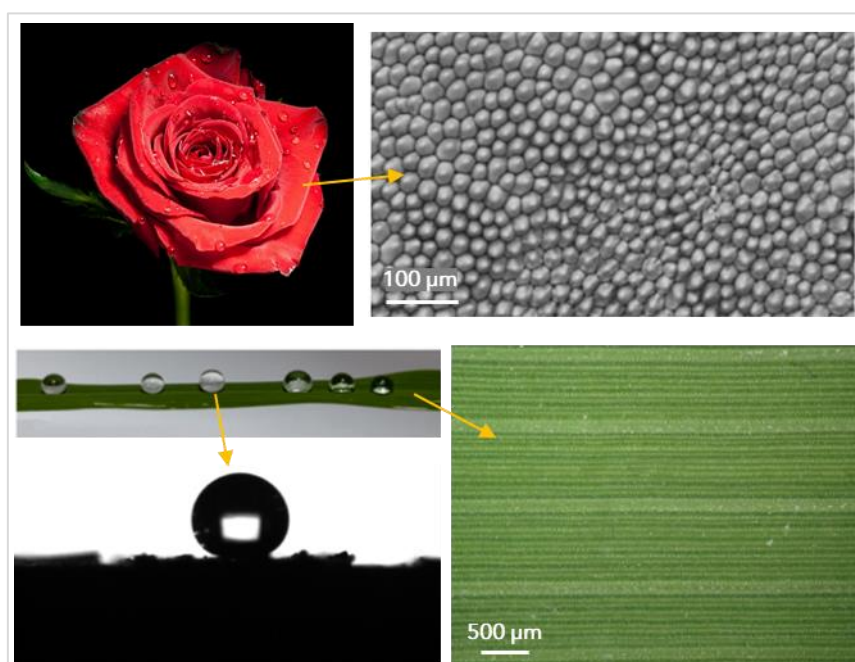


Figure 1. 30 : Exemple de surfaces naturelles présentant une texture rendant la surface hydrophobe, pétale de rose (haut) (Liu et al., 2014) et feuille de riz (bas) (Yang et al., 2021)

Une méthode permettant d'obtenir une texturation au moment de l'élaboration est le micromoulage, le moule utilisé pour l'injection de métal liquide est directement texturé afin de reproduire des motifs en surface lors de la solidification. Ce procédé est cependant moins

rependu pour les verres métalliques car les dimensions accessibles par cette technique sont limitées et la réplcation des motifs plus difficile. Une autre technique, plus repndue dans les verres métalliques est la texturation laser. Il s'agit d'une méthode basée sur l'interaction laser-matière permettant de fusionner localement le matériau avec un faisceau laser à impulsions ultrabrèves (nanoseconde, femtoseconde) (Audouard, 2011). La Figure 1. 31 présente trois exemples de motifs créés par texturation laser sur différents verres métalliques : (a) microstructure en forme de feuille sur le  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  (Qian et al., 2021), (b) motifs de lignes et (c) motifs de fossettes sur le  $Zr_{52,8}Cu_{17,6}Ni_{14,8}Al_{9,9}Ti_{4,9}$  (Jiao et al., 2020) et (d) et (e) motifs de rainures sur le  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  (Hervier, 2017).

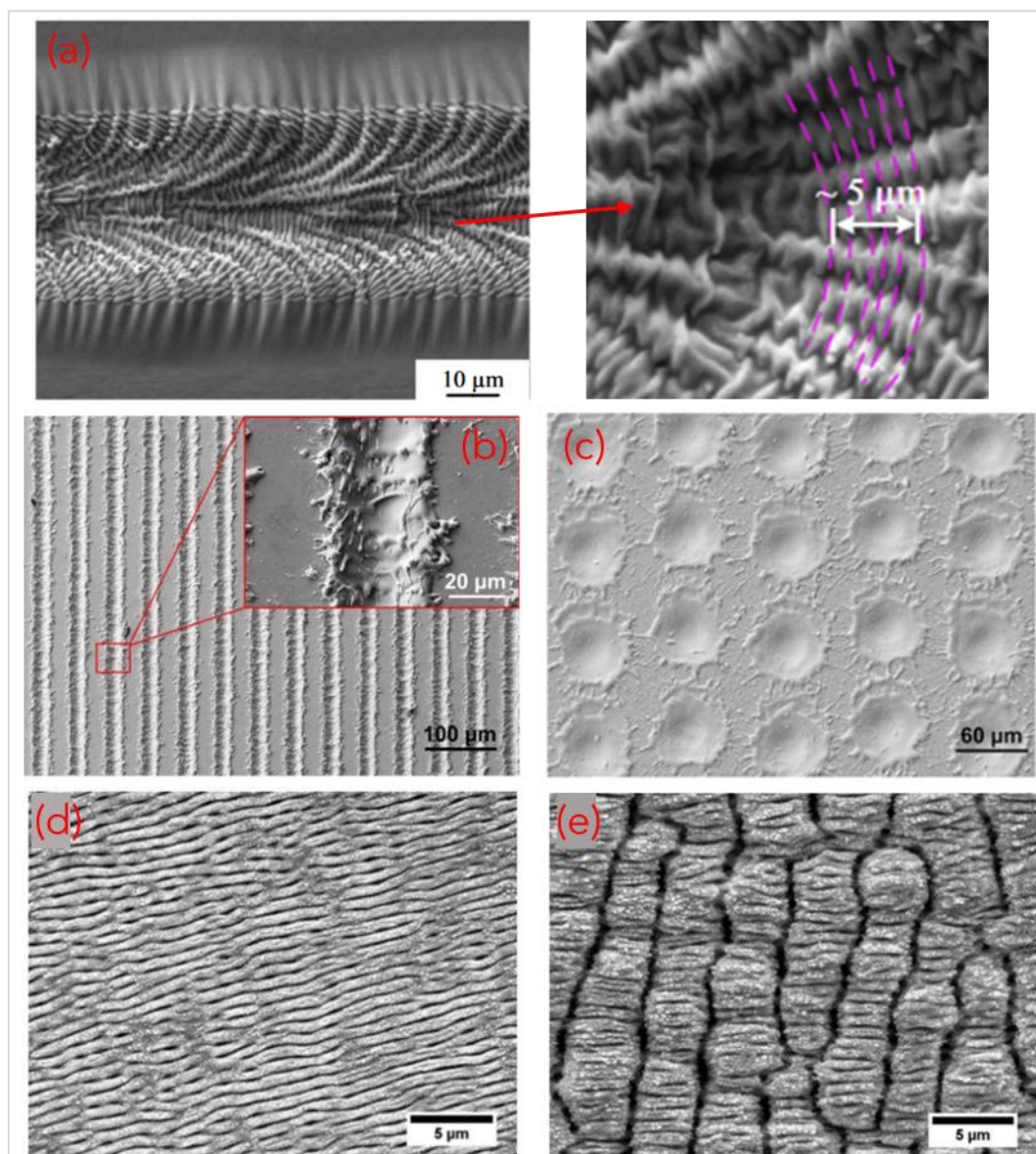


Figure 1. 31 : Exemple de texturation de surface réalisées par laser à impulsion nanoseconde sur  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  (a) d'après (Qian et al., 2021), sur  $Zr_{52,8}Cu_{17,6}Ni_{14,8}Al_{9,9}Ti_{4,9}$  (b) et (c) d'après (Jiao et al., 2020) et sur  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  (d) et (e), d'après (Hervier, 2017)

Les paramètres du faisceau tels que son intensité, sa fréquence et sa vitesse de balayage influent directement sur les dimensions et forme des motifs accessibles. Des analyses



structurales complémentaires sont généralement effectuées pour vérifier l'état structural des zones affectées par le laser. Cette méthode de texturation permet d'étudier simplement différents motifs par variation des paramètres du laser et ainsi comprendre l'influence de certaines propriétés de surface comme la mouillabilité (Jiao et al., 2020) en fonction des géométries des textures. Cependant, les tailles des motifs sont limitées par la largeur du faisceau laser, ce qui implique notamment que les textures nanométriques ne soient pas envisageables par cette technique.

Enfin, le thermoformage est également répandu pour la mise en forme et la texturation de surface des matériaux, pouvant s'appliquer aux verres métalliques et permettant d'accéder à des formes diverses et des dimensions micrométriques voire nanométriques.

### 1.IV-2- Thermoformage

Comme vu précédemment, les verres métalliques ont la particularité de se déformer de manière homogène, une fois chauffés autour de leur température de transition vitreuse. Ainsi, il est possible, par application d'une force mécanique contre un moule de les déformer selon une certaine forme. Ce procédé est appelé thermoformage et peut s'appliquer à différents matériaux dont la déformation plastique est accessible par une augmentation de la température comme c'est le cas des polymères thermoplastiques, ainsi que des verres au sens large. De manière générale, on peut résumer le thermoformage comme un traitement thermique souvent isotherme associé à la déformation plastique d'un matériau par application d'une force mécanique. La Figure 1. 32 propose un schéma représentatif du procédé dans le cas de la mise en forme de gobelets en polypropylène.

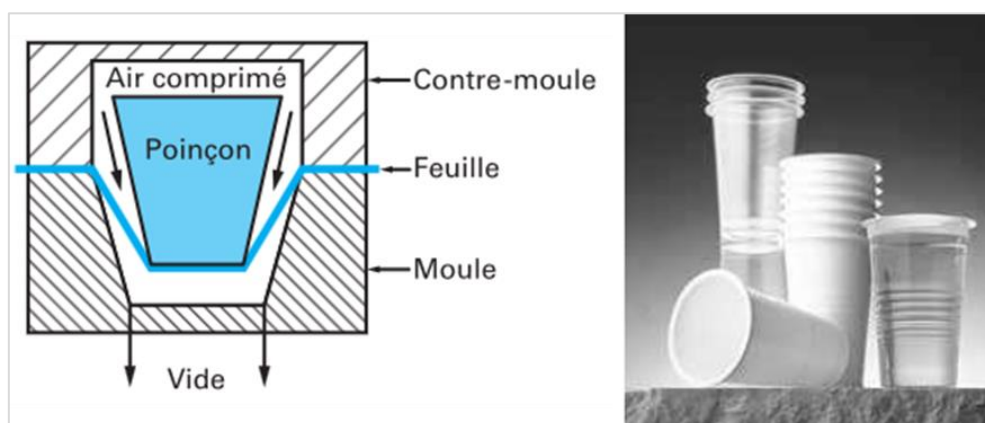


Figure 1. 32 : Schéma représentatif du thermoformage de gobelets en polypropylène (gauche) et image des produits finis (droite) d'après (Gruenwald, 2018)

La feuille de polypropylène est chauffée, puis mise en forme par compression d'un poinçon. Un différentiel de pression est créé pour avoir une bonne adhésion du matériau au moule et permettre un contrôle optimal de la géométrie de la pièce. Le thermoformage est ici utilisé pour une mise en forme globale de la pièce, mais il peut aussi s'appliquer à une mise en forme surfacique uniquement, pour ne modifier que partiellement une pièce comme c'est le cas pour la texturation de surface où l'on peut plus précisément parler de « thermosurfaçage » même si le terme thermoformage est conservé le plus souvent.

Pour les verres métalliques, le thermoformage est généralement réalisé sur des plaques de faibles dimensions en compression contre un moule aux motifs désirés qui sont reproduits en surface du matériau. Les moules utilisés sont généralement des plaques de Si gravées, permettant une grande possibilité de motifs avec des dimensions pouvant atteindre moins d'1  $\mu\text{m}$  comme le montre la Figure 1. 33.

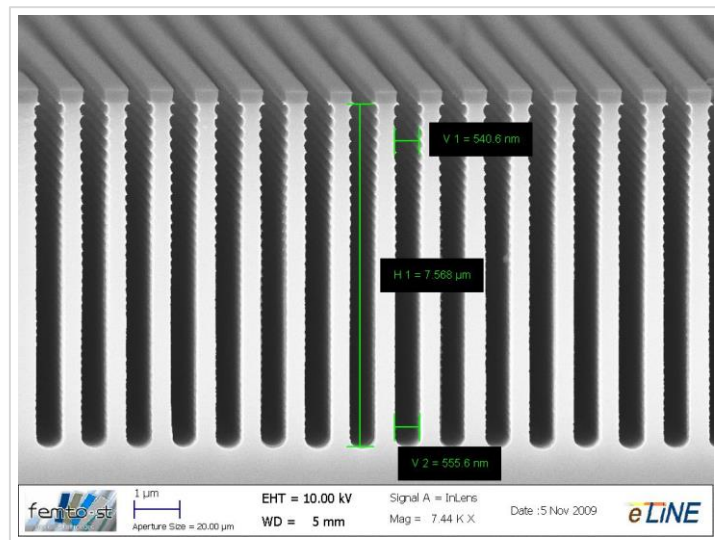


Figure 1. 33 : Cliché MEB d'un échantillon de Si gravé par l'institut de recherche Femto-ST montrant les dimensions accessibles (FEMTO-ST, 2017)

L'image montre une coupe d'une plaque de Si présentant des cavités à la suite d'une gravure chimique. L'effet « scalloping » c'est-à-dire la rugosité s'apparentant à des rayures horizontales est particulièrement présent en haut de l'image. Cet effet est directement relié au procédé de fabrication, où la partie supérieure passe un temps d'exposition au produit de gravure plus long, ce qui marque davantage les reliefs.

Le Si a l'avantage d'avoir une bonne tenue à haute température, contrairement aux moules polymère par exemple, employés dans de plus rares cas (Hu et al., 2015) (Hasan et al., 2015) et permettent également une large gamme de motifs. Des moules en acier (Li et al., 2013), alumine (Jagdale et al., 2021) ou Ni peuvent aussi être utilisés. La gamme d'alliages utilisés pour le thermoformage est relativement petite. Les études peuvent le plus souvent se résumer selon deux types d'alliages :

- Base métal précieux : Au, Pt ou Pd ;
- Base Ti ou Zr avec au moins trois autres composants (Cu, Be, Ag, Al, Ni...).

Travailler avec des verres métalliques base métal précieux donne l'avantage d'une résistance à l'oxydation importante permettant la mise en forme sous air. De façon générale, les alliages sont choisis pour leur grande stabilité thermique. Ainsi, le contrôle des paramètres du procédé est facilité par le faible risque de cristallisation pour les temps et température d'essais employés. Peu d'études sont reportées sur d'autres alliages, mais l'on peut par exemple citer les travaux de thèse de Paul Hervier (Hervier, 2017) sur la texturation de l'alliage  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}$  par thermoformage et également par texturation laser. Les publications traitant le thermoformage de verres métalliques se concentrent majoritairement sur la faisabilité du procédé par les dimensions limites accessibles (Hasan et al., 2015), la précision

de répliation des motifs (He et al., 2012) et suggèrent dans quelques cas des applications potentielles (1.IV-4-). En revanche, les recherches portent peu fréquemment sur les transformations structurales ayant lieu lors de l'essai puisqu'un des objectifs du thermoformage est de conserver la structure amorphe, donc de choisir des alliages et paramètres du procédé évitant la cristallisation. Les alliages thermoformés sous air peuvent toutefois être soumis à une oxydation de surface comme c'est le cas pour le  $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$  (Sarac et al., 2017). La Figure 1. 34 présente la surface de l'alliage après thermoformage de motifs pyramidaux, selon trois grossissements mettant en évidence la présence de tâches sombres oxydées.

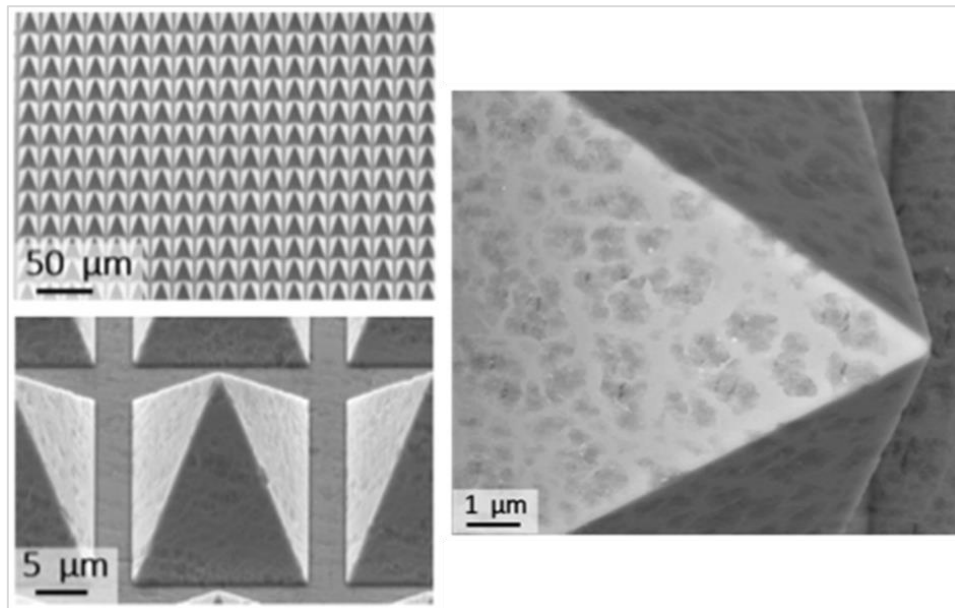


Figure 1. 34 : Clichés MEB de la surface du  $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$  thermoformé montrant la présence d'oxydes sur les motifs pyramidaux, d'après (Sarac et al., 2017)

Par analyse en EDX et en DRX, les auteurs identifient les tâches comme des cristaux de  $ZrO_2$  sur de l'amorphe. Pour prévenir l'oxydation de surface, une solution consiste à réaliser le thermoformage sous vide, mais les essais étant plus longs et plus complexes à mettre en place, le choix d'alliages résistants à l'oxydation à chaud est souvent privilégié.

### 1.IV-3- Modèle prédictif pour le thermoformage

L'équation de Hagen-Poiseuille issue de la mécanique des fluides est régulièrement appliquées aux verres métalliques dans les théories d'infiltration de cavités cylindriques (Schroers, 2010), où l'on définit la pression  $P$  à appliquer sur le système en fonction des différents paramètres, dans le cas d'un travail à haute température avec une déformation homogène :

$$P = 32 \nu \eta \frac{L}{d^2} \quad (1.8)$$

avec :  $v \rightarrow$  Vitesse d'infiltration ( $\mu\text{m/s}$ )  
 $L \rightarrow$  Longueur d'infiltration ( $\mu\text{m}$ )  
 $d \rightarrow$  Diamètre des cavités ( $\mu\text{m}$ )

À cette expression s'ajoute une composante capillaire prenant en compte la tension de surface du verre contre le moule lors de l'infiltration. L'expression (1.7) devient ainsi :

$$P = 32 v \eta \frac{L}{d^2} + \frac{4 \gamma}{d} \quad (1.9)$$

avec :  $\gamma \rightarrow$  Énergie de surface ( $\text{J/m}^2$ )

Si ce terme permet de décrire les phénomènes lors du thermoformage sur des nano-canaux, pour les dimensions de plusieurs dizaines voire centaines de micromètres, il est souvent négligé (Liu & Schroers, 2015).

En plus de la relation entre pression et paramètres du procédés, le régime de déformation suivi par le matériau joue également un rôle dans la qualité du remplissage des motifs des moules. En déformation homogène et comme présenté plus haut (1.III-2-), deux types d'écoulements peuvent être présents : Newtonien et non-Newtonien. Pour les alliages étudiés pour le thermoformage, il est recherché de trouver des valeurs de températures et vitesses de déformation remplissant les critères du comportement Newtonien et faciliter le thermoformage (Oh et al., 2020) (Hervier, 2017). Des cartes tracées en vitesse de déformation/température, ou en contrainte/vitesse de déformation permettent de définir les zones optimales pour le thermoformage, comme l'exemple montré en Figure 1. 35 sur un alliage  $\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{30}\text{Be}_{26,75}\text{Cu}_{8,25}$  (Li, Chen, et al., 2016).

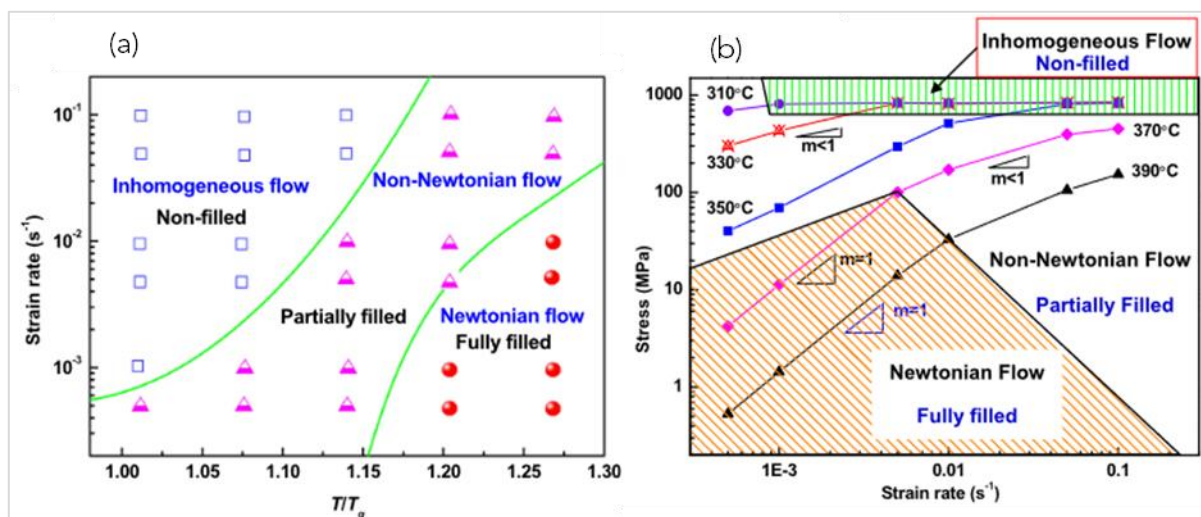


Figure 1. 35 : Régimes de déformation tracés en vitesse de déformation/température relative à  $T_g$  (a) et en contrainte/vitesse de déformation pour différentes température d'essais (b), associés à la qualification du thermoformage en zones non-remplies, partiellement remplies et complètement remplies pour le  $\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{30}\text{Be}_{26,75}\text{Cu}_{8,25}$  d'après (Li, Chen, et al., 2016)

Le remplissage partiel peut correspondre à une longueur d'infiltration du verre inférieure à la profondeur de la cavité, mais également à la présence de défauts de remplissage sur les faces



latérales des motifs au contact verre/moule. Le thermoformage peut s'apparenter à un essai d'extrusion du verre dans un moule. Ainsi, pendant l'extrusion et dans le cas d'un écoulement Newtonien, il est attendu ce que l'on appelle un effet d'adhésion entre le verre métallique et le moule, tandis qu'un effet de sillon a lieu pour un écoulement non-Newtonien (Li et al., 2013). Ces effets viendraient directement influencer la qualité de remplissage des cavités, justifiant la présence de zones complètement et partiellement remplies (« fully filled » et « partially filled » dans la Figure 1. 35). Pour comprendre ces phénomènes, un schéma est proposé en Figure 1. 36 illustrant l'effet d'adhésion obtenu lors d'un écoulement au régime Newtonien et l'effet de sillon pour un régime non-Newtonien.

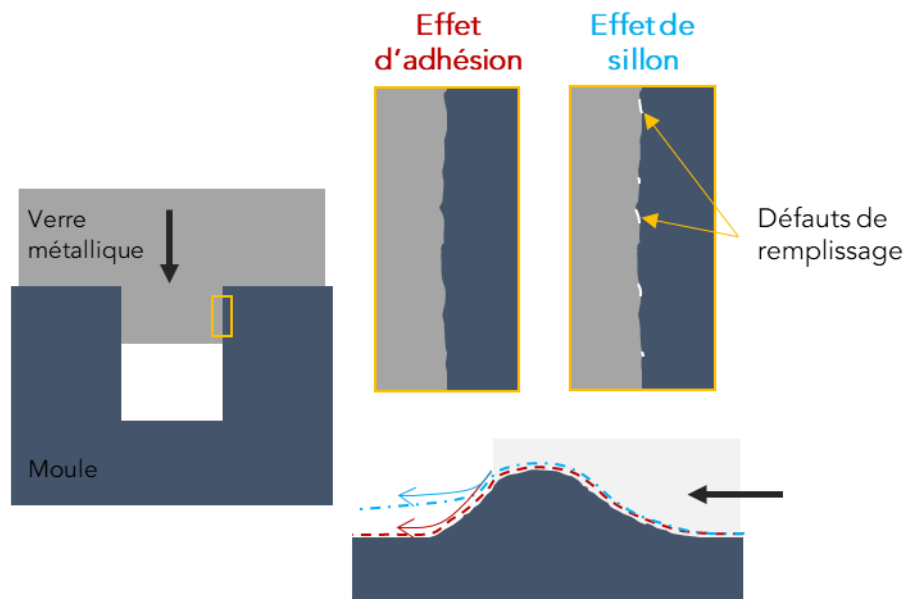


Figure 1. 36 : Illustration des effets d'adhésion et de sillon pouvant intervenir à l'interface verre métallique/moule lors de l'extrusion

Les surfaces internes des motifs gravés sur les moules possèdent une certaine rugosité pouvant faire intervenir ces deux effets. L'écoulement du matériau est facilité s'il a un comportement Newtonien, car venant adhérer parfaitement à la surface du moule pendant le thermoformage, contrairement à un comportement non-Newtonien pour lequel des défauts de remplissage nommés sillons peuvent être présents à l'interface verre/moule. La Figure 1. 37 présente deux résultats issus de l'extrusion du  $Zr_{35}Ti_{130}Be_{26,75}Cu_{8,25}$  (alliage cité plus haut) dans un moule d'acier montrant les deux effets cités.

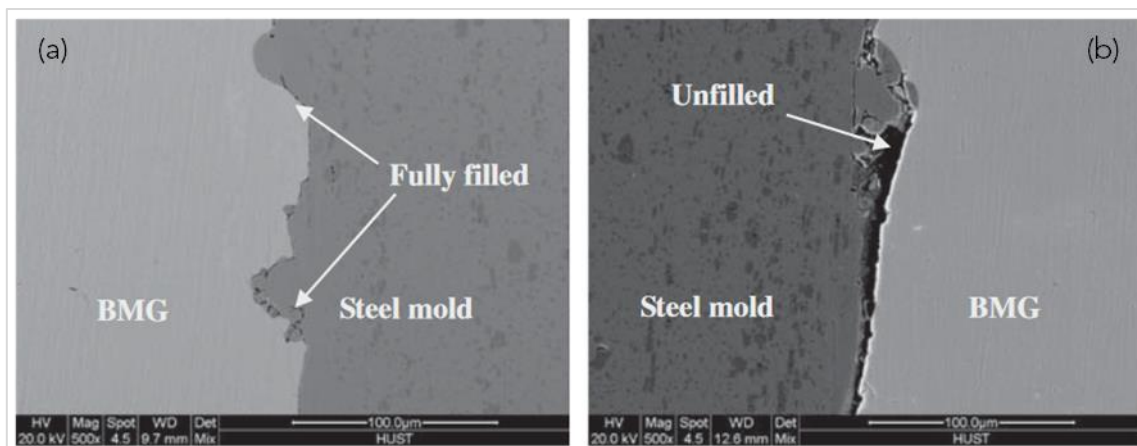


Figure 1. 37 : Exemples d’une extrusion complètement remplie (a) et partiellement remplie (b) lors de la compression du  $Zr_{35}Ti_{30}Be_{26,75}Cu_{8,25}$  dans un moule en acier, d’après (Li et al., 2013)

Pour résumer, deux problématiques peuvent intervenir dans le cas du thermoformage d’un alliage dans un régime non-Newtonien. Le remplissage partiel en longueur des cavités des moules, le matériau ne parvient pas à combler l’ensemble du volume des motifs et les défauts de remplissage sur les bords des moules comme illustré dans les deux figures précédentes.

Il semblerait donc que pour un thermoformage optimal, le régime Newtonien soit important pour reproduire au plus fidèlement les motifs d’un moule, en particulier pour des dimensions fines. La relation (1. 8) permet de plus de prédire les paramètres à employer pour espérer thermoformer les dimensions souhaitées, notamment la longueur d’infiltration, représentant la hauteur finale des motifs. En plus de ces conditions, la stabilité thermique du verre métallique est également à prendre en compte dans le procédé. Apparaît alors la notion de temps disponible pour effectuer un essai de thermoformage à une température donnée. Ce temps est directement relié au temps d’incubation de la cristallisation lors d’un traitement isotherme dans la zone de liquide surfondu, évoqué en 1.II-5-. Une cartographie présentant les critères en temps et vitesse de déformation à une température donnée pour réaliser un thermoformage optimal est proposée par (Oh et al., 2020) en Figure 1. 38.

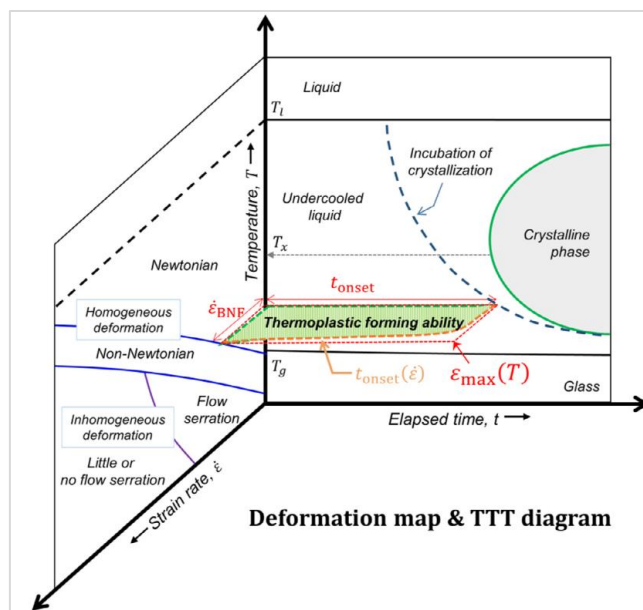


Figure 1. 38 : Schéma d'un diagramme TTT combiné à une carte de déformation interceptant la zone de thermoformage optimale pour une température donnée, d'après (Oh et al., 2020)

La température et la vitesse de déformation influent sur le régime de déformation, tandis que la température et le temps jouent sur les transformations structurales s'opérant dans le matériau. Ces trois paramètres sont liés pour effectuer un thermoformage optimal, c'est-à-dire avec une très bonne reproductibilité des motifs des moules (régime Newtonien), tout en gardant une structure amorphe (cristallisation évitée). Pour chaque alliage à une température donnée dans la zone de liquide surfondu, il est possible d'identifier une vitesse de déformation et un temps à ne pas dépasser pour optimiser l'essai de thermoformage. Pour le ZrCoAl, aucune étude n'est à ce jour reportée concernant son comportement à chaud et donc sa capacité d'être mis en forme par thermoformage.

#### 1.IV-4- Motifs et applications

Il existe un grand nombre de formes de motifs accessibles par thermoformage, en fonction des applications visées et des dimensions souhaitées pour le verre métallique étudié. La Figure 1. 39 présente six exemples de surfaces thermoformées (Hasan et al., 2018) (Jagdale et al., 2021) (Schroers et al., 2007) (Li, Chen, et al., 2016).

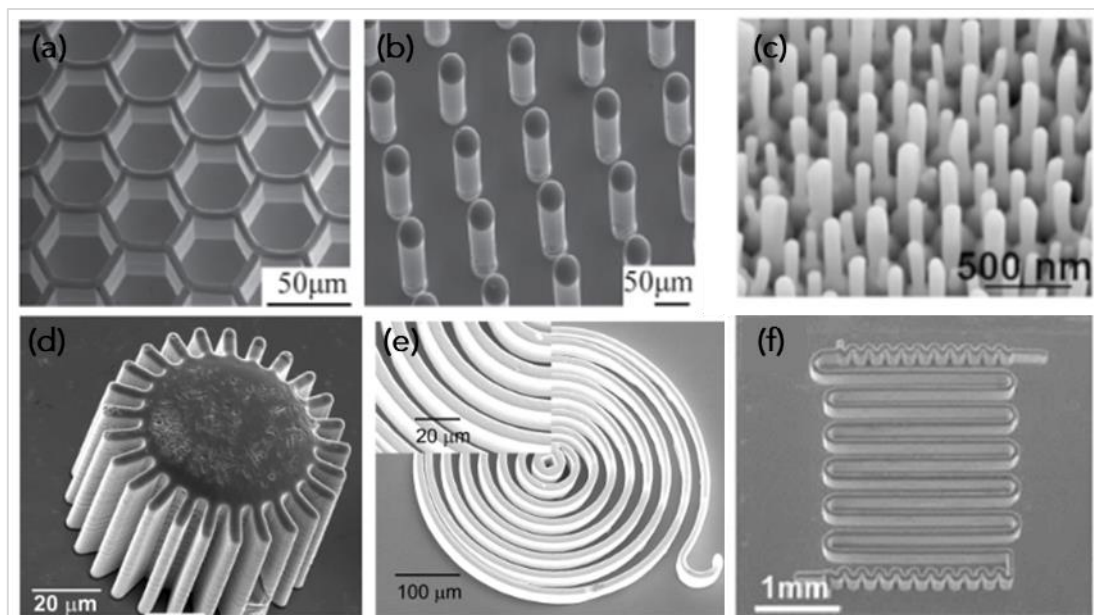


Figure 1. 39 : Exemples de motifs créés par thermoformage de verres métalliques motifs nid d'abeilles (a) et micro-plots (b) (Hasan et al., 2018), nano-plots (c) (Jagdale et al., 2021), micro-engrenage (d) et micro-spirale (e) (Schroers et al., 2007) et motifs micro-canaux (f) (Li, Chen, et al., 2016)

Si la texturation de surface est une des applications du thermoformage, comme c'est le cas des motifs (a), (b) et (c), une autre méthode consiste à retirer la partie thermoformée pour obtenir des micro-pièces telles que le montrent les exemples (d), (e) et (f). Les motifs thermoformés sont alors séparés du reste de la plaque de verre métallique afin d'isoler la ou les micro-pièces réalisées.

Plusieurs domaines d'application sont suggérés en fonction des motifs et dimensions accessibles par le matériau et également en fonction de l'alliage lui-même et de ses propriétés. En effet, les alliages utilisés pour le thermoformage, notamment sur les bases Zr contiennent souvent des éléments comme le Ni ou le Be, proscrits pour des applications médicales. L'utilisation d'alliages à base de métaux précieux peut également être limitée à certains domaines à cause du coût élevé des matières premières. Certains auteurs proposent des applications dans des domaines variés comme l'optique (Saotome et al., 2007), la microélectronique (Schroers et al., 2007), le médical (Jagdale et al., 2021) ou l'usure (Li, Xu, et al., 2016), en utilisant dans certains cas la fonctionnalisation de surface.

# Conclusion

---

Les verres métalliques sont des alliages amorphes possédant un **ordre atomique à courte distance** uniquement. Il est possible d'approfondir cette vision en imaginant une organisation à courte distance sous forme de **clusters** et de visualiser à plus large échelle des zones denses et d'autres moins denses venant piloter la déformation du matériau. La notion de **volumes libres** est également à prendre en compte dans la compréhension des évolutions structurales car jouant un rôle dans la mobilité atomique. Un verre métallique est un alliage **métastable**, qui cherche à organiser sa structure lorsqu'une énergie est apportée, comme c'est le cas par des traitements thermiques. Deux températures caractéristiques de ces matériaux sont alors relevées par mesure en DSC notamment : la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température de cristallisation  $T_x$ . Plusieurs évolutions structurales peuvent être mises en avant comme une relaxation amenant à une structure plus dense, avec moins de volumes libres, puis une organisation par **cristallisation** menant vers un état stable de la matière. La cristallisation peut être décomposée selon plusieurs étapes successives, faisant apparaître un ou plusieurs **pics exothermiques** dans le signal DSC de l'alliage. On voit dans certains cas la formation d'une première phase nanocristallisée au sein de la matrice amorphe et souvent métastable, avant une cristallisation sur de plus grandes dimensions. La **cinétique de cristallisation** peut ainsi être étudiée pour évaluer la **stabilité thermique** d'un alliage. La formation de cristaux a plusieurs conséquences comme rendre le matériau plus dur mais plus fragile par diminution de la mobilité atomique.

Les mécanismes pilotant la déformation des verres métalliques diffèrent selon la température. **À température ambiante**, la déformation plastique est contrôlée par l'activation de ce que l'on nomme des **STZ**, représentant des zones locales de cisaillement, menant ensuite à une **déformation localisée le long de bandes de cisaillement**. La déformation plastique accessible par les verres métalliques à température ambiante est généralement limitée. En revanche **à chaud**, c'est-à-dire en s'approchant de la température de transition vitreuse, la mobilité atomique est favorisée, ce qui augmente alors drastiquement la plasticité et permet une **déformation homogène** du matériau.

Le **thermoformage** est une technique de mise en forme de la matière par compression contre un moule au motif désiré. Cette méthode permet, en choisissant des motifs particuliers, de **texturer** la surface d'un verre métallique, amenant alors à une modification locale de la topologie pouvant créer de nouvelles propriétés de surface et la rendre fonctionnelle. Si le procédé est étudié pour de nombreuses applications, les **alliages étudiés restent cependant limités** à des matériaux très stables thermiquement. Les évolutions structurales des verres métalliques lors d'un essai de thermoformage sont donc peu étudiées. Nous proposons dans ces travaux d'ouvrir le thermoformage à un alliage qui n'est pas spécifiquement élaboré pour cette utilisation.

Le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  est un alliage dont l'intérêt est montré dans les travaux d'Eliott Guérin effectués au laboratoire SIMaP. La revue bibliographique sur ce matériau montre de grandes disparités entre les résultats reportés, en particulier en ce qui concerne sa structure initiale et

les évolutions possibles. **Il n'existe pas de consensus entre les différents auteurs**, ce qui est remarquable par comparaison à des alliages similaires type ZrCuAl. Si l'intérêt du ZrCoAl est montré par ses propriétés à température ambiante, il n'existe **pas d'étude portant sur la caractérisation de son comportement à haute température**, notamment en déformation à chaud **en vue du thermoformage**. Pour anticiper la faisabilité du thermoformage sur cet alliage, la compréhension des évolutions structurales et de la déformation dans la zone de liquide surfondu doit être établie.



## CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

---

Cette section a pour objectif de présenter les matériaux et équipements utilisés lors de travaux expérimentaux, au cours des différentes étapes de l'étude, de la préparation aux caractérisations. L'élaboration des matériaux utilisés est présentée dans un premier temps. Les différents outils, les paramètres d'utilisation, ainsi que les méthodes choisies permettant la caractérisation structurale, chimique et mécanique sont ensuite évoqués. La dernière partie vise à décrire les essais de thermoformage.

Ces travaux de thèse portent sur l'étude de l'alliage  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  (ZrCoAl), cependant, quelques essais comparatifs sont effectués sur le  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  (ZrCuAlNi) et présentés en Chapitre 3, les méthodes d'élaborations et de caractérisation suivies étant identiques, nous détaillons les procédures en considérant uniquement le ZrCoAl.



## 2.1- Élaboration de verre métallique

Dans cette première partie sont décrites les étapes successives de l'élaboration d'alliage métallique amorphe. La préparation des différents types d'échantillons est notamment détaillée car indispensable et dépendante de la caractérisation souhaitée.

### 2.1-1- Pré-alliage et fabrication des pièces

La première étape est la pesée des éléments constituant l'alliage. Dans notre cas, nous étudions principalement un alliage, composé de Zr, Co et Al purs à 99,9 % au minimum, dans les proportions stœchiométriques suivantes : Zr 56 %at, Co 28 %at et Al 16 %at. L'erreur tolérée sur la pesée est de 0,05 %at. Le Tableau 2. 1 ci-dessous présente les tolérances sur les pesées pour chaque élément, pour une masse totale de matière de 20 g. La balance utilisée est de précision 0,0001 g adaptée aux tolérances citées.

Tableau 2. 1 : Calcul des pesées des éléments du ZrCoAl pour un alliage de 20g

Masse totale = 20 g	Zr	Co	Al
Fraction atomique (%at)	56	28	16
Fraction massique (%m)	71	23	6
Masse (g)	14,2094	4,5898	1,2008
Erreur à $\pm 0,05$ % sur compo totale	0,0037	0,0063	0,0035
Erreur à $- 0,05$ % sur compo totale	14,2057	4,5835	1,1973
Erreur à $+ 0,05$ % sur compo totale	14,2131	4,5961	1,2043

Le pré-alliage est ensuite préparé par fusion à l'arc électrique des différents éléments, cette technique est plus simplement appelée *arc melting*. Les éléments préalablement pesés et nettoyés ainsi qu'une bille de titane pur utilisé pour contrôler l'atmosphère et comme dégazeur d'oxygène, sont disposés sur le plateau en cuivre. L'enceinte est mise sous vide secondaire ( $1.10^{-5}$  mbar), étape nécessaire pour chasser les éléments qui viendraient polluer l'alliage, notamment le carbone et l'oxygène. La chambre est ensuite remplie d'argon jusqu'à une pression de 900 mbar. Les fusions sont faites grâce au Tungsten Inert Gaz (TIG), autrement dit, un arc électrique généré par une pointe de tungstène à une intensité pouvant atteindre 220 A et obtenu par ionisation des atomes d'argon. Une première fusion de la bille de titane, permet de piéger les atomes d'oxygène restants. Plusieurs fusions et retournements successifs de l'alliage sont nécessaires pour s'assurer de la bonne homogénéité chimique du mélange, il est effectué entre 4 et 6 fusions en fonction de la quantité de matière employée.

À ce stade, l'alliage est obtenu en grande quantité mais n'est pas encore amorphe et est appelé communément alliage primaire. La bille obtenue est sortie de la chambre pour être découpée et sélectionner des masses raisonnables qui viendront constituer les pièces, entre 5 et 15 g. Une fois la quantité de matière sélectionnée, les mêmes étapes sont suivies dans l'arc melting, puis le pré-alliage est placé au-dessus du creuset préalablement choisi, la matière est fusionnée une dernière fois et injectée dans le moule grâce à un différentiel de pression entre la chambre et la partie contenant le creuset et refroidie par un circuit d'eau. Le verre métallique est alors obtenu. Un schéma du système est proposé en Figure 2. 1.

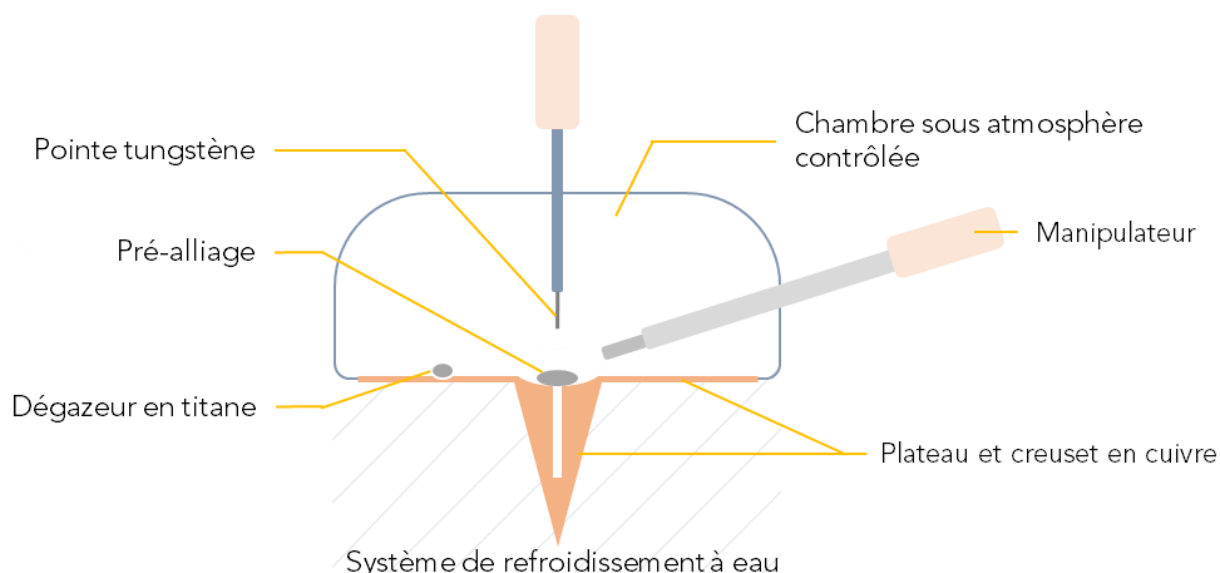


Figure 2. 1 : Schéma de l'arc melting disposant d'un creuset pour la fabrication d'un barreau

Le schéma présente le dispositif muni d'un creuset cylindrique, dont une photographie est présentée en Figure 2. 2, avec une pièce fabriquée. Les pièces ainsi élaborées sont des barreaux de 3 mm de diamètre sur 80 mm de longueur, nécessitant une quantité de pré-alliage de 5 g. Des plaques de 2 mm d'épaisseur sur 15 mm x 50 mm sont également produites par arc melting, la quantité de matière est d'environ 15 g.



Figure 2. 2 : Photographie du creuset en cuivre pour arc melting – moule de barreau de 3 mm avec pièce en ZrCoAl (droite)

Seuls ces deux types de pièces, barreaux de 3 mm de diamètre et plaques de 2 mm d'épaisseur sont fabriquées car ils permettent de réaliser l'intégralité des caractérisations et essais permettant l'étude structurale (Chapitre 3), du comportement en déformation à chaud (Chapitre 4), ainsi que le thermoformage (Chapitre 5). Les différences de structure qui pourraient éventuellement exister entre différentes dimensions de pièces sont ainsi réduites. Si l'utilisation des plaques semble adaptée au processus de thermoformage, les barreaux

quant à eux sont polyvalents pour les essais de caractérisations structurales et mécaniques. En fonction des découpes, on peut réaliser différentes caractérisations.

Avant la préparation des échantillons, il est important de vérifier que le moule soit complètement rempli, c'est-à-dire que la pièce ne présente pas de porosité. Cela permet, lors des découpes, de sélectionner les zones sans ces défauts de remplissage afin de ne pas caractériser un échantillon ayant une densité plus faible, où une zone présentant un défaut de remplissage. Les pièces injectées sont d'abord observées à l'œil pour anticiper la qualité de la pièce et vérifier l'homogénéité de remplissage global du moule, puis elles sont passées en radiographie par rayons X, l'équipement utilisé est le tomographe EASYTOM XL Nanofoyer avec filament tungstène et tension de 150 kV.

Un traitement d'image sur le logiciel ImageJ permet de révéler les porosités de quelques centaines de microns de diamètre, en modifiant les paramètres de contraste et de brillance. Souvent, une pièce présentant de nombreux défauts de remplissage a également une quantité de cristaux liés à l'élaboration importante, c'est donc un verre de mauvaise qualité qui est écarté des différentes analyses. La constatation inverse est aussi faite. La Figure 2. 3 présente un exemple d'observation de deux trous en bas d'un barreau de 3 mm de diamètre.

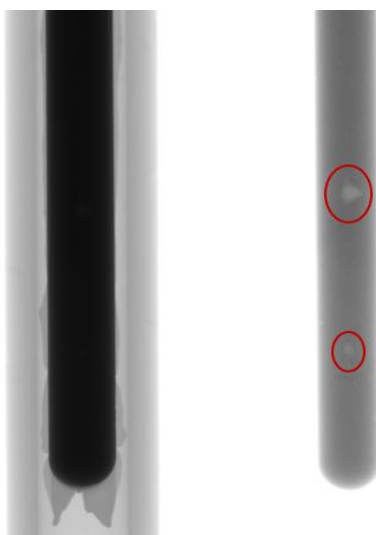


Figure 2. 3 : Radiographies d'un barreau de 3 mm de diamètre avant et après ajustement de contraste et brillance sur ImageJ permettant de révéler deux zones de défauts de remplissage

Sur l'image de gauche, on observe le barreau en noir, entouré du support qui est un tube creux permettant de maintenir et de tourner l'échantillon pendant les acquisitions d'images. On peut aussi voir de la matière injectée entre les deux parties du creuset lors de l'élaboration du barreau et constituant une épaisseur très fine en bas de barreau et disparaissant sur l'image de droite après réglage du contraste et de la brillance. Ces paramètres font apparaître deux défauts de remplissage, il faut ensuite calculer la distance de ces trous par rapport au bas du barreau, pour ainsi découper des échantillons en dehors de ces zones.

## 2.1-2- Préparation des échantillons

La majorité des découpes sont effectuées à l'aide d'une tronçonneuse équipée d'un disque SiC. Les découpes de précision sont faites sur une scie à fil. Après les découpes, le polissage intervient pour corriger des bavures de découpe pour avoir des échantillons de forme homogène permettant d'obtenir des faces planes sans aspérité ou encore contrôler l'aspect visuel d'un échantillon grâce à un polissage miroir. Ce dernier est obtenu par polissage à la solution diamantée polycristalline de 0,03  $\mu\text{m}$ . Cette étape est nécessaire pour les observations au microscope optique ou électronique.

Les lames minces sont réalisées pour les caractérisations au Microscope Électronique à Transmission (MET). À partir d'un disque de 3 mm de diamètre, plusieurs étapes sont suivies pour l'affiner à quelques micromètres :

- Polissage mécanique permettant d'amincir l'échantillon jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  ;
- Électropolissage créant un trou au milieu de l'échantillon ;
- Polissage ionique de précision ou *Precision Ion Polishing System* (PIPS) parfois nécessaire pour agrandir la zone mince à analyser ou pour nettoyer en surface une lame mince.

L'électropolissage est effectué sur le Struers TenuPol-5, avec une solution composée de 950 mL de 2-butoxyéthanol, 100 mL de méthanol et 50 mL d'acide perchlorique, le tout maintenu à 10°C. La température est contrôlée par un circuit d'éthanol refroidi. L'échantillon de diamètre 3 mm sur 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placé entre deux rondelles de platine permettant un meilleur positionnement dans le support. Un flux d'électrolyte est ensuite projeté de part et d'autre de la lame et une tension de 34 V est appliquée au système. Un faisceau lumineux est envoyé sur la lame tout au long de l'essai et le trou est repéré par une diode disposée de l'autre côté de la lame.

Le polissage ionique est effectué sur le PIPS Gatan. L'échantillon est placé sur une platine rotative et centré par rapport à l'incidence des deux faisceaux ioniques qui sont envoyés à 3.5 keV, avec angle d'incidence de 10°. Cette étape n'est pas systématique, elle permet de rendre le trou créé par l'électropolissage plus net afin d'avoir une plus grande zone mince à analyser. Cette étape intervient également dans le cas d'analyse de lames mises de côté plusieurs semaines, afin de retirer une éventuelle couche d'oxydation formée avec le temps passé à l'air.

La Figure 2. 4 présente les différents échantillons préparés pour les caractérisations et le thermoformage.

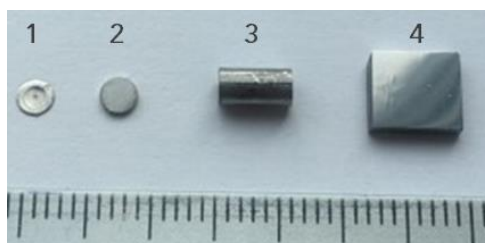


Figure 2. 4 : Photographie des types d'échantillons pour les quatre utilisations, de gauche à droite : lame mince - MET (1), disque - DSC (2), plot - essais mécaniques (3), plaque - thermoformage (4)

### 2.1-3- Caractérisations des élaborations

Lors de l'élaboration, des petits cristaux peuvent se former dans la matrice amorphe. Les cristaux étant plus durs que l'amorphe, ils sont révélés par le polissage mécanique. Quelques échantillons sur l'ensemble de la pièce, barreau ou plaque, sont observés au microscope optique en mode *Differential Interference Contrast* (DIC) afin de qualifier l'élaboration. Plus les échantillons issus d'une pièce sont pauvres en cristaux, plus l'élaboration est considérée de bonne qualité. La Figure 2. 5 montre la présence de cristaux au bord d'un échantillon brut d'élaboration.

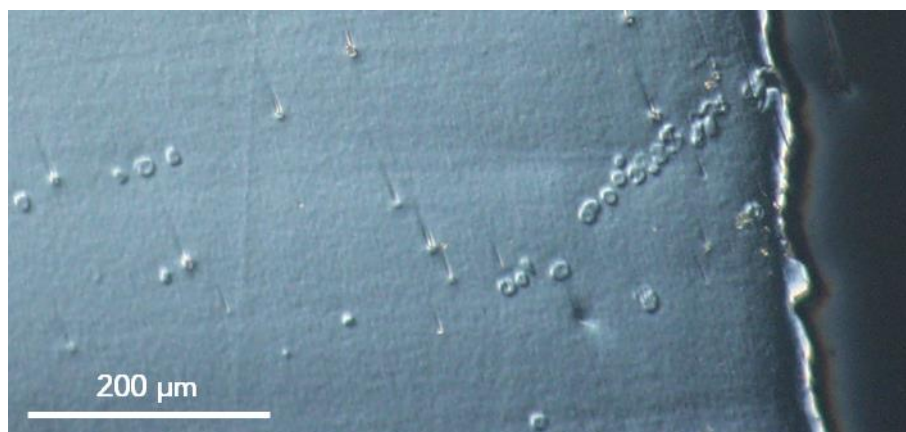


Figure 2. 5 : Photographie au microscope optique en mode DIC – présence de cristaux dans la matrice amorphe à la suite de l'élaboration

Les cristaux issus de certaines élaborations mesurent jusqu'à 15 µm de diamètre, ils sont caractérisés par diffraction des rayons X et sont associés à la phase  $Zr_6CoAl_2$ . La proportion de ces cristaux résiduels varie d'une élaboration à l'autre, pouvant justifier les écarts dans les mesures de propriétés, même si la quantité volumique de cristaux n'est pas connue. Les échantillons contenant très peu voire pas de cristaux sont conservés, les autres sont écartés des analyses.

Pour vérifier la pureté chimique du verre métallique formé, une analyse du taux d'oxygène est réalisée par l'entreprise *Elektrowerk Weisweiler GmbH*. Cette mesure est faite par analyse instrumentale des gaz, ou Instrumental Gas Analysis (IGA). L'échantillon est chauffé dans un creuset graphite par un four à induction pouvant atteindre 3000°C. L'oxygène réagit avec le carbone du creuset pour former du monoxyde de carbone, qui est acheminé par des gaz inertes vers des capteurs. Cette analyse est destructive et demande 1 g de matière, sachant qu'un barreau de 3 mm pèse moins de 5 g, elle n'est faite que ponctuellement au cours des travaux.

Le taux d'oxygène est mesuré sur quatre échantillons issus de barreaux de 3 mm ayant suivi des élaborations différentes. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 2. 2.

## CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Tableau 2. 2 : Taux d'oxygène de quatre échantillons de barreaux de 3 mm, issus d'élaborations différentes

Origine de la matière	Nombre de fusions minimum estimées	Taux d'oxygène (%at)	Taux d'oxygène (%m)
Pesée A	5	0,027	0,006
	8	0,031	0,007
Pesée B	8	0,058	0,013
Chutes de pièces brutes d'élaboration refusionnées (matière recyclée)	12	0,108	0,024

L'exemple de la pesée nommé A donnant lieu à deux barreaux réalisés successivement, montre la légère augmentation du taux d'oxygène avec le nombre de fusions, de 0,027 %at à 0,031 %at. Ces taux restent toutefois dans l'ordre de grandeur de ce qui est attendu après élaboration de verre métalliques. On voit également que d'une pesée à une autre, les méthodes expérimentales autres que le nombre de fusions de la matière peuvent influencer sur le taux d'oxygène avec, pour un même nombre de fusions estimées un taux d'oxygène variant de 0,031 %at à 0,058 %at. Pour l'échantillon issu de la pesée B, il est également constaté au microscope optique une plus grande quantité de cristaux. Les échantillons issus de la pesée B sont alors considérés comme de moins bonne qualité par la présence de cristaux d'élaboration. La création de ces cristaux est possiblement favorisée par la présence d'impuretés comme l'oxygène.

Pour le cas de matière première dite recyclée, le taux d'oxygène est particulièrement grand à plus de 0,1 %at. Encore une fois, une observation au microscope optique témoigne de la présence importante de cristaux et l'échantillon présente aussi une grande quantité de porosités par une analyse en radiographie. On peut ici mettre en avant l'importance de travailler avec des matériaux d'une grande pureté (> 99,9 %), tout comme les précautions à employer tout au long de l'élaboration, afin d'éviter de dégrader la qualité du verre métallique en sortie d'élaboration.

Pour une analyse chimique de la stœchiométrie de l'alliage, des mesures en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) sont effectuées dans le Microscope Électronique à Balayage (MEB). Le détecteur EDS capte et compte le nombre de photons X émis par l'échantillon lorsqu'il est bombardé par le faisceau d'électron du MEB. Il est ainsi possible de faire une analyse quantitative des composés chimiques. Avec les différentes mesures réalisées, on confirme la composition  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  à  $\pm 0,2$  %at avec la précision de l'équipement.



## 2.II- Caractérisations structurales

Les caractérisations structurales du verre métallique sont centrales dans ces travaux, les techniques présentées ici sont utilisées dans de nombreux résultats reportés dans les chapitres suivants. Les techniques de calorimétrie différentielle à balayage, ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) et Diffraction des Rayons X (DRX) sont particulièrement importantes dans l'étude de ces matériaux.

### 2.II-1- DSC

L'équipement utilisé est la DSC Metler Toledo 3+ et le logiciel de traitement des données est STAR System, utilisé pour les mesures de températures caractéristiques ou des aires sous les courbes. Dans le modèle de DSC utilisé, on place l'échantillon à analyser dans un creuset à côté d'un autre creuset vide servant de référence. Les deux creusets sont déposés sur la surface d'une cellule chauffante comme présenté en Figure 2. 6.

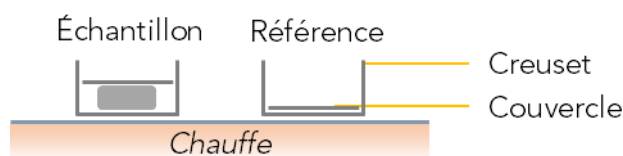


Figure 2. 6 : Schéma de la chambre en DSC avec l'échantillon et la référence

L'échantillon réagit à la chauffe par des mécanismes de modifications structurales, qui émettent ou captent de l'énergie pour être produits. La DSC traite et interprète les informations en comparant le signal de l'échantillon et celui de la référence. Selon le type de signal obtenu, endothermique ou exothermique, ainsi que leur intensité, il est possible de déterminer les changements structuraux s'opérant dans le matériau. Ces transformations, ainsi que leurs températures associées sont importantes pour anticiper le comportement du verre métallique.

Les mesures sont réalisées sous flux d'azote à 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  dans la chambre permettant une meilleure homogénéité thermique et le creuset utilisé est en graphite afin de pouvoir monter en température jusqu'à 700°C. Les échantillons testés pèsent environ 60 mg.

Deux types d'essais sont réalisés et explicités par le schéma Figure 2. 7 :

- DSC à rampe dynamique : montée en température constante durant tout l'essai, à 50°C/min, de 25°C à 700°C. Pour quelques rares cas, la vitesse de montée peut varier, mais cela est systématiquement précisée dans le contexte de l'analyse ;
- DSC à rampe dynamique suivi d'un maintien isotherme : montée en température à partir de 25°C à 50°C/min, jusqu'à la température ciblée  $T_{\text{isotherme}}$ , puis maintien isotherme pendant le temps désiré  $t_{\text{isotherme}}$ .

Le refroidissement s'effectue en fin de cycle jusqu'à atteindre la température ambiante à une vitesse de l'ordre de 40°C/min.

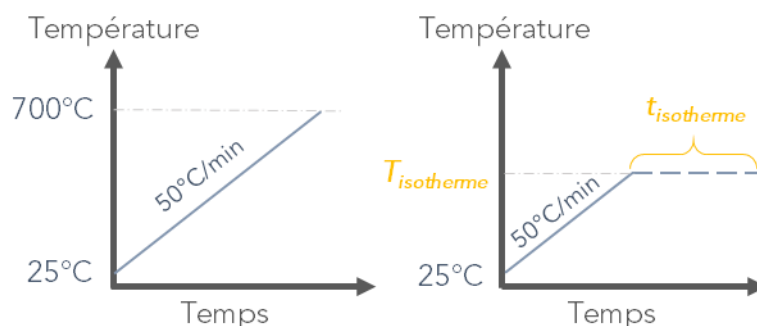


Figure 2. 7 : Schéma des méthodes suivies en DSC, traitement à chauffe dynamique (gauche), à droite le traitement à chauffe isotherme (droite)

Dans la majorité des cas, les essais isothermes mis en œuvre afin de réaliser un traitement thermique, sont suivis de mesures à chauffe dynamiques pour comparer les états des échantillons entre eux ainsi qu'avec des échantillons bruts d'élaboration n'ayant pas subi de traitement. Ces études sont notamment effectuées afin de mesurer des taux de transformation (Chapitre 3). Dans le traitement des courbes, on soustrait la ligne de base représentant la contribution « inerte » du système en fonction de la température, elle est obtenue en effectuant un second passage de l'échantillon en DSC lorsque toutes les transformations possibles à ces températures sont effectuées, comme le montre le schéma Figure 2. 8.

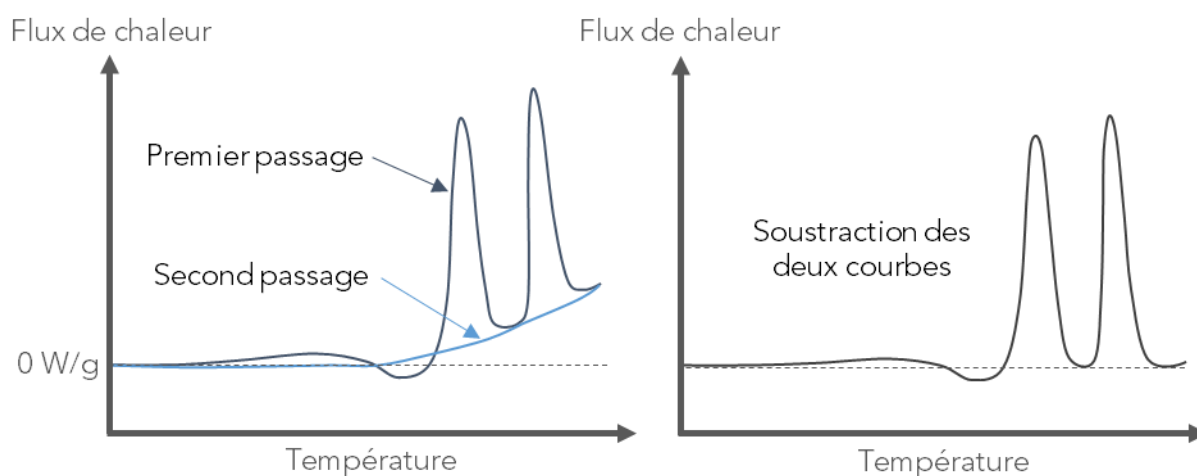


Figure 2. 8 : Schéma de la méthode de soustraction de la ligne de base en DSC

Le choix de la vitesse de chauffe à 50°/min diffère de la grande majorité des études sur les verres métalliques, où les mesures sont effectuées à 20°C/min ou 40°C/min. L'objectif de nos travaux est de réaliser des essais de thermoformage. Les températures caractéristiques des verres étant dépendantes de la vitesse de chauffe, nous souhaitons faire les études thermodynamiques dans des conditions qui se rapprochent le plus des essais de thermoformage. Lorsque le matériau est thermoformé, il est posé sur les mors à haute température, sa vitesse de montée en température est donc bien supérieure à 20°C/min. Dans les paramètres de l'équipement utilisé, il est possible de monter jusqu'à 150°C/min, en revanche, plus la vitesse de chauffe est grande, plus la fiabilité des mesures diminue et des saturations de la mesure du flux de chaleur sont relevés. Par les expériences menées, nous



constatons qu'une vitesse de chauffe en DSC de 50°C/min est optimale entre fiabilité des mesures et la proximité à l'application visée.

Pour mesurer les températures caractéristiques de notre matériau, les points sont relevés comme le montre la Figure 2. 9.

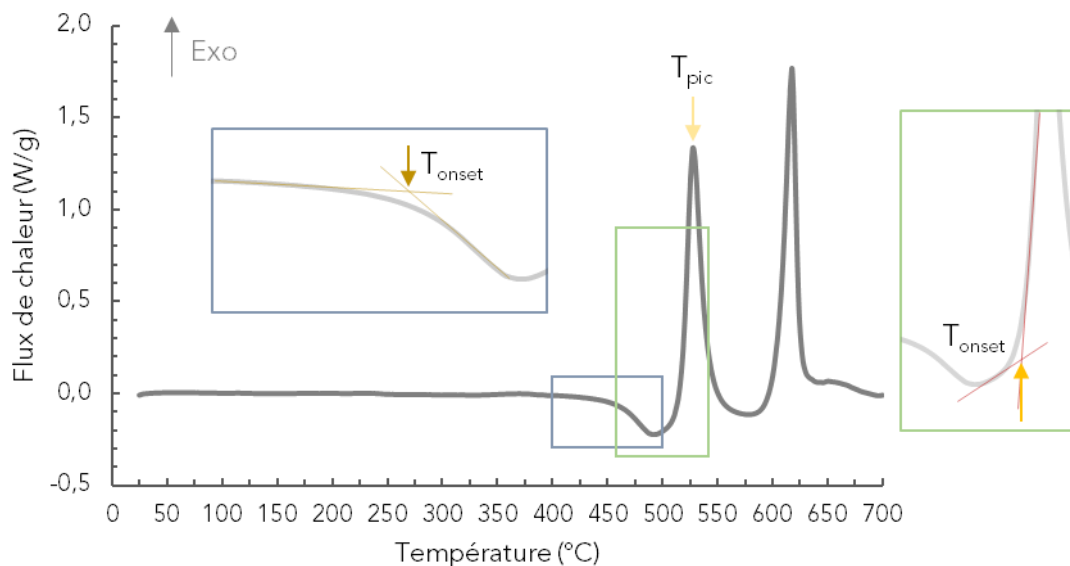


Figure 2. 9 : Méthode de mesure des températures caractéristiques sur un diagramme DSC à 50°C/min

Le flux de chaleur mesuré est normalisé par la masse de l'échantillon et est tracé en fonction de la température de référence, c'est-à-dire la température mesurée sous la référence (creuset vide à droite en Figure 2. 6), valeur légèrement différente de la température mesurée sous l'échantillon possédant une plus grande inertie thermique. Cette convention est utilisée car c'est celle qui est globalement employée dans la bibliographie. L'inertie thermique du matériau est directement reliée à l'échantillon mis en place dans le creuset. Elle peut parfois induire un régime transitoire, notamment entre deux types de consignes de chauffe, comme ce peut être le cas en passant d'une rampe de montée en température à un isotherme (cas du schéma à droite en Figure 2. 7), ou en fin de cycle thermique vers 700°C. Cette température étant la limite haute de l'équipement, pour éviter des *overshoot*, la vitesse de chauffe est légèrement plus faible en arrivant en fin de cycle et est parfois visible sur l'allure de la courbe entre 650°C et 700°C comme sur la Figure 2. 9. La température de l'échantillon est toujours légèrement en retard sur la température de consigne, le temps que l'ensemble de l'échantillon atteigne la température fixée. Si un échantillon est peu conducteur thermiquement, le régime transitoire est d'autant plus grand. De même si l'échantillon est volumineux ou si le contact avec le bas du creuset donc avec la cellule chauffante est mauvais. La conduction thermique étant inhérente au matériau utilisé, on influence la durée du régime transitoire par l'utilisation d'un échantillon relativement petit et surtout sur la planéité de l'échantillon, afin d'avoir la plus grande surface de contact avec le creuset.

La convention choisie dans ce travail est une représentation des événements exothermiques pour des pics ou bosses orientés vers le haut et inversement pour les événements endothermiques. Les températures pouvant être mesurées sur ce diagramme sont la transition vitreuse  $T_g$  premier creux endothermique vers 450°C, les températures de

transformation  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$  à chaque pic exothermique, ainsi que les températures au sommet des pics  $T_{p1}$  et  $T_{p2}$ . Les points de  $T_g$  et  $T_x$  sont pris à la position *onset*, ce qui est communément choisi pour les verres métalliques mais on trouve également des mesures faites au point d'inflexion pour  $T_g$ .

### 2.II-2- DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode basée sur l'interaction élastique entre des rayons X à une certaine longueur d'onde et le matériau. La DRX est réalisée sur un diffractomètre PANalytical, en utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre. Dans le cas d'un matériau cristallin, comme ce peut être le cas après certains traitements thermiques des verres métalliques, le diffractogramme obtenu présente des pics de diffraction permettant d'indexer des phases cristallines. Pour les matériaux amorphes, le diffractogramme présente des bosses de diffusion et leur analyse permet de remonter à des informations sur la structure du matériau comme des distances inter-atomiques.

Il est également possible de réaliser des DRX *in situ* lors de traitements thermiques dont les données sont acquises sur le diffractomètre Rigaku SmartLab. L'échantillon est placé sur une platine chauffante et isolé par un dôme graphite. Un vide primaire est réalisé avant introduction d'azote permettant une bonne diffusion thermique, en revanche, le vide n'est pas suffisamment poussé pour empêcher l'oxydation du matériau. Le système est présenté en Figure 2. 10.

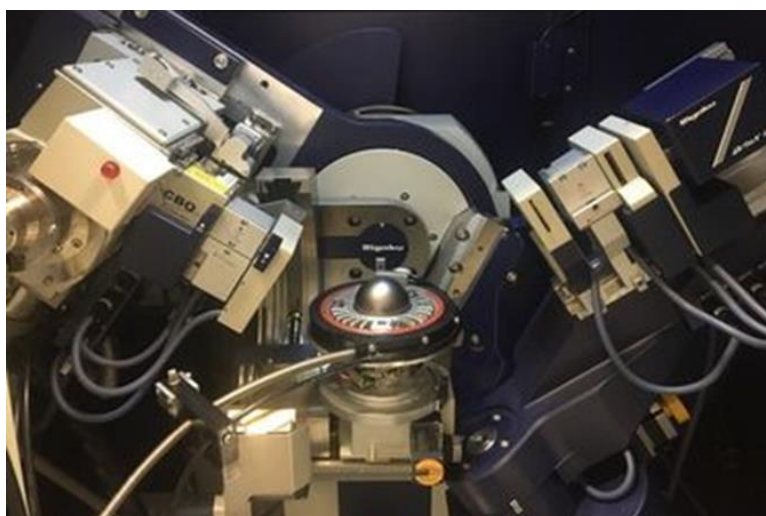


Figure 2. 10 : Photographie du diffractomètre pour les acquisitions *in situ* avec au centre l'échantillon sur platine chauffante sous dôme graphite

Sur le centre de l'image, l'échantillon est présent sous le dôme graphite sur la platine chauffante, le détecteur employé ici est à une dimension, mais il est possible de travailler avec le détecteur 2D Hypix-3000. L'avantage du premier est la large plage angulaire admissible, tandis que le détecteur 2D possède une plus grande résolution et un intervalle en angle de diffraction ( $2\theta$ ) plus faible de  $25^\circ$  à  $55^\circ$  environ, impliquant également un temps de scan réduit. La Figure 2. 11 présente les données reçues par le détecteur 2D pour un échantillon cristallisé, ainsi que le diagramme de diffraction qui en est issu. La contribution du carbone du dôme est indiquée.

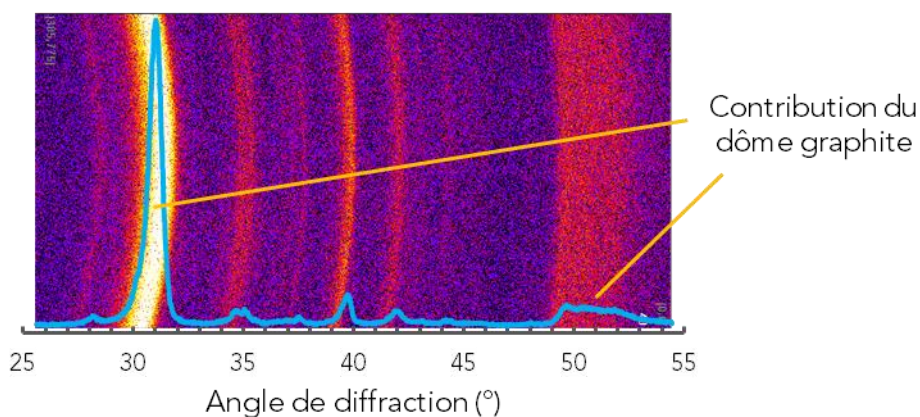


Figure 2. 11 : Superposition du diffractogramme et des données acquises par le détecteur 2D sur un échantillon cristallisé

Le diagramme de diffraction est directement issu de l'intégration angulaire des données. Notre objectif est d'analyser la croissance cristalline dans des conditions se rapprochant d'une chauffe continue, donc des scans rapides tout en gardant suffisamment d'informations sur les phases en présence.

Pour l'analyse *in situ* du ZrCoAl, l'échantillon est chauffé de 25°C à 700°C à 5°C/min et 20°C/min pour les deux essais réalisés, avec des scans réguliers tous les 10°C à 50°C et un maintien en température lors de chaque scan. Ces maintiens isothermes permettent d'obtenir un diffractogramme réalisé dans les mêmes conditions, afin de ne pas considérer les petits et les grands angles scannés successivement à des températures de mesures différentes. Cet essai est réalisé avec et sans détecteur 2D. Sans détecteur 2D, le maintien de chaque scan est de 5 min sur une plage en  $2\theta$  de 20° à 65°, contre 1 min de 25° à 55° avec le détecteur 2D. Lors de la chauffe, la dilatation thermique du système est corrigée par un abaissement de la platine de 3  $\mu\text{m}$  tous les 20°C.

Les bosses de diffusion des diffractogrammes de matériaux amorphes peuvent être analysées par une fonction de type Lorentz, afin de mesurer la position angulaire et la largeur à mi-hauteur, notamment pour des études relatives d'un échantillon à l'autre. Cette correction est effectuée à l'aide du logiciel QtiPlot.

### 2.II-3- MET

Le Microscope Électronique à Transmission est une technique de caractérisation structurale où un échantillon très mince est traversé par un faisceau d'électrons. L'interaction électrons / matière permet d'obtenir une image grâce au faisceau transmis et le faisceau diffracté permet d'obtenir un cliché de diffraction. L'intérêt de cette technique est la grande résolution de l'équipement, permettant d'obtenir des informations sous le nanomètre. Les acquisitions sont faites sur le MET JEOL 3010-LaB6 à 300 keV de tension d'accélération.

S'agissant d'une technique très localisée, les clichés de diffraction peuvent être effectués sur une zone plus ou moins large. L'utilisation de diaphragmes permet de sélectionner la zone à analyser. Sans utiliser de diaphragme, on obtient alors un cliché de diffraction moyen.

L'interprétation du cliché de diffraction permet de savoir si un échantillon est localement amorphe ou cristallin, deux exemples sont proposés en Figure 2. 12.

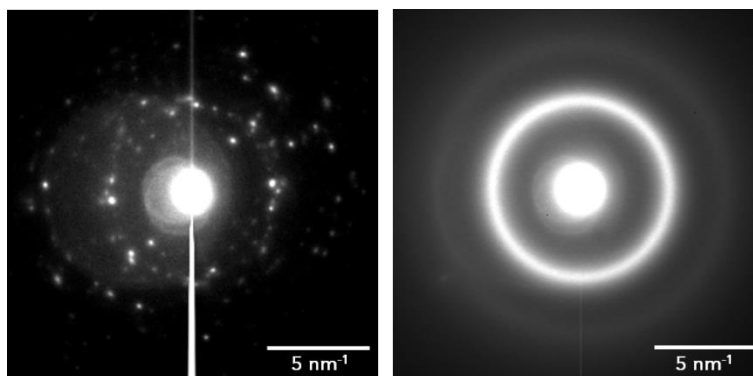


Figure 2. 12 : Clichés de diffraction d'un échantillon polycristallin (gauche) et d'un échantillon amorphe (droite)

Ces clichés correspondant à la diffraction dans l'espace réciproque, les distances sont mesurées en  $\text{nm}^{-1}$ . La tâche centrale dans chaque image représente le faisceau direct. Dans le cas d'un échantillon cristallisé, on constate des tâches de diffraction correspondant aux positions atomiques dans l'espace réciproque. Pour l'échantillon amorphe à droite, on peut distinguer deux anneaux de diffusion concentriques sans tâches de diffraction.

On analyse plusieurs zones d'une même lame et plusieurs lames issues d'échantillons ayant subi le même traitement thermique, afin de considérer les images et clichés de diffraction réalisés comme représentatifs d'un état du matériau.

### 2.II-4- ASTAR

Une autre technique utilisée est la technologie ASTAR (Rauch et al., 2012) implémentée sur le MET FEG JEOL 2100F à 200 keV de tension d'accélération. Cet outil permet de cartographier un échantillon en effectuant des figures de diffraction électronique en chaque point. En connaissant la cristallographie des phases en présence dans le matériau (par DRX par exemple), il est possible de créer une cartographie d'orientation des phases sur la surface de l'échantillon analysé. Le terme ASTAR est le nom commercial de la technique ACOM-TEM utilisée et regroupant différents logiciels permettant l'acquisition des clichés de diffraction ainsi que l'indexation des phases.

Dans l'étude sur le ZrCoAl, deux méthodes utilisant ASTAR sont employées :

- 1- Cartographie de phases en présence à partir d'un cliché en champ clair avec indices de confiance ;
- 2- Reconstruction d'images virtuelles à partir d'un cliché de diffraction.

La Figure 2. 13 présente les deux types de caractérisation sur l'exemple d'un échantillon d'acier bas carbone fortement déformé (Rauch & Véron, 2014).

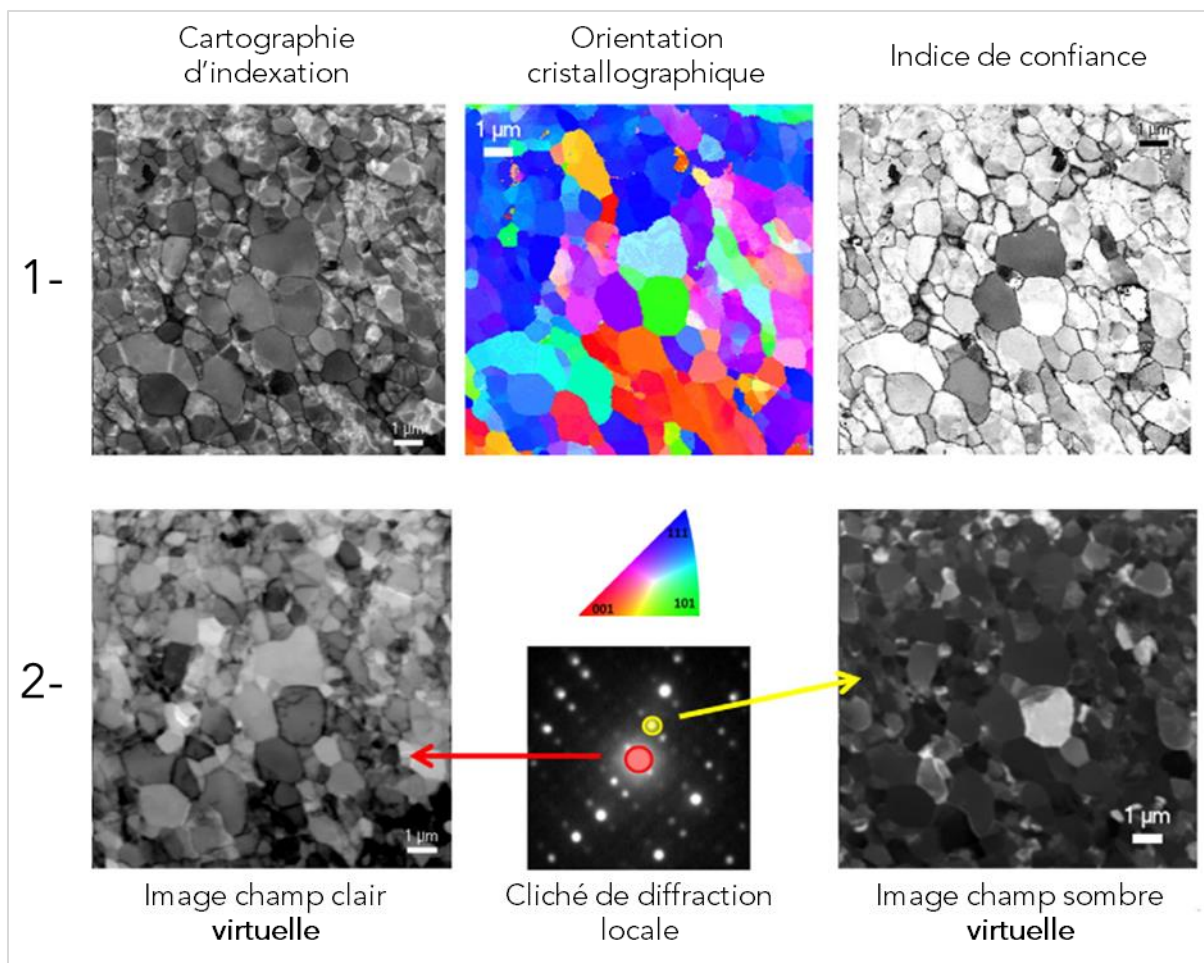


Figure 2. 13 : Résultats typiques obtenus par ASTAR, sur l'exemple d'un acier bas carbone fortement déformé. 1- Cartographies des phases en présence, avec orientation et indice de confiance, 2- Reconstructions d'images champ clair et champ sombre à partir d'un cliché de diffraction, d'après (Rauch & Véron, 2014)

La cartographie des phases (1-) est effectuée sur une image réelle de l'échantillon, à partir des informations données par l'utilisateur sur la nature des phases en présence. Par interprétation des clichés de diffraction en tout point, les cartographies de présence et d'orientation des phases peuvent être dressées. Il existe de plus un indice de confiance sur ces données, en fonction de la comparaison entre la phase cristallographique présente et la nature des phases proposées par l'utilisateur. Dans la cartographie de l'indice de confiance de la Figure 2. 13, la nuance de gris correspond directement à la fiabilité des mesures : plus la zone est blanche, plus la confiance en la phase identifiée est grande et inversement pour les zones plus foncées voire noires. Cette cartographie des indices de confiance peut être superposée à celle des phases identifiées pour repérer simplement les indexations fiables ou non par le contraste des différentes zones.

Pour la reconstruction d'images virtuelles (2-), deux cas de figure sont présents : l'image champ clair virtuelle et l'image champ sombre virtuelle. L'image champ clair virtuelle est obtenue en mesurant l'intensité du faisceau transmis sur toutes les données de clichés de diffraction et en moyennant l'intensité des pixels inclus dans le diaphragme numérique au centre du cliché (disque rouge). Pour la reconstruction d'une image en champ sombre

## CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

virtuelle, un diaphragme numérique est placé sur une des taches de diffraction par l'utilisateur (disque jaune). L'image champ sombre est ensuite reconstruite de la même manière que pour l'image champ clair. La difficulté pour le champ sombre réside dans le choix du positionnement du diaphragme numérique, ainsi que dans le diamètre sélectionné, afin d'obtenir une reconstruction pertinente. Cette méthode permet ainsi de filtrer numériquement de nombreux éléments et mettre en évidence des phases ou orientations qui seraient notamment « noyées » dans une image réelle.



## 2.III- Caractérisations mécaniques

Les caractérisations mécaniques permettent de connaître la rhéologie du matériau dans différentes conditions de température et vitesses de déformation. Les essais réalisés sont des compressions uniaxiales. La majorité des compressions sont réalisées à chaud afin d'anticiper le comportement du matériau lors du thermoformage. Des essais de microdureté sont également mis en place pour caractériser le matériau dans différents états, avant et après traitements thermiques, donnant des informations sur les modifications structurales ayant lieu.

### 2.III-1- Compression et thermocompression

Les essais de compression uniaxiale sont réalisés sous air à l'aide d'un bâti MTS 4M, avec une cellule de force de 20 kN, mais recommandée de limiter la force à 15 kN lors d'essais à chaud prolongés et une fréquence d'acquisition entre 0,5 Hz et 1 Hz. Les essais sont effectués à différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à 494°C, limite de l'équipement. Le système est protégé d'un isolant permettant de conserver une certaine homogénéité thermique, les parties en dehors de l'isolant sont entourées d'un système de refroidissement à eau, afin notamment de ne pas endommager la cellule de force. La température des mors fluctue à  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Les intervalles de températures sont choisis à au moins  $10^\circ\text{C}$  d'écart entre les essais. Les vitesses de déformation choisies vont de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et les échantillons utilisés sont des plots de 3 mm de diamètre sur environ 5,5 mm de hauteur comme présentés en Figure 2. 4.

Une fois la température de consigne atteinte par l'équipement, l'échantillon est disposé sur le mors inférieur pendant environ 1 min, le temps qu'il monte en température, puis la compression est lancée. Les premiers instants de la compression aux faibles déformations comportent également la compression de l'équipement, cela signifie qu'une correction de la courbe mécanique peut être apportée en connaissant le module d'Young du matériau. Ne connaissant pas l'influence du module d'Young avec la température et effectuant des compressions à plusieurs températures, nous faisons le choix de ne pas appliquer de correction sur la partie élastique des courbes.

Deux types d'essais sont mis en place : essais iso-vitesse et essais à sauts de vitesse. Par abus de langage, le terme de vitesse est employé, alors qu'il s'agit en réalité de vitesse de déformation.

Les essais iso-vitesse consistent en la compression d'un échantillon avec la même vitesse de déformation tout au long de l'essai. La compression est soit arrêtée manuellement, soit stoppée lorsque la déformation atteint 1 en fonction des besoins. Le second type d'essai consiste en l'application d'une vitesse de déformation jusqu'à une certaine déformation, puis changer de vitesse de déformation et cela à plusieurs reprises. Cinq sauts de vitesse sont effectués. Pour étudier l'évolution mécanique du matériau, le second et le cinquième saut sont réalisés à la même vitesse de déformation afin de comparer les niveaux de contraintes. Les méthodes employées sont illustrées en Figure 2. 14.

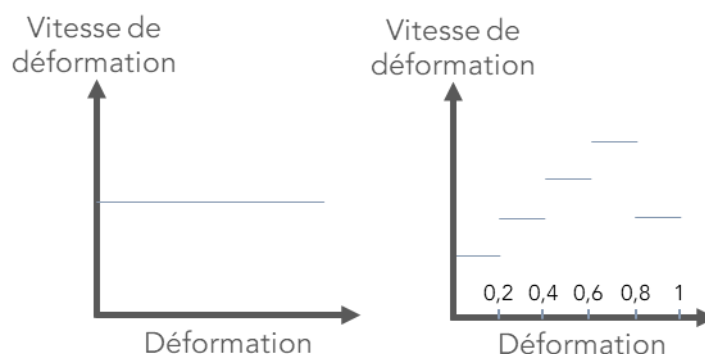


Figure 2. 14 : Schéma des méthodes suivies pour les essais iso-vitesse (gauche) et à sauts de vitesse (droite)

Pour les essais iso-vitesse, les courbes obtenues sont tracées en contrainte en fonction du temps ou en fonction de la déformation. Dans le cas des essais à sauts de vitesses, on trace la contrainte en fonction de la déformation. Les niveaux de vitesses de déformation, les déformations et le nombre de sauts sont amenés à évoluer en fonction des essais réalisés et seront précisés systématiquement avec les courbes.

En fin d'essais, les échantillons sont trempés à l'eau afin de stopper la chauffe et de permettre des caractérisations complémentaires. Certains essais de compression mènent à la rupture du matériau, l'échantillon peut être observé au microscope optique ou au MEB pour des analyses *post-mortem*.

### 2.III-2- Microdureté

La dureté Vickers est choisie pour mesurer la microdureté du ZrCoAl. L'équipement utilisé est un microduromètre Presi MMT-X7, sous chargement 1000 g.f pendant 10 s. L'indent est une pointe diamant de base carrée, la microdureté HV mesurée est reliée à la longueur des diagonales  $d$  sur le matériau, selon la formule :

$$HV = A \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2.1)$$

Avec :       $A$        $\rightarrow$       Constante correspondant à  $2 \cdot \sin(136 / 2) / 9,80665 = 0,1891$   
                $F$        $\rightarrow$       Force appliquée

L'échantillon est poli et plan et les mesures sont réparties sur l'ensemble de la surface en dehors des bords pour éviter de bouger l'échantillon lors de l'application de la force. Entre 15 et 20 mesures sont faites par échantillon, les points aberrants (mesure sur les cristaux d'élaboration amenant à une dureté nettement supérieure) étant ponctuellement retirés si jugé nécessaire.



## 2.IV- Thermoformage

Les essais de thermoformage sont menés sous air et sous vide, dans le premier cas pour faciliter la mise en place du procédé et valider les paramètres choisis par les études de rhéologie du matériau et dans un second temps sous vide, afin de proposer une surface thermoformée sans oxyde formée. Les plaques thermoformées sont ensuite caractérisées par MEB pour vérifier l'homogénéité de remplissage des motifs du moule et pour mesurer les tailles des motifs permettant de confirmer ou non les théories de remplissage établies.

### 2.IV-1- Essais sous air

Les essais sont réalisés principalement sous air et sont effectués sur le même équipement que les essais de compression (MST 4M à 20 kN). La prise en main du système et l'introduction du matériau et du moule dans les mors chauffant est simple, ce qui permet d'effectuer des essais rapides et de répéter les mesures. L'inconvénient du travail sous air est l'oxydation du matériau, ce qui peut modifier ses propriétés de surface, il n'est donc pas adapté pour toutes les applications. En considérant que la couche d'oxyde formée peut impacter les propriétés d'écoulement et donc dégrader la qualité du thermoformage, on considère alors que l'essai sous air n'est pas nécessairement effectué dans les conditions optimales, mais qu'un travail sous vide ne peut qu'améliorer la réalisation et la reproduction du motif souhaité. Les essais sous air permettent de vérifier la faisabilité du procédé et confirmer le choix des paramètres comme la température de l'essai par exemple.

Les moules utilisés pour le thermoformage sont dans la majorité des cas des moules en silicium lithographiés, de dimension 10 x 8 x 1 mm. Plusieurs motifs sont envisageables et l'épaisseur de gravure des motifs est de 360  $\mu\text{m}$  et 750  $\mu\text{m}$  en fonction des moules. La majorité des essais sont effectués sur les moules Si, notamment des motifs en cavité cylindrique de diamètre 100  $\mu\text{m}$ , 140  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Les plaques de verres métalliques sont découpées légèrement plus petites que le moule pour que l'intégralité de la plaque soit compressée. De cette manière, la surface du système correspondant à l'intersection moule/plaque est connue, donc la surface de la plaque et la contrainte mesurée (Force/Surface) est donc représentative de ce qui est appliqué à l'alliage. L'échantillon étant découpé et poli à partir d'une plaque de 2 mm réalisée en arc melting, son épaisseur est donc légèrement inférieure à 2 mm.

Une fois la température de l'équipement atteinte et stabilisée, le moule est introduit sur le mors inférieur avec les motifs vers le haut, bien avant de placer la plaque de verre métallique afin que la surface du moule ait la température des mors. L'échantillon est ensuite placé sur le moule, l'isolant est placé autour des mors et la compression est ensuite lancée au bout d'une minute environ. La méthode de compression suivie est une montée rapide à une pression choisie, puis le maintien de cette pression pendant le temps désiré avant de remonter le mors supérieur pour retirer l'échantillon. Un schéma du système est présenté en Figure 2. 15.

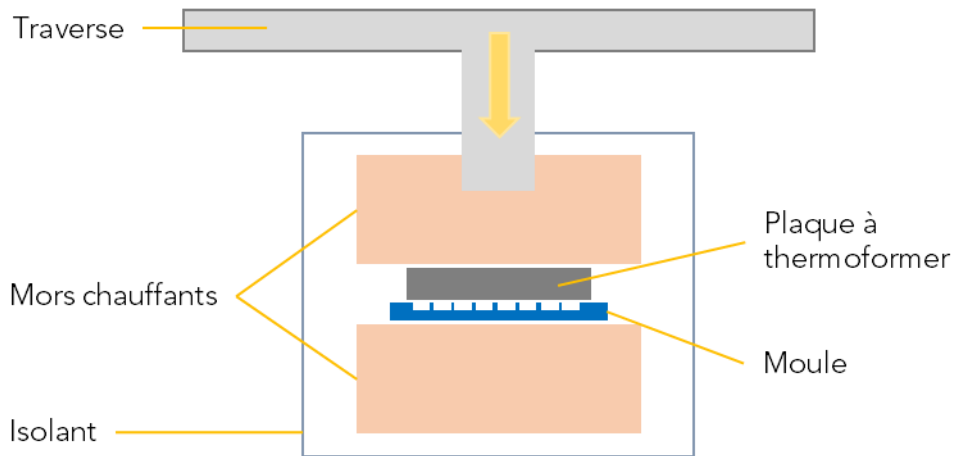


Figure 2. 15 : Schéma du système de thermoformage sous air

En fin d'essai, l'échantillon est trempé à l'eau pour interrompre le traitement thermique. Dans le cas de thermoformage avec faibles longueurs d'infiltration du verre dans les motifs du Si, la trempe suffit au démoulage du système. En revanche pour les longueurs d'infiltration supérieures à 50  $\mu\text{m}$ , un démoulage chimique est nécessaire. La première étape est de retirer au maximum le moule en grattant la surface, ce qui permet de réduire le temps de dissolution. Le système plaque/moule est ensuite placé dans une solution de KOH à 80°C pendant 24 h à 72 h en fonction de la quantité de Si à retirer. On considère que la température de dissolution est suffisamment faible pour ne pas influencer la structure du verre.

#### 2.IV-2- Essais sous vide

Les essais sous vide fonctionnent avec le même principe qu'expliqué dans la partie précédente, à quelques différences près :

- L'introduction du système moule/plaque sur les mors chauffant ;
- La stabilité et la température accessible, au maximum en régime permanent entre 475°C et 485°C ;
- La vitesse de refroidissement des pièces.

L'équipement utilisé est une machine de compression à chaud sous vide ZWICK montée avec une cellule de 100 kN. Une photographie de l'équipement est présentée en Figure 2. 16.

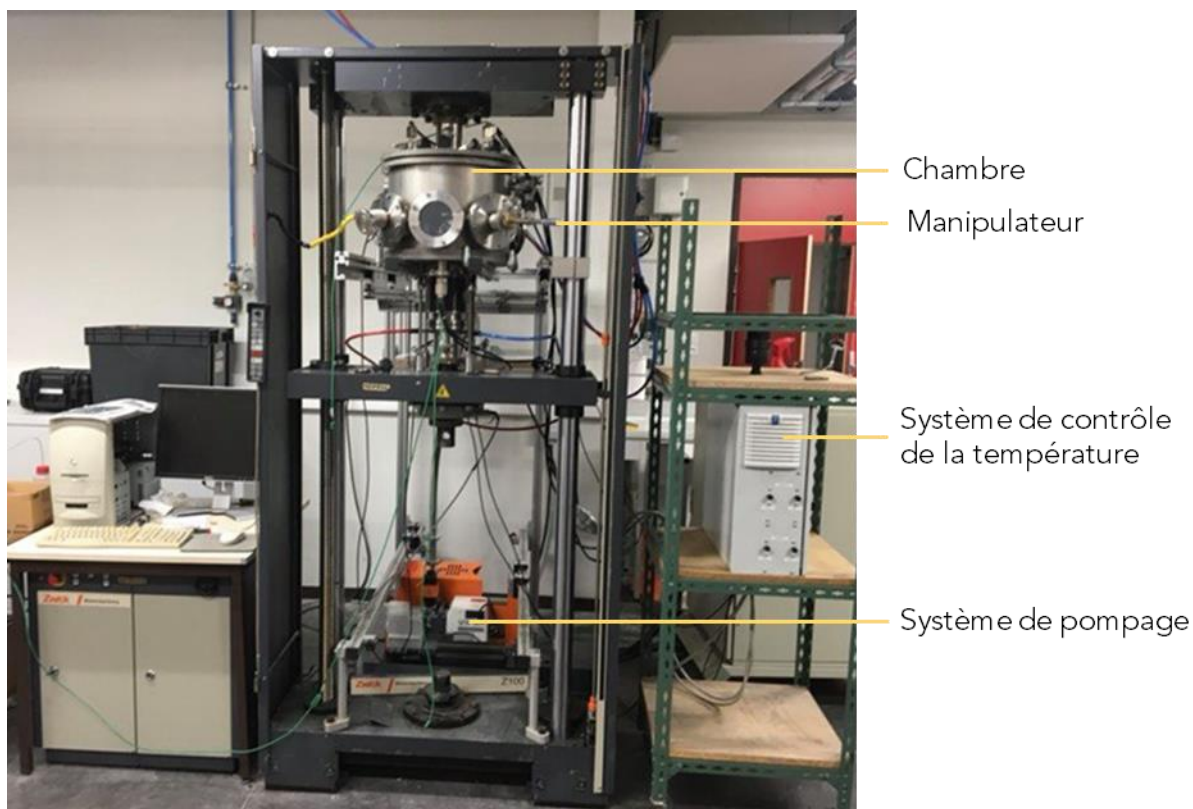


Figure 2. 16 : Photographie de l'équipement de compression à chaud sous vide utilisé pour le thermoformage (ZWICK)

La chambre étant mise sous vide secondaire ( $2 \cdot 10^{-4}$  mbar), le moule et la plaque de verre métallique doivent être introduits avant le pompage. Un support, présent à côté du moule chauffant permet de disposer le ou les échantillons dans la chambre. Le moule et la plaque sont collés ensemble par leurs faces latérales à l'aide de colle céramique, afin de disposer le verre métallique en bonne position et faciliter les manipulations. Une fois la chambre sous vide secondaire, la température des mors est entrée, les contacts thermiques étant imparfait, le contrôle de la température est plus difficile que sur les essais sous air et la température maximale est plus basse. La montée en température est lente du fait du travail sous vide, empêchant la convection thermique. Une fois la température atteinte, le système moule/plaque est introduit au centre du mors chauffant grâce au manipulateur. La consigne suivie est de monter à une certaine contrainte, puis de la maintenir pendant un temps fixé. Le système est ensuite éjecté du moule par le manipulateur, mais étant toujours dans la chambre sous vide, il est refroidi très lentement contrairement aux essais de thermoformage sous air.

### 2.IV-3- Mesure des longueurs d'infiltration

Les mesures des longueurs d'infiltration dans les motifs sont effectuées à l'aide du MEB FEG ZEISS Ultra 55 à 30 kV de tension d'accélération. Ces mesures sont effectuées en particulier sur le thermoformage de motifs en cavité cylindriques, où des plots de forme cylindrique et légèrement bombés sur le sommet sont obtenus. L'échantillon est dissout dans une solution de KOH, puis découpé pour permettre une analyse de la zone centrale thermoformée et

faciliter le positionnement dans le microscope. La Figure 2. 17 présente les deux configurations de mesure en fonction de la position du plot à mesurer sur l'échantillon.

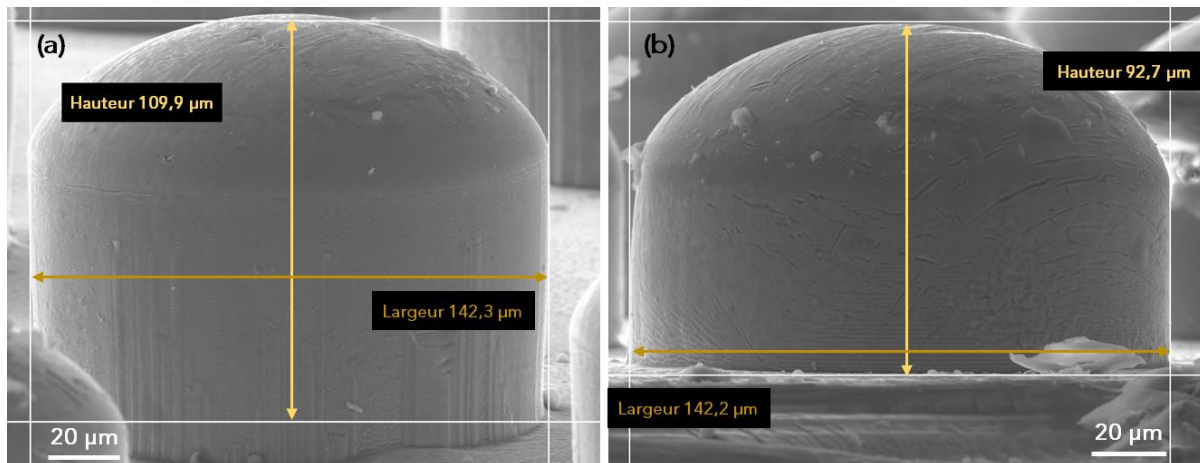


Figure 2. 17 : Clichés MEB de plots issus d'un essai de thermoformage et mesure des diamètres et hauteurs, cas d'un plot en centre (a) et en bord d'échantillon (b)

Pour la mesure des largeurs, un curseur est placé de part et d'autre du plot, dans les deux cas de figures présentés ci-dessus. Pour la mesure de la hauteur lorsque le plot se trouve au centre de la plaque (a), nous sommes soumis à la perspective de l'orientation de l'échantillon. Le curseur du bas est donc placé à la base latérale du plot et le curseur du haut légèrement sous le sommet afin de ne pas surestimer la hauteur. Pour le cas où le plot à mesurer est en bord d'échantillon (b), les curseurs sont simplement placés à la base et au sommet du plot. Nous considérons les mesures faites par cette méthode à  $\pm 3 \mu\text{m}$ .

Quelques mesures complémentaires sont effectuées à l'aide du microscope optique en mode 3D et permettent de confirmer les ordres de grandeurs définis au MEB, mais la précision de l'équipement ne permet pas de réaliser avec précision la mesure des hauteurs des motifs. Pour déterminer les hauteurs des motifs nommées par la suite longueur d'infiltration, seules les mesures MEB sont effectuées.



# CHAPITRE 3 : Évolutions structurales dans le ZrCoAl

---

Dans ce chapitre sont abordés les résultats portant sur les évolutions structurales dans le ZrCoAl en fonction de la température, le tout hors déformation, cas abordé dans le chapitre suivant. Nous étudions ici les propriétés de l'alliage brut d'élaboration, avant de nous intéresser à la cinétique de transformation structurale et aux méthodes de calcul mises en place. Les deux transformations exothermiques sont étudiées en s'intéressant tout particulièrement à la première dont l'influence sur les propriétés du matériau est évoquée. Nous présentons en fin de chapitre notre vision concernant les évolutions structurales dans l'alliage, par comparaison avec d'autres publications. Les analyses structurales sont menées à travers trois moyens de caractérisation principaux : la DSC, la DRX et le MET.

### 3.1- Propriétés générales du ZrCoAl

Dans cette première partie sont décrites les propriétés de l'alliage brut d'élaboration pour comprendre la structure initiale du matériau, afin de permettre une comparaison avec les échantillons traités thermiquement étudiés par la suite.

#### 3.1-1- Réponse thermique du matériau

La première analyse de l'alliage se fait par une caractérisation en Calorimétrie Différentielle à Balayage ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), la Figure 3. 1 présente le tracé du diagramme du ZrCoAl à 50°C/min.

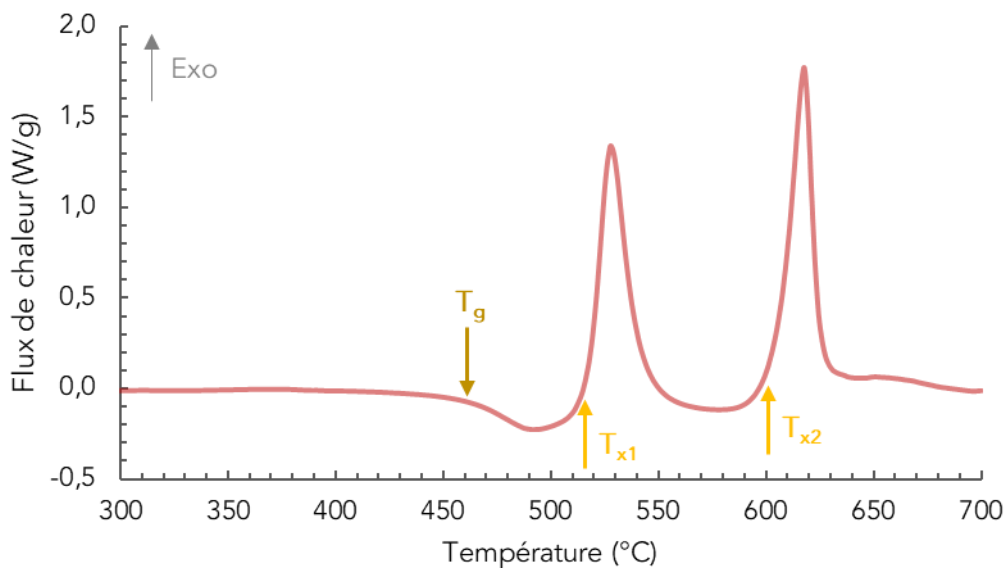


Figure 3. 1 : Diagramme du flux de chaleur en DSC à 50°C/min du ZrCoAl

Le diagramme est présenté entre 300°C et 700°C dans la mesure où il n'y a pas d'évènement visible sous 300°C. La courbe présente successivement un creux endothermique témoin de la transition vitreuse, puis deux pics exothermiques. Souvent, un pic exothermique pour les verres métalliques est associé à une cristallisation, la majorité des alliages ne présente généralement qu'un seul pic. Ici, le terme « pics de transformation » est utilisé en définissant une première et une deuxième transformation, associées respectivement à chacun des pics.

Par les méthodes de mesures des températures caractéristiques expliquées dans le chapitre précédent, il est obtenu à 50°C/min :  $T_g = 460^\circ\text{C}$ ,  $T_{x1} = 518^\circ\text{C}$  et  $T_{x2} = 601^\circ\text{C}$ , soit  $\Delta T_{x1} = T_{x1} - T_g = 58^\circ\text{C}$ . Des fluctuations sont constatées sur la valeur des températures mesurées, toutes les valeurs peuvent être notées à  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Cette variabilité provient majoritairement des échantillons, car l'incertitude de mesure/lecture se note à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Dans l'ensemble, la reproductibilité des mesures permet d'ignorer les variations locales observées.

Ces valeurs sont comparées avec celles reportées dans trois articles traitant du  $\text{Zr}_{56}\text{Co}_{28}\text{Al}_{16}$  (Chen et al., 2020) (Mohammadi Rahvard et al., 2018) (Mohammadi Rahvard et al., 2018) (Tan et al., 2011). Deux vitesses de montée communes aux différents travaux sont comparées (20°C/min et 40°C/min), les valeurs caractéristiques mesurées sur la  $T_g$ , les  $T_x$  ainsi que sur les

températures mesurées aux sommets des pics exothermiques, notées  $T_p$  sont reportées dans la Figure 3. 2. Les valeurs associées à chacun des pics sont notées 1 ou 2.

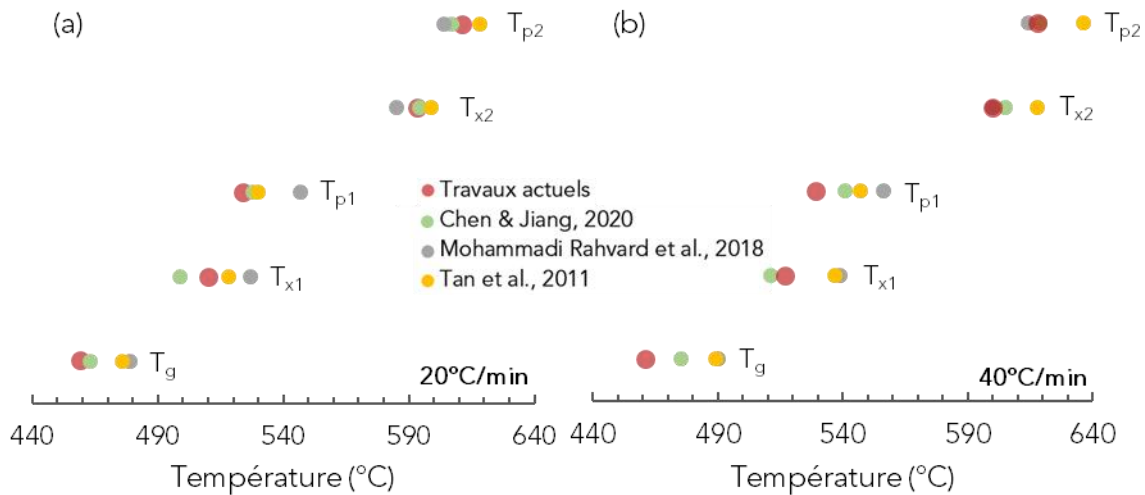


Figure 3. 2 : Comparaison des températures caractéristiques du  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  obtenues par DSC à 20°C/min (a) et 40°C/min (b), d'après (Chen & Jiang, 2020), (Mohammadi Rahvard et al., 2018), (Tan et al., 2011) ainsi que cette étude

Dans un premier temps, il est constaté que selon les études, les températures caractéristiques diffèrent et de grandes fluctuations sont relevées. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces écarts.

1. Toutes les mesures ne sont pas faites sur la même taille d'échantillon (cylindres de diamètre 2 mm ou 3 mm et masses différentes), ni sur le même équipement ;
2. Les valeurs sont prises au point *onset* pour  $T_g$  et  $T_x$  dans les quatre cas, mais la méthode de mesure peut légèrement varier d'un expérimentateur à un autre ;
3. Une origine en amont peut être imaginée, c'est-à-dire au moment de l'élaboration du matériau. Dans les articles cités, la méthode de mise en forme est l'arc melting, par contre, la pureté et l'origine des éléments bruts varient, tout comme la procédure de fabrication suivie (nombre de refusions/retournements, forme du moule de coulée). Une sublimation partielle de l'Al pourrait intervenir si l'intensité de l'arc électrique et le temps passé à fusionner les éléments sont trop importants.

On peut remarquer dans notre cas une valeur de  $T_g$  plus faible par rapport aux données de la littérature, en particulier à 40°C/min et également une influence peu marquée de la vitesse de chauffe sur cette température, abordé dans la partie suivante. À partir des valeurs de  $T_g$  et  $T_{x1}$ , on peut mettre en avant les valeurs de  $\Delta T_{x1}$  mesurées pour les deux vitesses de chauffe, les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3. 1.



### CHAPITRE 3 : Évolutions structurales dans le ZrCoAl

Tableau 3. 1 : Comparaison des  $\Delta T_{x1}$  à 20°C/min et 40°C/min, d'après (Chen & Jiang, 2020), (Mohammadi Rahvard et al., 2018), (Tan et al., 2011) et cette étude

Référence	$\Delta T_{x1}$ (°C)	
	20°C/min	40°C/min
<b>Travaux actuels</b>	<b>51</b>	<b>56</b>
Chen & Jiang, 2020	36	36
Mohammadi Rahvard et al., 2018	48	49
Tan et al., 2011	42	48

Encore une fois, ces valeurs fluctuent d'un auteur à l'autre et dans le cas de Chen et Jiang, tout comme Mohammadi Rahvard et al., la vitesse de chauffe a peu d'influence sur le  $\Delta T_{x1}$ , ce qui n'est pas le cas pour nos travaux et ceux de Tan et al. qui constatent respectivement une augmentation de 5°C et 6°C en augmentant la vitesse de chauffe de 20°C/min à 40°C/min. Nos valeurs de  $\Delta T_{x1}$  sont plus importantes que celles référencées pour les deux vitesses de chauffe, ce qui peut être corrélé à une plus grande stabilité thermique.

D'après la Figure 3. 2, nos valeurs des températures  $T_x$  sont proches des mesures relevées dans les autres publications, même si 28°C séparent les valeurs extrêmes de  $T_{x1}$ , contre 18°C à 40°C/min pour  $T_{x2}$ , ce qui montre une variabilité importante d'une étude à l'autre en particulier autour des températures liées à la première transformation. La position relative des deux pics peut être étudiée en mesurant la différence entre  $T_{p2}$  et  $T_{p1}$ . Les valeurs restent proches entre les deux vitesses de chauffe considérées, il est relevé à 40°C/min : 58°C pour Mohammadi Rahvard et al., 78°C pour Chen et Jiang et 89°C pour Tan et al. et pour nous. Comme présenté en Chapitre 1, les études portant sur des nuances de ZrCoAl faisant varier les compositions montrent que réduire la quantité d'Al augmente l'écart entre les deux pics (Dong et al., 2019) (Tan et al., 2012). La composition chimique influence certaines valeurs caractéristiques, il est possible que les différentes méthodes de préparation du verre métallique modifient légèrement la composition stœchiométrique en fin d'élaboration et amènent aux écarts de températures caractéristiques. Dans notre cas, des études ponctuelles sont effectuées en EDS pour vérifier la composition chimique de l'alliage et nous confirmons la stœchiométrie atomique 56 % Zr, 28 % Co et 16 % Al.

Pour réaliser le thermoformage, il est courant de se placer dans la zone de liquide surfondu, où la viscosité du matériau diminue avec la température, permettant par la suite une mise en forme. L'objectif du thermoformage est de déformer le matériau selon le motif et les dimensions souhaitées, tout en conservant les propriétés initiales du verre et entre autres, sa structure amorphe. Comme vu dans le Chapitre 1, un maintien en température avant  $T_x$  pendant un certain temps déclenche les transformations structurales à l'origine du pic exothermique. Dans ce chapitre, on cherche à déterminer quelles sont les transformations mises en jeu, de la température ambiante jusqu'à 700°C. Nous nous intéressons en particulier aux événements thermiques associés aux deux pics exothermiques de la DSC Figure 3. 1, notamment à travers des traitements isothermes. Les traitements thermiques entre  $T_g$  et  $T_{x1}$  se rapprochent le plus des conditions d'un essai de thermoformage. Des traitements entre les deux pics de transformation sont également analysés, ainsi que l'état final c'est-à-dire après le deuxième pic à 700°C.

## 3.1-2- Influence de la vitesse de chauffe

En augmentant la vitesse de chauffe, il est attendu que les températures caractéristiques ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ) soient décalées vers des valeurs supérieures car les phénomènes thermiques mis en jeu sont thermiquement activés, contrairement à la température de fusion par exemple. Les courbes obtenues par DSC pour quatre vitesses de chauffe sont présentées en Figure 3. 3. Nous utilisons les valeurs de 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min et 50°C/min. Au-delà de 50°C/min et comme expliqué dans le Chapitre 2, la fiabilité des mesures diminue car la température de l'échantillon ne suit plus la température de référence ce qui donne des valeurs de flux de chaleur « en retard » par rapport à la consigne.

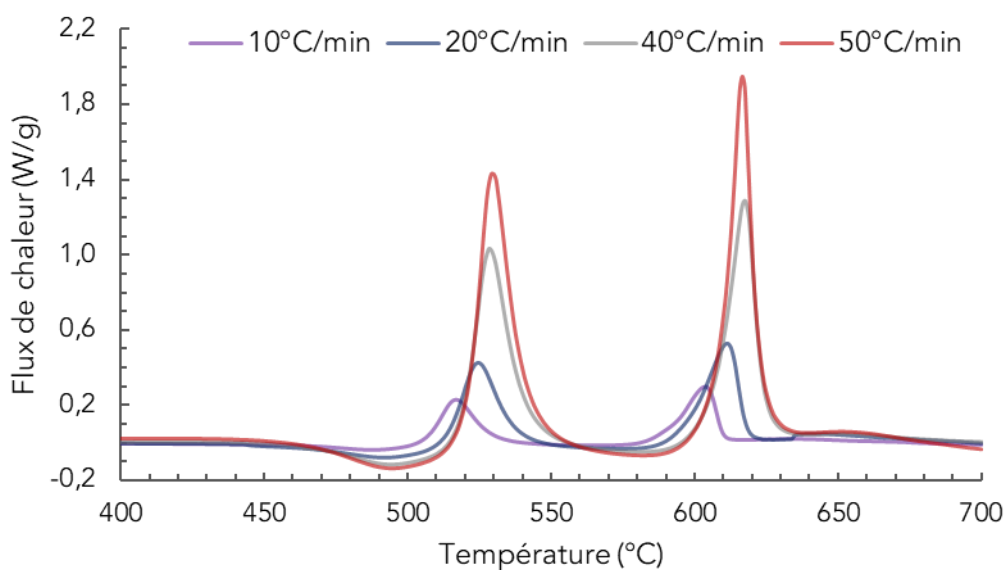


Figure 3. 3 : Diagrammes du flux de chaleur en DSC à 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min et 50°C/min

Avec cette figure, une particularité de notre alliage est mise en avant : la faible dépendance de la transition vitreuse avec la vitesse de chauffe. Les courbes se superposent au niveau de la température de transition vitreuse, des valeurs très rapprochées, comprises entre 458°C et 461°C pour  $T_g$  sont relevées, ce qui est également constaté par la Figure 3. 2. Un calcul de l'énergie d'activation permet d'approfondir l'analyse.

L'énergie d'activation  $E_a$  associée à une température caractéristique peut être calculée par l'équation de Kissinger (Kissinger, 1957) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{R T} + c \quad (1.4)$$

Dans notre cas, les valeurs de  $T_g$  étant particulièrement proches avec les quatre vitesses de chauffe considérées, l'énergie d'activation associée à la transition vitreuse est proche de 1000 kJ/mol, ce qui est particulièrement éloigné des valeurs obtenues sur d'autres alliages. Pour les bases Zr, les valeurs d'énergie d'activation associées à la transition vitreuse calculées par l'équation de Kissinger sont communément comprises autour de 300 kJ/mol, avec par exemple 303 kJ/mol pour le  $Zr_{47}Cu_{47}Al_6$  (Rashidi et al., 2018) ou encore 383 kJ/mol pour le  $Zr_{60}Cu_{25}Fe_5Al_{10}$  (Peng et al., 2014). En comparant les énergies d'activation reportées sur le

ZrCoAl, il semblerait que cette spécificité de l'alliage ne soit pas constatée dans d'autres travaux, qui relèvent des valeurs d'énergies d'activation associées à la transition vitreuse de l'ordre de grandeur attendu, soit 303 kJ/mol, 356 kJ/mol et 303 kJ/mol pour respectivement (Chen et al., 2020), (Mohammadi Rahvard et al., 2018) et (Tan et al., 2011). Ces différences peuvent s'expliquer par l'influence de la préparation du matériau (matières premières, procédés d'élaboration, conditions expérimentales...).

Une étude menée par (Dong et al., 2019) sur d'autres nuances de ZrCoAl ( $Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$ ,  $Zr_{52}Co_{25}Al_{23}$ ) présente des valeurs d'énergies d'activation associées à la transition vitreuse supérieures aux valeurs attendues pour les bases Zr, avec respectivement 779 kJ/mol et 923 kJ/mol. Ces alliages possèdent également une faible dépendance de la transition vitreuse avec la vitesse de chauffe. Deux pics exothermiques sont reportés pour la première nuance, ainsi que pour la seconde aux faibles vitesses de chauffe (10°C/min et 20°C/min). De plus, l'étude du même alliage effectuée au laboratoire SIMaP par Elliott Guérin met aussi en avant la particularité de l'alliage sur la faible dépendance de ses températures caractéristiques avec la vitesse de chauffe (Guérin, 2022). Les mesures étant reproductibles entre nos deux études, ces résultats ne sont donc pas dépendant de l'expérimentateur. Il semble finalement que nous travaillons avec un alliage aux propriétés différentes des autres  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ , sans qu'il soit possible de définir avec certitude la cause de ces écarts.

### 3.1-3- Étude structurale du ZrCoAl brut d'élaboration

La caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) est une étape systématique dans l'étude des verres métalliques afin de vérifier la structure amorphe de la matière. La Figure 3. 4 présente le diffractogramme obtenu d'un échantillon de ZrCoAl après élaboration.

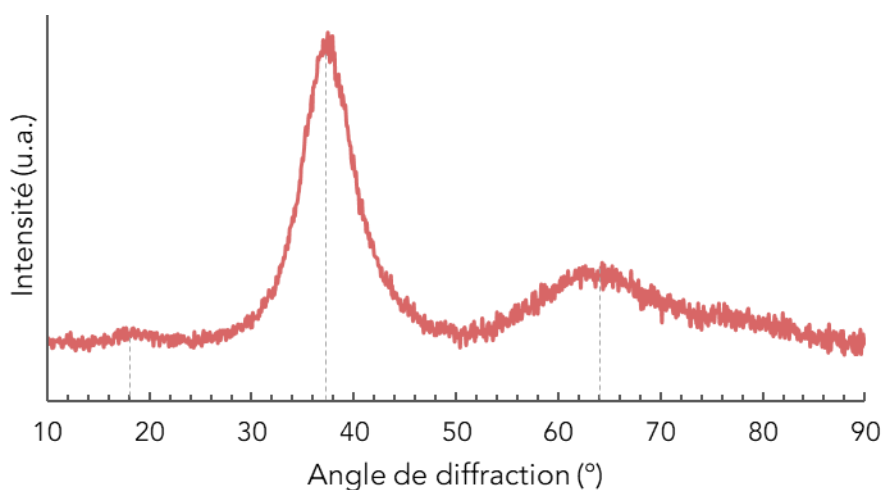


Figure 3. 4 : Diffractogramme du ZrCoAl brut d'élaboration

Dans l'étude des verres métalliques, les clichés DRX présentent une large bosse de diffusion témoignant de la structure amorphe, ici autour de 37°, ainsi qu'une seconde bosse moins intense vers 64° et représentent la contribution des distances interatomiques caractéristiques. La courbe présente également ce que l'on peut qualifier d'un pré-pic à 18°, représentant un ordre à moyenne distance (Guérin, 2022) (Roik et al., 2010). En considérant la vision proposée par Guérin, le ZrCoAl serait constitué d'une alternance de zones denses constituées de

clusters icosaédres et de zones moins denses. Le pré-pic du diffractogramme pourrait ainsi représenter les distances inter-clusters.

Plusieurs mesures sont réalisées, notamment pour vérifier l'absence de pics de diffraction, qui témoignent de la présence de cristaux formés à l'élaboration. La caractérisation de cristaux résiduels d'une élaboration de moins bonne qualité montre la présence de la phase  $Zr_6CoAl_2$ . L'absence de pics de diffraction confirme qu'il n'y a pas ou très peu de cristaux formés lors de l'élaboration même si les nanocristaux inférieurs à 10 nm ne peuvent pas être repérés par cet équipement en DRX. Une analyse au Microscope Électronique en Transmission (MET) permet d'affiner l'échelle d'étude du matériau. La Figure 3. 5 présente une image en champ clair ainsi qu'un diagramme de diffraction d'un échantillon brut d'élaboration.

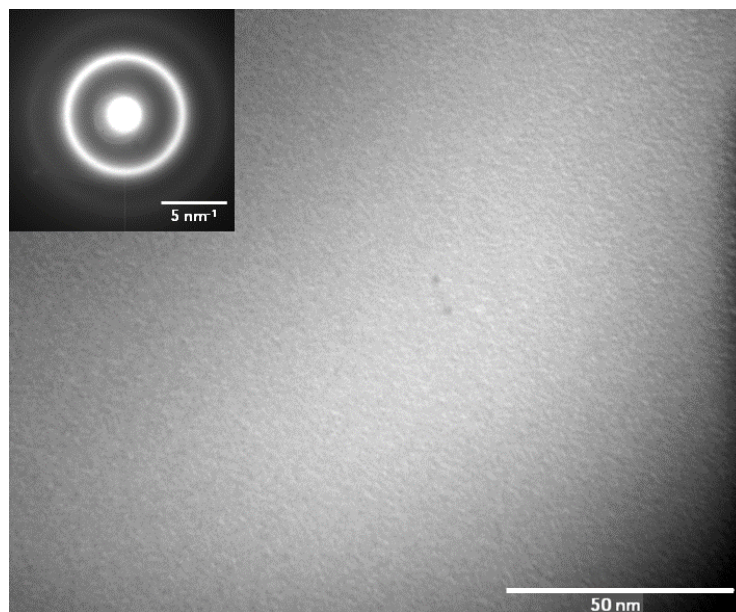


Figure 3. 5 : Cliché en champ clair et diagramme de diffraction obtenus en MET pour un échantillon brut d'élaboration

L'interprétation du cliché de diffraction est directement liée à l'analyse du diffractogramme en DRX, en considérant les anneaux comme la contribution des premiers voisins, la tâche centrale représentant le faisceau transmis direct. L'état amorphe est confirmé par l'absence de tâches de diffraction.

Les mesures de microdureté Vickers de plusieurs échantillons bruts d'élaboration donnent en moyenne une valeur de 525 HV, ce qui est en accord avec les données reportées sur le même alliage (Qiao et al., 2014) (Chen et al., 2020). Cette valeur est proche d'autres alliages base Zr ou il est relevé autour de 530 HV ( $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  (Gloriant, 2003) -  $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{9,8}Ni_{10,2}Be_{25}$  (Lee et al., 2007)). Il existe de légères variations sur les mesures de dureté faites sur un échantillon après élaboration. L'incertitude des valeurs est en particulier liée aux incertitudes des mesures comme expliqué dans le chapitre précédent, mais on peut aussi relier ces fluctuations à l'état initial de la matière. Pour l'état brut d'élaboration, les valeurs de microdureté Vickers sont considérées à  $\pm 8$  HV.

## 3.II- Cinétique de transformation

Cette partie vise à déterminer le taux de la première transformation en fonction du temps et des températures dans le ZrCoAl. Cela permet notamment d'anticiper la fraction de matière qui est susceptible d'être transformée lors du thermoformage.

### 3.II-1- Méthode conventionnelle

Lorsque l'on cherche à évaluer la cinétique d'une transformation structurale dans les verres métalliques lors d'un traitement isotherme, il est courant de mesurer le taux de transformation en fonction du temps pour différentes températures. La transformation démarre à  $T_x$  dans le cas d'une montée en température linéaire, mais elle peut cependant démarrer au bout d'un certain temps en se plaçant entre  $T_g$  et  $T_x$ . Pour mesurer le taux de transformation, la méthode consiste à réaliser un traitement thermique isotherme dans la zone de liquide surfondu et à mesurer le flux de chaleur émis par le matériau, qui est alors associé à la transformation à caractériser.

Plus la température est importante, plus le temps d'incubation, c'est-à-dire le temps avant le début de la transformation est court et plus la transformation est rapide. Cette méthode est globalement utilisée pour mesurer la cinétique de cristallisation des verres métalliques (Lozada-Flores et al., 2017) (Chen et al., 2006) (Gao et al., 2016).

La fraction transformée ou le taux de transformation à un temps donné, notée  $\alpha(t)$  est ensuite calculé pour chaque température considérée selon (voir Chapitre 1) :

$$\alpha(t) = A(t)/A_{tot} \quad (1.2)$$

Il est important de préciser que les échantillons traités thermiquement à différentes températures ne possèdent pas nécessairement la même microstructure même en considérant 100 % de fraction transformée pour chaque température. Si les phénomènes mis en jeu sont une germination puis une croissance de grains par exemple, on peut imaginer que la taille et le nombre des grains à la fin de la transformation ne sont pas les mêmes pour les différentes températures testées. Ainsi, le matériau en fin de transformation, donc à un taux de transformation de 100 % peut ne pas être structurellement identique selon la cinétique suivie et donc la température du traitement thermique. L'état final du matériau est ainsi dépendant de l'historique des traitements thermiques suivis. Les différences par rapport à cet historique sont peu significatives sur les propriétés de l'échantillon, c'est pourquoi nous traçons dans certains cas des paramètres en fonction du taux de transformation, sans préciser la température associée.

Dans le cas du ZrCoAl, deux pics exothermiques sont présents dans le diagramme DSC et ici, seule la cinétique de la première transformation est étudiée ; le taux de première transformation est alors calculé.

### 3.II-2- Limites de la méthode conventionnelle appliquée au ZrCoAl

On cherche ainsi à calculer le taux de première transformation en fonction du temps et de la température. La Figure 3. 6 illustre le tracé des isothermes pour quatre températures (480°C, 485°C, 490°C et 495°C).

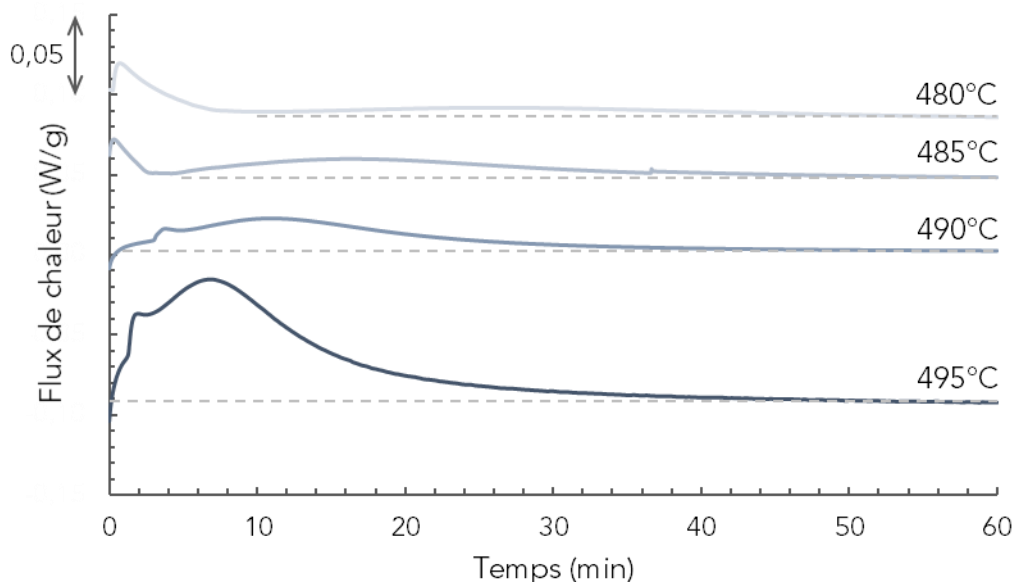


Figure 3. 6 : Courbes DSC en isotherme à 480°C, 485°C, 490°C et 490°C

Chaque courbe présente un évènement exothermique dont la durée et l'intensité varie d'une température à une autre. En plus de ces bosses, particulièrement visibles pour les plus hautes températures, on distingue des petits pics aux temps faibles (< 5 min), témoignant d'un régime transitoire dans le système. Comme évoqué en Chapitre 2, il existe un régime transitoire à chaque changement de consigne de rampe de température. L'échantillon a une certaine inertie thermique au moment d'atteindre la température ciblée. En effet, après une rampe de montée à 50°C/min, quand la consigne de température isotherme est atteinte, l'échantillon lui est légèrement plus froid et met quelques minutes avant de stabiliser sa température. Plus l'échantillon est volumineux, plus le régime transitoire est long, de même pour sa planéité, conférant un plus ou moins bon contact thermique. Pour mesurer l'intégrale du flux de chaleur en fonction du temps et des températures et ainsi remonter aux taux de transformation, on fait face à deux difficultés.

La première difficulté réside dans la mesure de l'aire sous les courbes. La consigne en DSC est de monter jusqu'à la température cible, puis de maintenir cette température. En étudiant l'allure des courbes de la Figure 3. 6, le régime transitoire interfère avec l'évènement exothermique que l'on cherche à mesurer à 490°C et 495°C. La mesure de l'intégrale, comme le propose la méthode conventionnelle, pour remonter au taux de transformation est donc soumise à une légère incertitude liée à ce régime transitoire.

La seconde difficulté provient du matériau. La transformation relargue de la chaleur ce qui implique l'apparition d'une bosse exothermique mais pour les températures plus faibles comme 480°C et 485°C, la bosse est relativement plate et il est difficile de visualiser le début

et la fin de la transformation notamment à cause du régime transitoire. Une nouvelle fois, la mesure de l'intégrale est soumise à des incertitudes, ce qui peut fausser le calcul du taux de transformation. On peut toutefois relever des valeurs répertoriées dans le Tableau 3. 2, il s'agit de l'aire mesurée sous les courbes comme visualisé par les droites pointillées (comportant notamment les perturbations liées au régime transitoire), pour l'intervalle de temps indiqué.

Tableau 3. 2 : Valeurs des intégrales des courbes isothermes en DSC mesurée sur un intervalle de temps donné

Température (°C)	480	485	490	495
Intégrale (J/g)	7	16	23	38
Intervalle de temps (min – min)	10 - 60	5 - 60	1 - 60	0 - 60

Les valeurs sont croissantes avec la température du traitement thermique mais les réactions ne sont pas nécessairement terminées au bout de 60 min, il faudrait donc effectuer des traitements sur des temps bien plus longs et comparer ainsi les intégrales lorsque la transformation est considérée comme terminée.

Pour vérifier que la deuxième difficulté du relevé des intégrales (détermination du début et fin de transformation) est bien causée par le matériau, le même type de mesures est effectué sur un autre alliage  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  (nommé par la suite ZrCuAlNi), dont l'étude plus approfondie est présentée dans les travaux de (Hervier, 2017). Pour ce faire, un diagramme DSC est acquis dans les mêmes conditions que pour le ZrCoAl (50°C/min, de 25°C à 700°C). On relève alors  $T_g = 362^\circ\text{C}$  et  $T_x = 471^\circ\text{C}$ , par les mêmes méthodes de mesures qu'utilisées précédemment.

Trois températures en isothermes sont choisies pour l'analyse du ZrCuAlNi : 390°C, 420°C et 450°C, soit environ  $T_g + 30^\circ\text{C}$ ,  $T_g + 60^\circ\text{C}$  et  $T_g + 90^\circ\text{C}$ , avec un temps de maintien de 20 min selon les temps de réaction mesurés par les travaux précédents (Hervier, 2017). Les courbes isothermes obtenues sont présentées en Figure 3. 7.

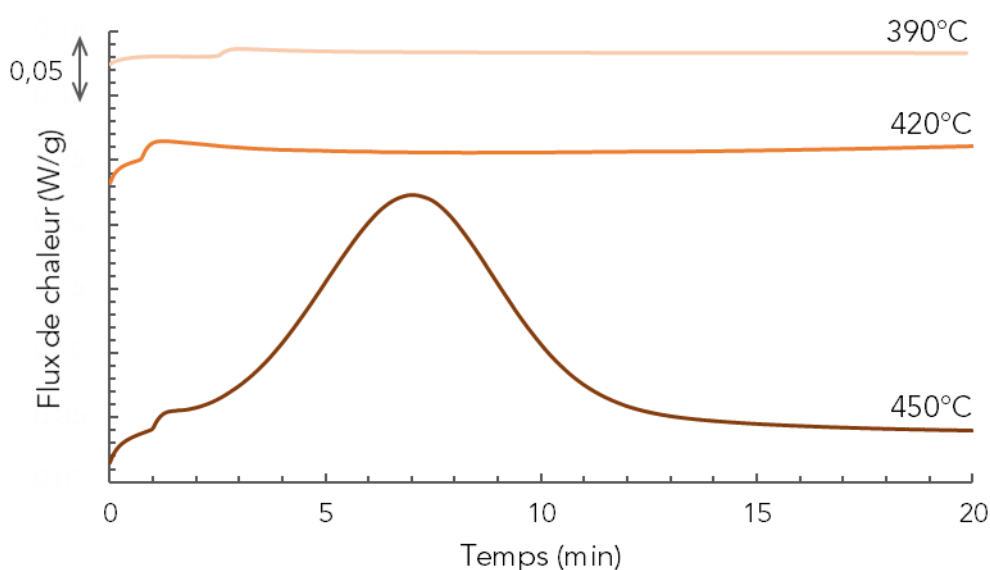


Figure 3. 7 : Courbes des DSC en isothermes à 390°C, 420°C et 450°C - ZrCuAlNi

Au bout de 20 min de maintien à  $T_g + 30^\circ\text{C}$  ( $390^\circ\text{C}$ ) et  $T_g + 50^\circ\text{C}$  ( $420^\circ\text{C}$ ), la transformation n'a pas encore commencé. En comparaison au ZrCoAl, à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  ( $480^\circ\text{C}$ ), elle semble démarrer dans les 10 premières minutes et à  $T_g + 30^\circ\text{C}$  ( $490^\circ\text{C}$ ), la réaction démarre quasiment instantanément une fois la température ciblée atteinte. La cinétique de transformation du ZrCuAlNi à  $450^\circ\text{C}$  est tracée dans la Figure 3. 8 par mesure de l'intégrale de la courbe DSC en isotherme.

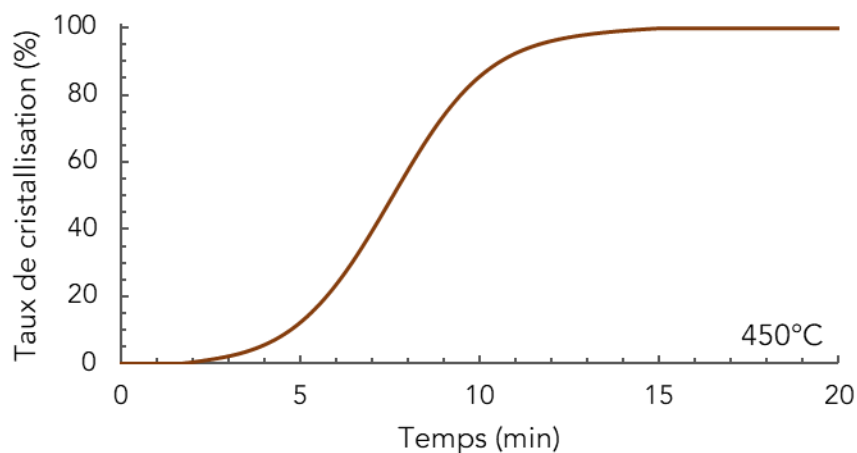


Figure 3. 8 : Taux de cristallisation en fonction du temps passé à  $450^\circ\text{C}$  pour le ZrCuAlNi

Le taux de transformation du ZrCuAlNi peut être mesuré selon la méthode conventionnelle, ce qui confirme que la difficulté liée aux très faibles intensités des isothermes est spécifique à notre alliage. Pour permettre une comparaison entre les deux alliages, les deux courbes DSC sont présentées en Figure 3. 9, avec l'abscisse en température normalisée par la  $T_g$  de chaque alliage.

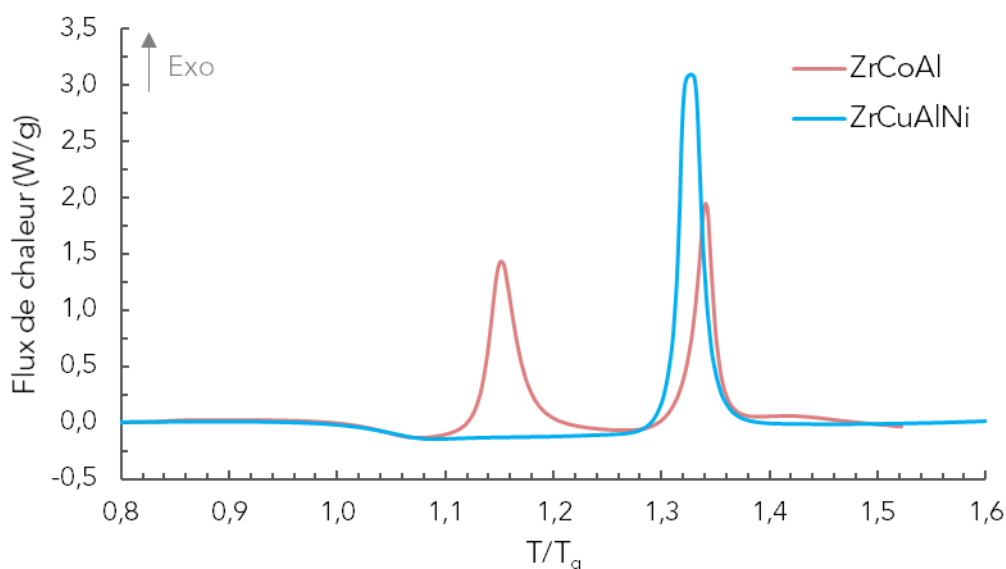


Figure 3. 9 : Comparaison des diagrammes du flux de chaleur en DSC à  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , normalisés par  $T_g$  - ZrCoAl et ZrCuAlNi

Le ZrCuAlNi ne présente qu'un pic exothermique positionné, relativement à l'échelle en  $T/T_g$  au niveau du second pic du ZrCoAl. Il est possible de comparer les aires sous chaque pic, car



les conditions d'acquisition, les géométries et masses des échantillons analysés sont similaires. Il vient une intégrale de la transformation de 40 J/g pour le ZrCuAlNi et respectivement 30 J/g et 24 J/g pour chaque pic, soit 54 J/g pour la transformation totale dans le ZrCoAl. Pour rappel, le  $\Delta T_{x1}$  du ZrCoAl est de 58°C, contre 109°C pour le ZrCuAlNi, ce qui est cohérent avec les cinétiques de transformation définies. Plus la zone de liquide surfondue est large, plus l'alliage est thermiquement stable, c'est-à-dire qu'il peut être maintenu pendant un temps relativement long au-delà de  $T_g$  sans cristalliser.

Pour le ZrCoAl, cette méthode conventionnellement utilisée pour les calculs des taux de transformation ne semble pas adaptée. Le traitement des courbes en isothermes pourrait permettre de tracer des taux de transformation en fonction du temps, mais en sachant que ces calculs sont soumis à de grandes incertitudes, nous proposons dans la section suivante une autre méthode.

### 3.11-3- Évaluation du taux de première transformation

Pour remonter au taux de transformation du premier pic exothermique en fonction du temps à différentes températures, une nouvelle méthode doit être imaginée. Considérant que les aires des pics exothermiques de DSC sont proportionnelles à la transformation réalisée, nous proposons de suivre l'évolution du premier pic exothermique comme indicateur de la transformation subie.

Des traitements thermiques isothermes dans la zone de liquide surfondu sont réalisés pendant différents temps. Ces traitements sont réalisés dans l'équipement de DSC afin d'avoir un contrôle optimal de la température et de pouvoir obtenir des informations sur le flux de chaleur. Une mesure en DSC est ensuite effectuée à 50°C/min jusqu'à 700°C. Le premier pic exothermique est alors comparé à celui d'un échantillon brut d'élaboration analysé par DSC avec les mêmes paramètres. Plus le traitement isotherme est long et/ou effectué à haute température, plus le pic exothermique mesuré par la deuxième DSC est faible, car il reste moins de matière à transformer. Les températures et temps testés sont les suivants :

- 480°C – 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min ;
- 485°C – 3 min, 5 min, 10 min, 13 min, 20 min, 40 min ;
- 490°C – 5 min, 20 min, 40 min, 60 min.

Ces courbes peuvent être tracées pour toutes les températures et temps testés ci-dessus. Quelques courbes DSC d'échantillons ayant subi des maintiens isothermes sont présentées en Figure 3. 10 pour les traitements à 480°C et Figure 3. 11 pour les traitements à 490°C et comparées à la courbe en DSC d'un échantillon brut d'élaboration.

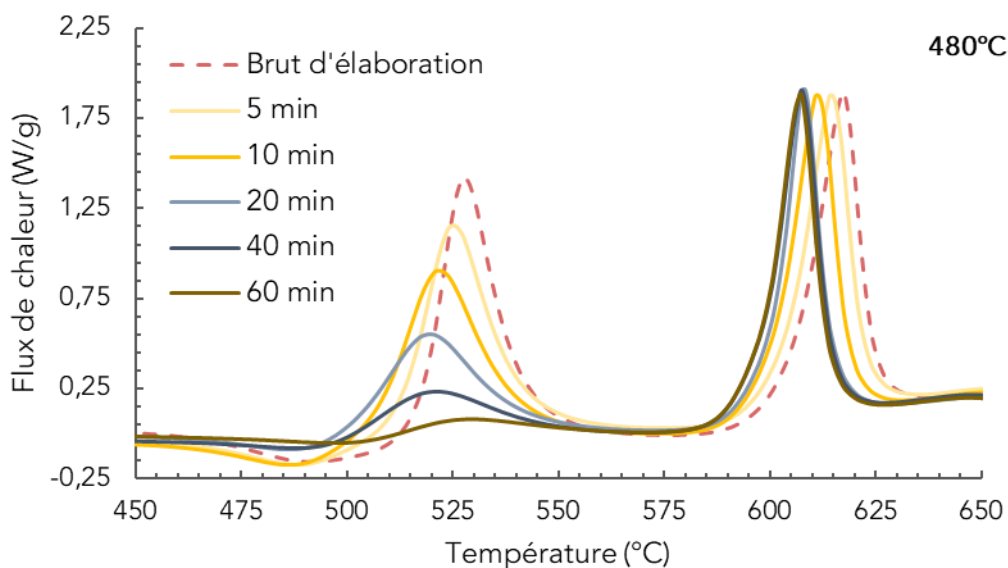


Figure 3. 10 : Courbes DSC résultantes de maintiens isothermes pendant différents temps à 480°C et comparaison avec la courbe d'un échantillon brut d'élaboration

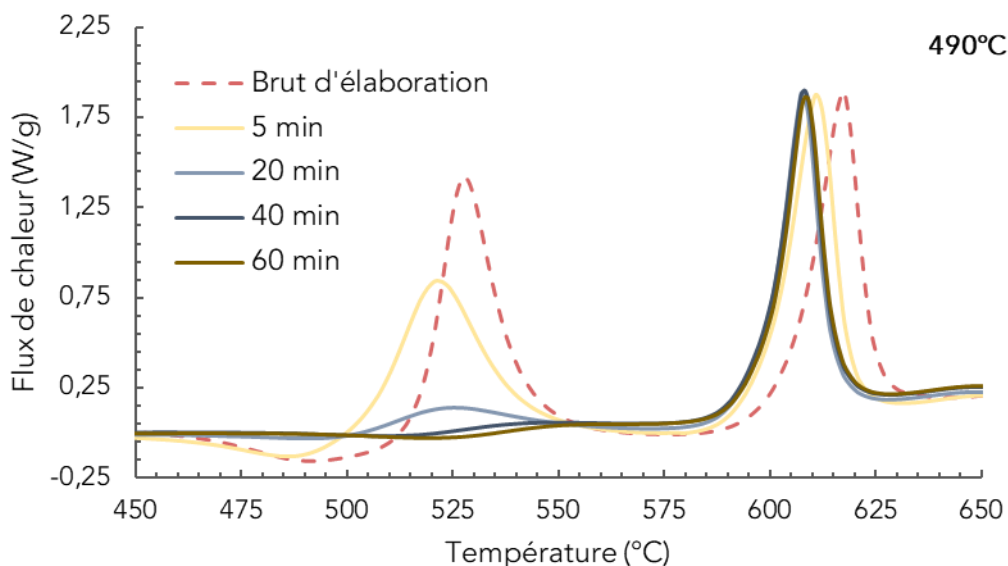


Figure 3. 11 : Courbes DSC résultantes de maintiens isothermes pendant différents temps à 490°C et comparaison avec la courbe d'un échantillon brut d'élaboration

Ces figures présentent une augmentation de la  $T_g$  à partir de 40 min de traitement isotherme pour les deux températures. Il faudrait cependant tester des temps intermédiaires pour connaître réellement la transition en temps et différencier les deux températures. Un changement de température de transition vitreuse du matériau est associé à une modification structurale suffisamment importante pour impacter l'amorphe résiduel, ces évolutions sont approfondies par la suite en 3.III-5-.

La diminution de l'intensité du premier pic de transformation est bien constatée jusqu'à quasi-disparition à 60 min à 490°C. La position relative des pics est mise en avant par la Figure 3. 12 où sont placées les températures  $T_{p1}$  et  $T_{p2}$  en fonction du temps passé à 480°C, 485°C et 490°C.

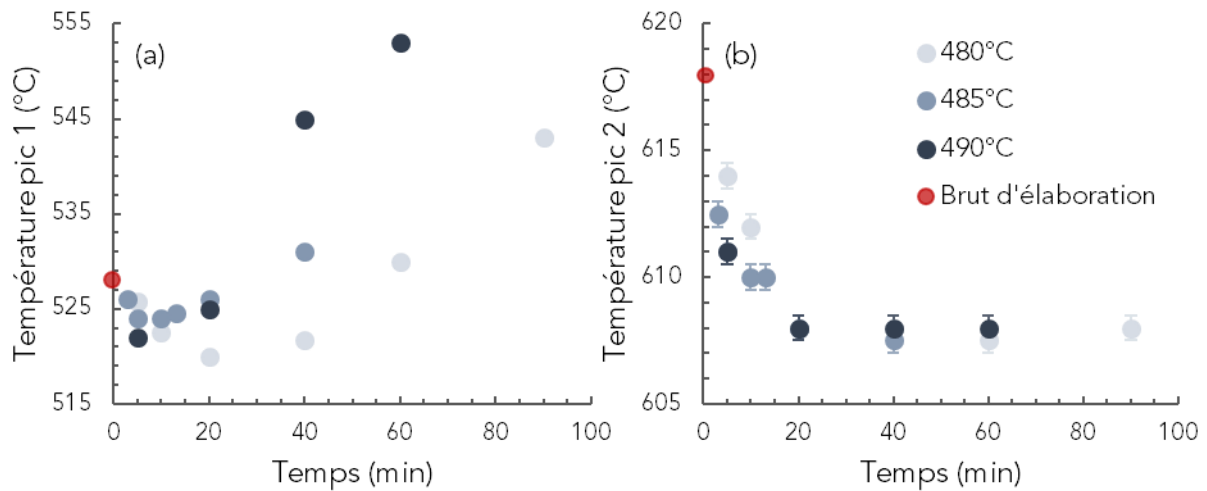


Figure 3. 12 : Évolution des températures des pics 1 (a) et 2 (b) après différents temps passés à 480°C, 485°C et 490°C et comparaison avec un échantillon brut d'élaboration

Les températures  $T_{p1}$  (a) diminuent dans un premier temps pour les temps les plus courts, jusqu'à 20 min à 480°C, 10 min à 485°C et 5 min à 490°C. Au-delà, ces températures augmentent, ce même constat est fait dans (Kazemi et al., 2017) (vu en Chapitre 1) sans qu'une explication du phénomène ne soit fournie. Cela montre qu'à partir de ces temps, il semble qu'il faille fournir plus d'énergie pour continuer de transformer le matériau. Bien que l'intensité du second pic de transformation soit peu variable, un décalage de l'ensemble du pic vers des températures plus basses est observé comme le montre la diminution de la valeur de  $T_{p2}$  dans la Figure 3. 12 (b). Cette valeur sature à environ 608°C pour les trois températures de traitement étudiées. La corrélation entre temps de traitement thermique dans la zone de liquide surfondu et décalage des pics exothermiques est constatée par (Lee et al., 2007), tout comme une réduction des volumes libres. L'explication proposée est qu'une relaxation structurale a lieu induisant une réduction des volumes libres mesurée expérimentalement. En considérant que la relaxation est responsable du décalage du second pic exothermique, on peut aussi penser qu'elle est à l'origine du décalage du premier vers les températures les plus basses. Lorsque la position du second pic n'évolue plus, la relaxation possible du matériau est terminée. Dans notre cas la relaxation du matériau est totale à partir de 20 min de traitement thermique dans la zone de liquide surfondu. Encore une fois, en affinant les temps de traitements isothermes, il peut être possible de distinguer une variation du temps à saturation en fonction de la température, en imaginant que la saturation apparaît pour des temps plus faibles aux plus hautes températures. Ce temps de 20 min est également corrélé à une augmentation de la valeur de  $T_{p1}$  et ainsi à une augmentation de la  $T_g$ .

La même constatation de ce décalage de  $T_p$  est faite sur le ZrCuAlNi comme le montre la Figure 3. 13. Les courbes sont issues d'un traitement thermique à 420°C et 450°C pendant 5 min et 20 min et comparées à la courbe DSC d'un échantillon brut d'élaboration.

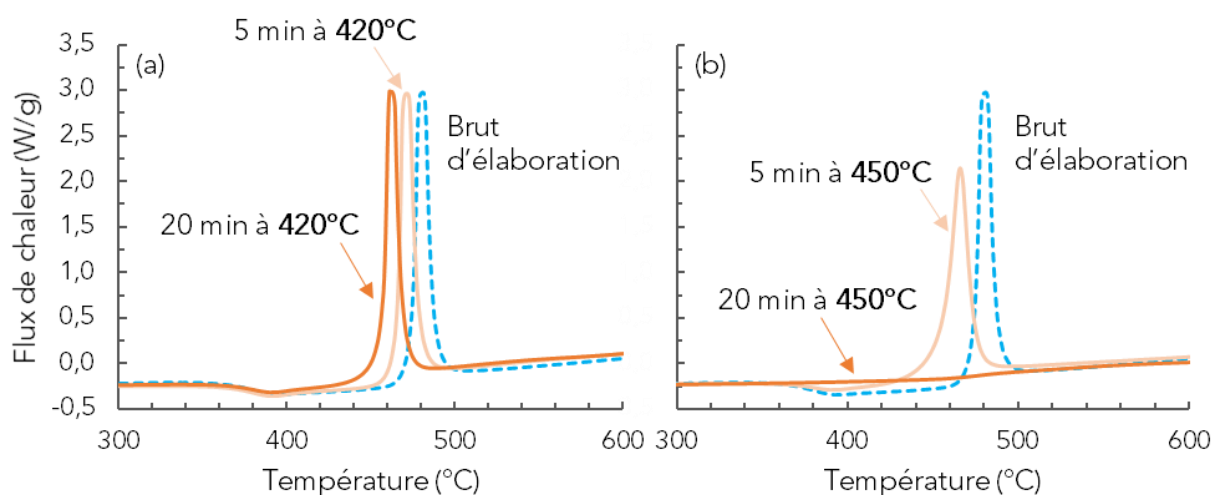


Figure 3. 13 : Courbes DSC résultantes de traitements thermiques isothermes à 420°C (a) et 450°C (b) pendant 5 min et 20 min et comparaison à un échantillon brut d'élaboration pour le ZrCuAlNi

Ces courbes sont à mettre en regard de la Figure 3. 7, pour les courbes DSC où ce même alliage subit un traitement à 420°C et 450°C pendant 20 min. La courbe résultante d'un maintien à 450°C pendant 20 min confirme bien que la réaction est totale, car la fraction cristallisée atteint 100 % à partir d'environ 14 min comme le montre la Figure 3. 8. En regard de cette même figure, pour un traitement isotherme à 450°C pendant 5 min, la réaction a démarré et dépasse les 20 %, ce qui se traduit ci-dessus par une diminution du pic de DSC, sans disparition totale, avec un décalage de  $T_p$  vers les températures plus faibles. En revanche pour les traitements thermiques à 420°C (Figure 3. 13 (a)), seul un décalage du pic vers les plus basses températures est constaté. L'intégrale de chacune des courbes est identique, ce qui signifie que pendant un traitement thermique à 420°C pendant 20 min, la cristallisation n'a pas démarré.

Pour résumer, pour le ZrCoAl étudié en DSC lors de traitements thermiques isothermes (Figure 3. 6), l'énergie émise par le matériau est difficilement mesurable en particulier à 480°C où la courbe semble relativement plate. Cette constatation est également faite sur le ZrCuAlNi (Figure 3. 7), où les courbes issues de traitements isothermes à 390°C et 420°C sont également plates. En revanche, en effectuant une analyse en DSC suite à ces traitements isothermes, il est constaté dans le cas du ZrCoAl que l'impact sur l'énergie du premier pic exothermique est fortement marqué (Figure 3. 10), donc qu'une réaction a effectivement lieu lors d'un traitement isotherme à 480°C. À l'inverse pour le ZrCuAlNi, l'énergie du pic exothermique n'est pas influencée par le traitement thermique à 420°C pendant 20 min (Figure 3. 13 (a)). Nous mettons alors en avant la nécessité de développer une nouvelle méthode de détermination des cinétiques de transformation sans utiliser les courbes en DSC isothermes pour le ZrCoAl.

L'aire sous le premier pic exothermique est proportionnelle à la fraction de matière qu'il reste à transformer selon la première transformation. Un échantillon brut d'élaboration est associé comme référence de 0 % de première transformation et l'aire de son premier pic exothermique est de 30 J/g. Les aires des différentes courbes sont ensuite mesurées et le

taux de première transformation  $\alpha(t, T)$  pour une température et un temps est calculé selon la formule :

$$\alpha(t, T) = \frac{A_{1ref} - A_1(t, T)}{A_{1ref}} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec :  $A_1(t, T)$  → Aire du premier pic exothermique d'un échantillon ayant subi un traitement à température T pendant un temps t (J/g)  
 $A_{1ref}$  → Aire du premier pic exothermique de l'échantillon brut d'élaboration (30 J/g)

D'après les courbes à 480°C et 490°C tracées en Figure 3. 11, les taux de première transformation sont calculés à partir des aires et répertoriés dans le Tableau 3. 3.

Tableau 3. 3 : Calcul des taux de première transformation d'échantillons ayant subi des maintiens isothermes à 480°C et 490°C pendant différents temps

Température du traitement (°C)	Temps de traitement (min)	Aire du premier pic (J/g)	Taux de première transformation (%)
Brut d'élaboration		30,0	0
480	5	28,6	5
	10	27,5	8
	20	21,2	29
	40	10	67
	60	4,2	86
490	5	25,6	15
	20	6,1	80
	40	1,3	96
	60	0,7	98

Ces résultats peuvent être mis en regard des courbes DSC des traitements isothermes de la Figure 3. 6. La transformation est peu visible avec l'allure des courbes, avec par exemple la courbe à 480°C tracée jusqu'à 60 min relativement plate, alors que le taux de transformation associé à un traitement de 60 min à 480°C est de 86 %. Cela confirme le choix de cette nouvelle méthode. On peut aussi noter que cette méthode de calcul peut permettre de faire des analyses *post-mortem* sur d'autres échantillons, notamment des échantillons déformés comme nous le voyons dans les deux chapitres suivants.

Il est ensuite possible de tracer expérimentalement les taux de première transformation aux trois températures testées (480°C, 485°C et 490°C), puis de retracer l'allure suivie par les points expérimentaux grâce à une étude paramétrique de l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, plus simplement nommée l'équation de KJMA et exprimée sous la forme suivante (Pratap & Patel, 2012) :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-[k(t - \tau)]^n) \quad (1.3)$$

Les valeurs des paramètres calculés à partir des données expérimentales sont répertoriées dans le Tableau 3. 4.

Tableau 3. 4 : Paramètres de l'équation de KJMA pour trois températures

Température	k	n	$\tau$
480°C	0,028	1,2	3 min
485°C	0,045	1,2	1 min
490°C	0,066	1,3	0 min

L'interprétation des valeurs de coefficients d'Avrami sont généralement faites pour obtenir des informations sur la croissance cristalline. Les valeurs sont habituellement comprises entre 0,5 et 4, même si certains verres peuvent posséder des valeurs en dehors de cet intervalle (Bletry, 2004). Dans notre cas, les coefficients d'Avrami pour l'étude paramétrique à 480°C, 485°C et 490°C sont tous proches de 1. Cette valeur mise en regard d'une cristallisation correspondrait à une germination plane et rapidement épuisée. Cela signifie qu'un faible nombre d'atomes est impliqué pour chaque germe formé, ce qui peut signifier la formation de nanocristaux lors de ces traitements thermiques.

Les courbes du taux de première transformation issues de l'étude paramétrique et les points associés aux données expérimentales sont tracés en Figure 3. 14.

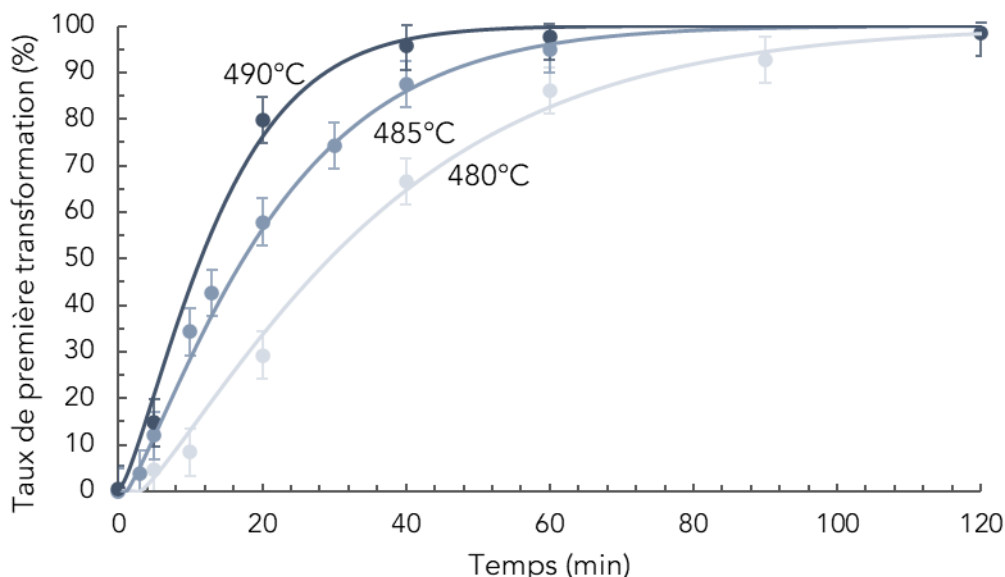


Figure 3. 14 : Taux de première transformation tracés à partir des mesures en DSC à 480°C, 485°C et 490°C et superposition aux courbes analytiques à partir de l'équation de KJMA

Les temps au bout desquels les transformations exothermiques sont terminées (100 %), sont relevés à environ 120 min, 90 min et 50 min pour 480°C, 485°C et 490°C respectivement. Il faut préciser que le cas d'un échantillon ayant subi 100 % de la première transformation n'a pas vécu toutes les transformations possibles par traitements thermiques, mais seulement celles associées au premier pic exothermique. Un nouveau passage en DSC de cet échantillon conduit à un diagramme ne présentant que le second pic exothermique, comme on le retrouve par l'allure DSC du ZrCuAlNi. Un échantillon traité thermiquement au-delà du second pic, comme c'est le cas d'un traitement à 700°C, ne présente plus aucun pic exothermique suite à une mesure en DSC, l'échantillon a ainsi vécu l'intégralité des transformations

possibles pour le matériau et peut être considéré dans un état stable à minimum d'énergie potentielle.

À partir des courbes Figure 3. 14, il est finalement possible de comparer la cinétique de transformation du ZrCoAl par rapport à d'autres alliages. Chaque alliage ayant des températures caractéristiques différentes, il n'est pas évident de faire une comparaison en évoquant tous les cas à  $T_g + X^\circ\text{C}$ , car chaque alliage possède une  $T_g$  et un  $\Delta T_x$  différents (de la même manière que l'on ne peut pas considérer pareillement tous les cas à  $T_x - X^\circ\text{C}$ ). Pour permettre une comparaison pertinente, les temps d'incubation des températures testées, c'est-à-dire le temps avant le début de la transformation sont étudiés, ainsi que les temps entre le début et la fin de la transformation. Trois alliages sont étudiés et les températures caractéristiques sont relevées dans le Tableau 3. 5.

Tableau 3. 5 : Température caractéristiques de trois alliage  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ ,  $\text{Zr}_{55,9}\text{Cu}_{18,6}\text{Ta}_8\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}$  et  $\text{Zr}_{54}\text{Al}_{10,2}\text{Ni}_{9,4}\text{Cu}_{26,4}$  d'après (Lozada-Flores et al., 2017), (Chen et al., 2006) et (Cai et al., 2022)

	Référence	Alliage	Vitesse de chauffe ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_x$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )
(a)	Lozada-Flores et al., 2017	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$	20	495	535	40
(b)	Chen et al., 2006	$\text{Zr}_{55,9}\text{Cu}_{18,6}\text{Ta}_8\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}$	40	427	510	83
(c)	Cai et al., 2022	$\text{Zr}_{54}\text{Al}_{10,2}\text{Ni}_{9,4}\text{Cu}_{26,4}$	20	440	507	67

Les alliages ne présentant qu'un pic de transformation, ce sont les fractions cristallisées qui sont étudiées dans les trois cas et présentées en Figure 3. 15.

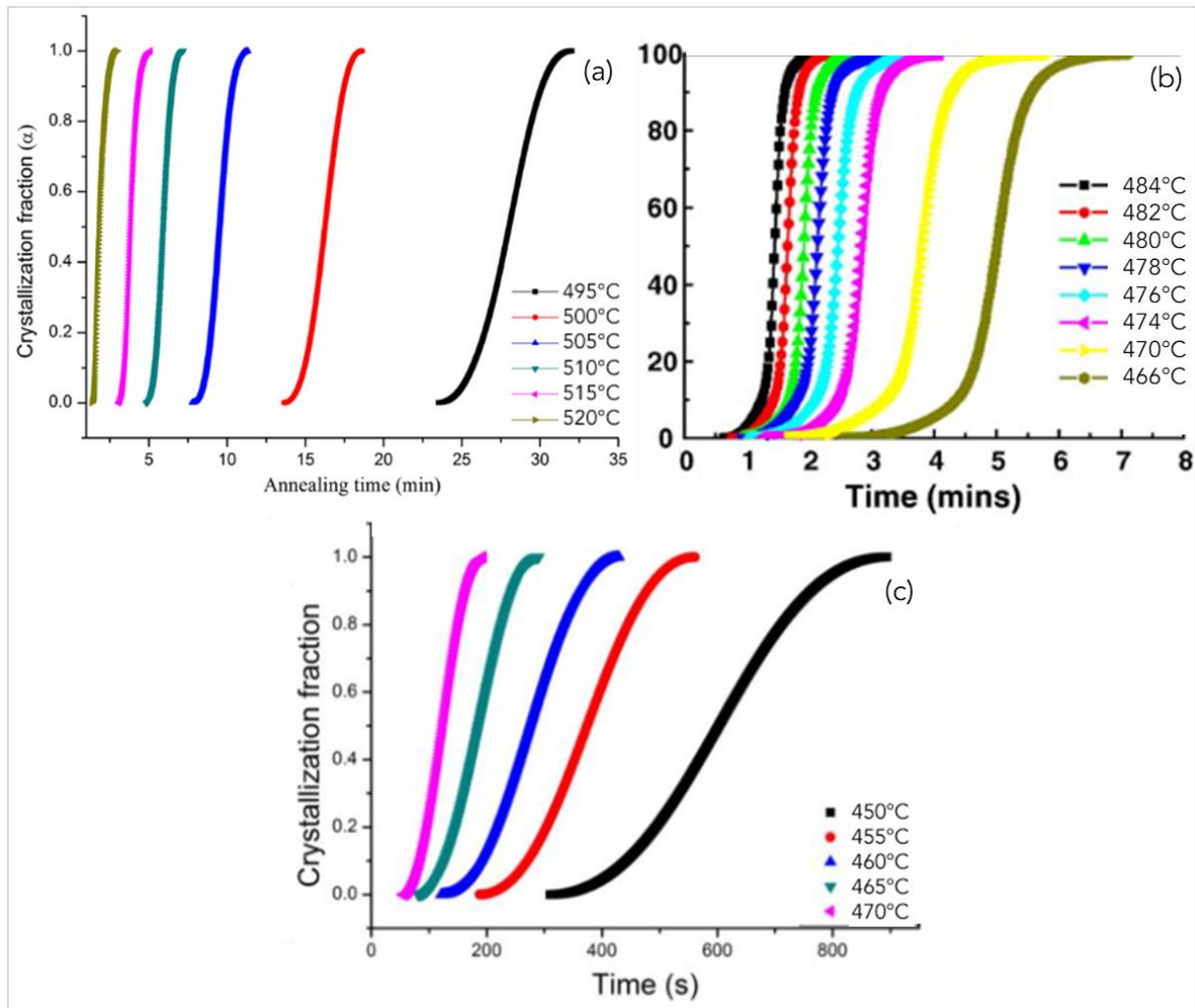


Figure 3. 15 : Comparaison des taux de cristallisation de trois alliages d'après (Lozada-Flores et al., 2017) (a), (Chen et al., 2006) (b) et (Cai et al., 2022) (c)

Dans le cas (b) et (c), les temps d'incubation sont de l'ordre de quelques minutes, tout comme le temps de réaction, entre 1 min, 5 min voire 10 min. Pour le  $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$  (a), le temps d'incubation varie entre 1 min à 520°C, jusqu'à 23 min à 495°C, avec des temps de réaction respectivement de 2 min et 8 min. Dans le cas où un alliage à une température testée a un temps d'incubation relativement court (cas des courbes les plus à gauche dans chaque graphe) la réaction est rapide par rapport aux températures plus basses (courbes à droite des graphes). Il semble donc qu'il y ait bien un lien marqué entre le temps d'incubation et la cinétique de réaction. Avec le ZrCoAl étudié en traitements thermiques dans sa zone de liquide surfondu, bien que le matériau se transforme très tôt avec un temps d'incubation de quelques minutes, le temps de réaction total comparé aux alliages de la Figure 3. 15, est particulièrement long, passant d'environ 50 min à 490°C, à près de 120 min à 480°C. Ces temps de réaction semblent toutefois cohérents d'une température à l'autre, c'est-à-dire qu'un traitement thermique à une température plus élevée amène un temps d'incubation plus court et un temps de réaction totale plus faible également, ce qui est constaté sur tous les alliages reportés.



### CHAPITRE 3 : Évolutions structurales dans le ZrCoAl

Par l'étude bibliographique de l'alliage vu en Chapitre 1, ainsi que nos études sur le ZrCoAl brut d'élaboration, nous pouvons noter les similarités constatées sur la structure par comparaison avec d'autres alliages :

- Études en MET démontrant une structure amorphe comparables à tous les verres métalliques ;
- Niveaux de dureté du même ordre de grandeur comparés aux bases Zr (530 HV).

Cependant, de nombreuses différences voire spécificités sont également mises en avant :

- Présence de deux pics exothermiques dans le diagramme DSC ;
- Taille de la zone de liquide surfondue réduite, mais grand diamètre critique accessible selon les études bibliographiques, ce qui est en contradiction avec les constatations faites sur les verres métalliques en général ;
- Faible influence de la vitesse de chauffe sur la position de la  $T_g$  conduisant à une haute valeur d'énergie d'activation associée à la transition vitreuse (supérieure à 1000 kJ/mol) ;
- Cinétique particulière du taux de première transformation : réaction démarrant très rapidement mais se poursuivant sur des temps longs ;
- Absence de consensus sur de nombreux points (allure DSC, origine des transformations structurales...) parmi les publications sur ce même alliage.

Nous cherchons par la suite à approfondir les connaissances sur la nature et l'impact des transformations structurales à l'origine des deux pics exothermiques sur les propriétés du matériau.

### 3.III- Transformations exothermiques : nature et influence sur les propriétés

Dans cette dernière partie, les étapes successives des transformations structurales en fonction de la température au sein du ZrCoAl sont définies. Les résultats sont abordés en commençant par l'état après que toutes les transformations structurales aient lieu, puis sont détaillées les transformations s'opérant dans le premier pic exothermique.

#### 3.III-1- Matériau en fin de transformations

Les échantillons traités jusqu'à 700°C donc après le deuxième pic exothermique, ont subi les transformations structurales possibles dans ce matériau. En repassant ces échantillons en DSC, plus aucune évolution n'est constatée. Bien que cette structure ne soit jamais atteinte lors du thermoformage puisque ce dernier est effectué à plus basse température, cet état reste un bon indicateur de ce vers quoi les transformations tendent.

La caractérisation en DRX permet de mettre en avant les phases en présence. La Figure 3. 16 présente le diffractogramme d'un échantillon de ZrCoAl traité à 700°C.

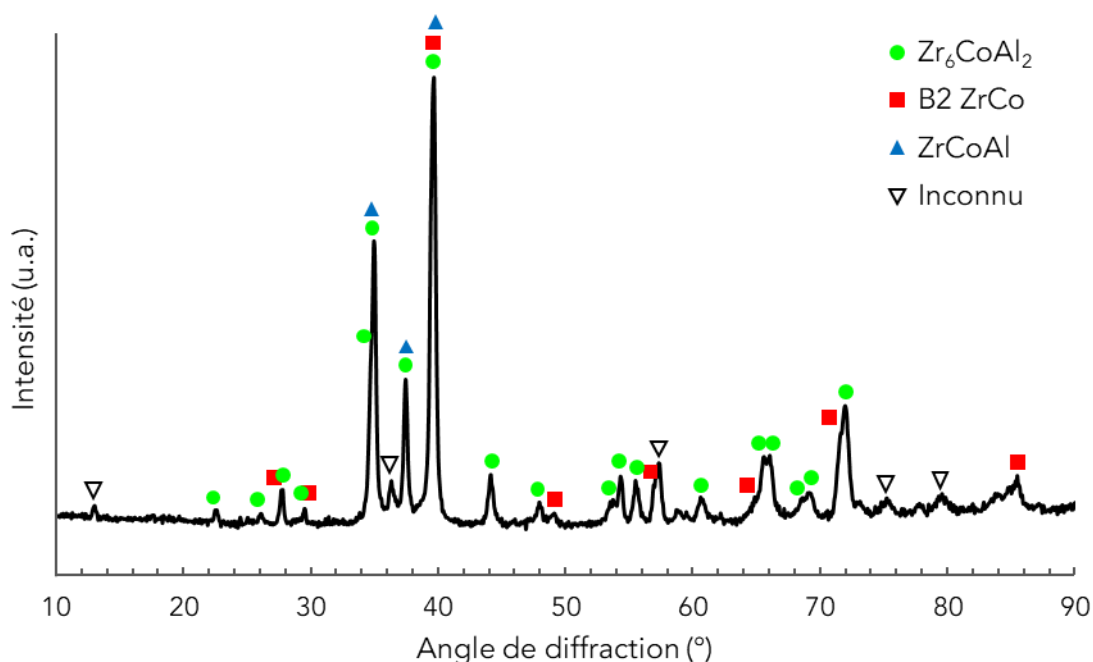


Figure 3. 16 : Diffractogramme du ZrCoAl après traitement à 700°C

Trois phases sont indexées : le Zr<sub>6</sub>CoAl<sub>2</sub>, le B2 ZrCo et le ZrCoAl. Ces résultats sont cohérents avec les phases trouvées sur le même alliage après sa transformation complète (Tan et al., 2011) (Chen & Jiang, 2020). Il reste cependant quelques pics non indexés, à 13°, 36°, 57°, 75° et 80°. Pour étudier la présence des phases, une étude ASTAR est faite sur un échantillon traité à 700°C. La Figure 3. 17 montre la répartition des phases sur la surface d'une lame mince, la zone noire étant le trou de la lame et trois diagrammes de diffraction associés à différentes zones.

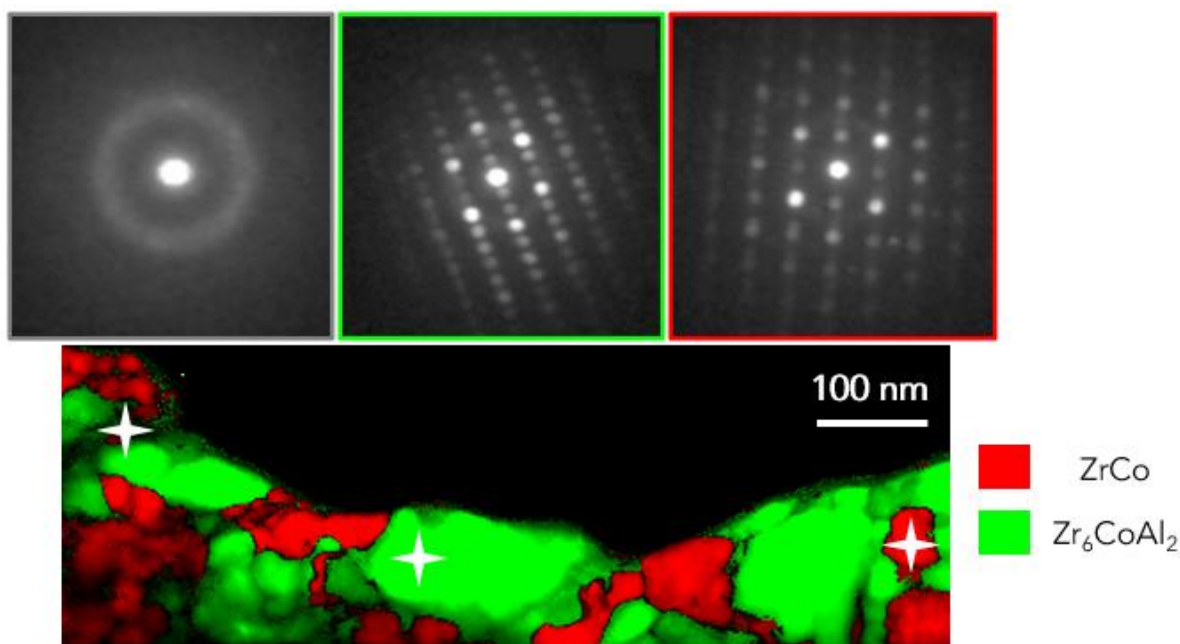


Figure 3. 17 : Répartition des phases selon la méthode ASTAR en MET pour un échantillon traité à 700°C

Les couleurs associées aux phases sont modulées par leur intensité. Plus la couleur est claire, plus la fiabilité est grande et inversement pour les zones foncées, voire noires entre les grains. En étudiant plus particulièrement ces zones sombres sur ASTAR, comme le montre le cliché de diffraction associé (gauche), on peut conclure qu'il réside quelques zones amorphes ou nanocristallisées ne pouvant être associées à une phase cristalline. En revanche, il semble peu probable qu'une troisième phase comme le ZrCoAl proposée dans les diagrammes de diffraction soit présente en quantité non négligeable, dans cette zone analysée. En effet, l'indexation des pics de diffraction de la phase ZrCoAl de la Figure 3. 16 est faite sur trois angles de diffraction et tous sont associés à au moins une autre phase. Par la suite, même si la phase ZrCoAl est tout de même considérée dans la littérature, mais uniquement caractérisée en DRX, nous considérons que seules les deux phases  $Zr_6CoAl_2$  – hexagonale et B2 ZrCo – cubique, sont formées à l'issue d'un traitement thermique à 700°C.

### 3.III-2- Initiation de la cristallisation

L'état structural du ZrCoAl une fois toutes les transformations réalisées est déterminé par la présence de deux phases cristallisées et l'on cherche maintenant à savoir à quel moment s'initie la cristallisation. Des mesures de DRX *in situ* sont effectuées à partir d'un échantillon brut d'élaboration, chauffé progressivement jusqu'à 700°C afin de provoquer l'intégralité des transformations possibles et en scannant le matériau tout au long de la montée en température. L'objectif est d'étudier l'évolution de l'amorphe avec la température et de définir le moment à partir duquel le matériau cristallise avec l'information sur l'ordre dans lequel les phases apparaissent. Par cette technique, une succession de graphes pour chaque température de scan est obtenue. La Figure 3. 18 présente quelques diffractogrammes successifs, avec une montée en température de 20°C/min et des maintiens pendant 5 min correspondant au temps du scan. La vitesse de chauffe moyenne est ici de 6°C/min.

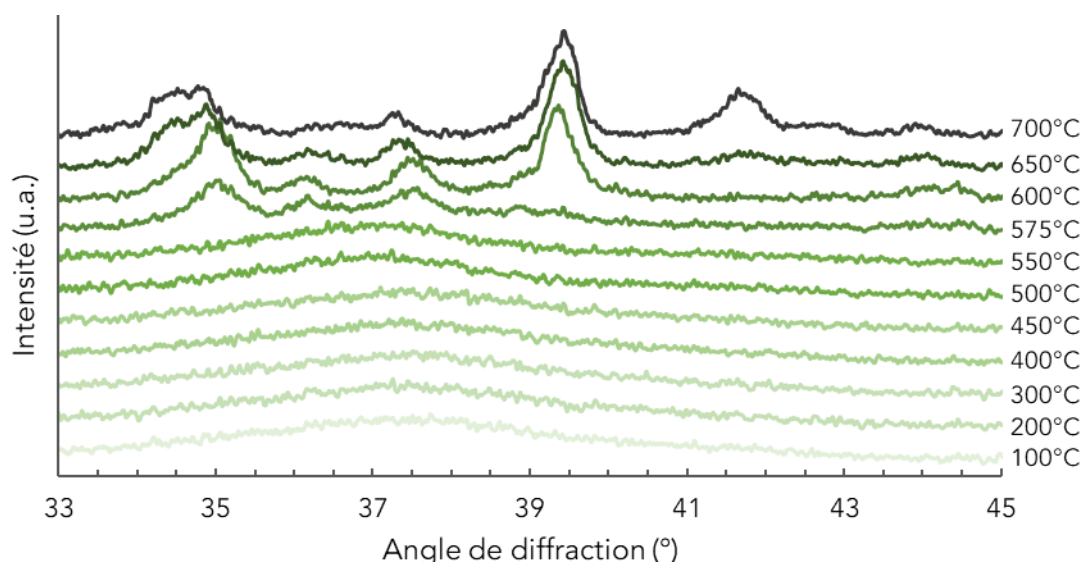


Figure 3. 18 : Diffractogrammes du ZrCoAl pris entre 100°C et 700°C

Deux zones de températures peuvent être définies, en fonction de la présence ou non de pics de diffraction. Entre 100°C et 550°C, le matériau présente le diffractogramme caractéristique d'un amorphe, avec la bosse de diffusion autour de 38°. À partir de 575°C et jusqu'à 700°C, le matériau présente des pics de diffraction, témoins de la présence de phases cristallines.

Dans un premier temps sont analysées les températures inférieures à 550°C, avant apparition des pics de diffraction. La position de la première bosse de diffusion, donnée par la position angulaire de son sommet, ainsi que sa largeur à mi-hauteur sont étudiées, les mesures sont détaillées sur la Figure 3. 19.

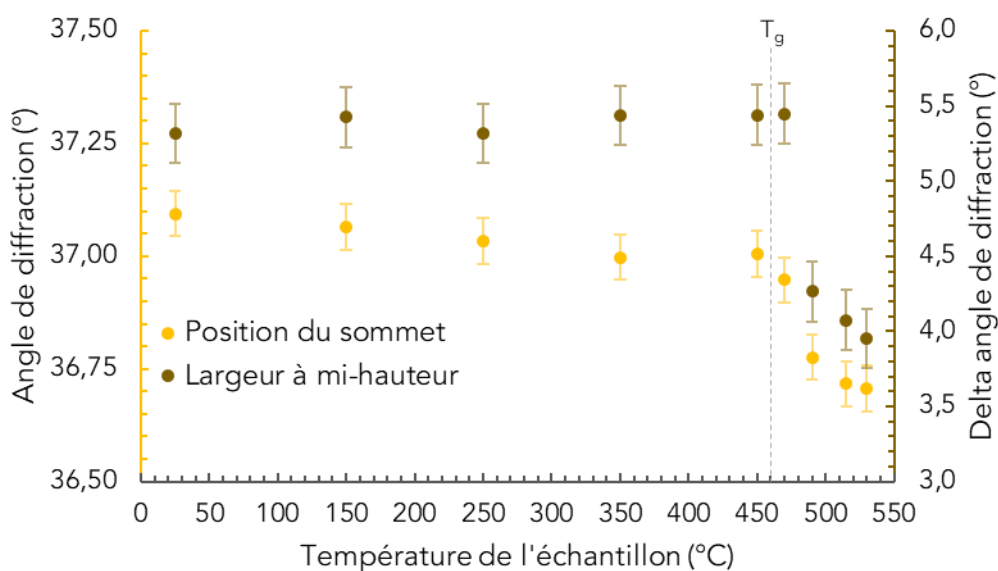


Figure 3. 19 : Évolution de la bosse de diffusion en DRX au cours de la chauffe

Les mesures sont faites pendant la montée en température, donc chaque scan est effectué à une température différente. La rupture de pente repérée vers 460°C témoigne de la transition vitreuse s'opérant dans le verre. Encore une fois, le ZrCoAl n'est pas sensible à la vitesse de chauffe qui est ici en moyenne de 6°C/min.

Si la dilatation thermique de l'ensemble de l'équipement est corrigée par un abaissement de la platine, il faut cependant considérer la dilatation thermique du matériau. En prenant une valeur de coefficient de dilatation de  $3.10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Hajlaoui et al., 2004), cela conduit à un décalage de  $0,9^\circ$  entre  $25^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ . Or le décalage mesuré est plus faible ( $0,1^\circ$ ), ce qui suggère qu'il est partiellement compensé par la relaxation structurale du matériau qui tend à densifier le verre, ce qui déplace la bosse vers des plus grands angles de diffraction. En considérant que le coefficient de dilatation thermique n'est pas modifié après la  $T_g$  ( $460^\circ\text{C}$ ), il est prévu une position angulaire de  $36,6^\circ$  à  $530^\circ\text{C}$ . La valeur obtenue expérimentalement est de  $36,7^\circ$ , ce qui est cohérent avec la prévision, le décalage angulaire de la bosse peut donc être associé à la dilatation thermique du matériau. La largeur à mi-hauteur de la bosse est peu modifiée jusqu'à la transition vitreuse où elle s'affine ensuite de  $1,5^\circ$  entre  $450^\circ\text{C}$  et  $530^\circ\text{C}$ , ce qui signifie qu'un réarrangement structural a lieu, tendant vers une organisation atomique plus homogène.

En reprenant la Figure 3. 18, les pics de diffraction apparaissent uniquement à partir de  $575^\circ\text{C}$ , température intermédiaire entre les deux pics exothermiques mesurés en DSC (Figure 3. 1). La comparaison de la dernière courbe à  $700^\circ\text{C}$  avec le diffractogramme de la Figure 3. 16 d'un échantillon traité à  $700^\circ\text{C}$  n'est pas immédiate, car bien que l'échantillon analysé en DRX *in situ* soit sous atmosphère d'azote, l'oxygène reste présent en faible quantité, ce qui oxyde la surface de l'échantillon à partir d'une certaine température. De plus, dans le cas de la DRX *in situ*, les mesures sont effectuées à la température indiquée, contrairement aux mesures classiques faites à température ambiante, ce qui peut notamment faire varier la position des pics, liée à la dilatation thermique des mailles cristallines. Une indexation des phases des courbes à  $575^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  est proposée dans la Figure 3. 20.

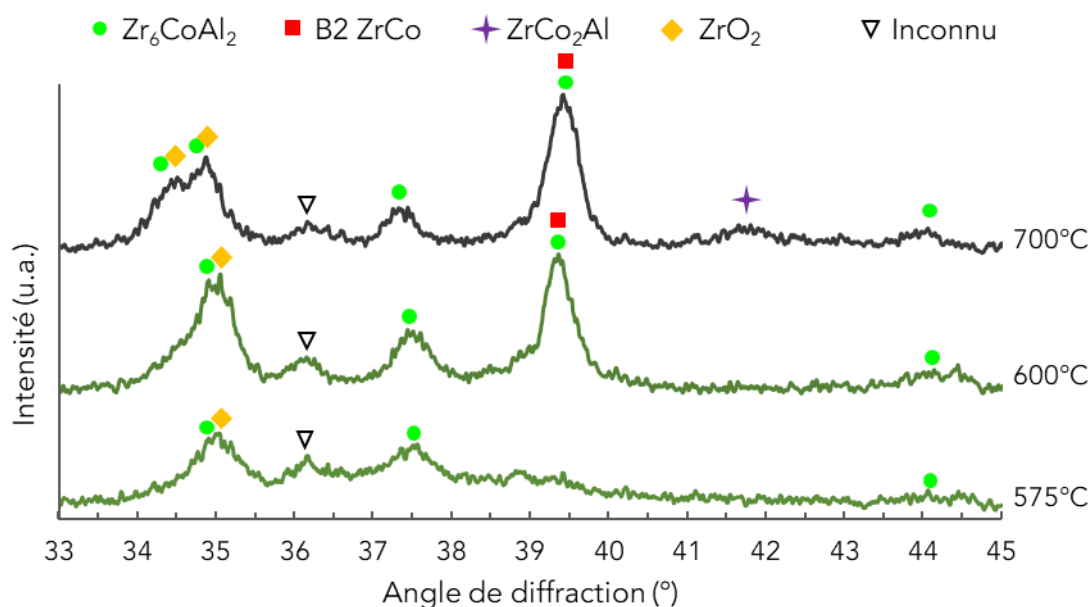


Figure 3. 20 : Diffractogrammes à  $575^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  avec indexation des phases

Les premiers pics de diffraction présents à  $575^\circ\text{C}$  peuvent être associés aux phases Zr<sub>6</sub>CoAl<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Ne s'agissant pas uniquement d'oxydes, on peut confirmer que les transformations associées au deuxième pic exothermique de la DSC ont bien démarré et qu'une cristallisation a lieu. À partir de  $600^\circ\text{C}$ , la phase B2 ZrCo est identifiée, puis la phase ZrCo<sub>2</sub>Al à  $700^\circ\text{C}$ , mais

cela ne signifie pas nécessairement la formation d'une phase puis l'autre, car la surface oxydée perturbe l'analyse. D'après l'analyse ASTAR de la Figure 3. 17, la taille des grains de la phase  $Zr_6CoAl_2$  étant plus gros que pour la phase B2 ZrCo, il semble cohérent que la détection des phases en DRX *in situ* ne soit pas simultanée si l'on considère une croissance cristalline différente. À une température donnée, il est possible que les grains de B2 ZrCo aient une taille inférieure au seuil de détection de l'équipement, contrairement aux grains de  $Zr_6CoAl_2$ .

Les pics présents en fin de cycle à 700°C sur ce diffractogramme correspondent en partie aux oxydes formés, contrairement à un échantillon qui aurait été traité à 700°C, puis poli en surface pour retirer la couche d'oxyde. Pour connaître les phases en présence en fin de cycle thermique, l'échantillon issu de l'expérimentation *in situ* est poli et repassé en DRX, puis comparé au diffractogramme de la Figure 3. 16 (échantillon traité à 700°C puis poli), les courbes sont présentées en Figure 3. 21.

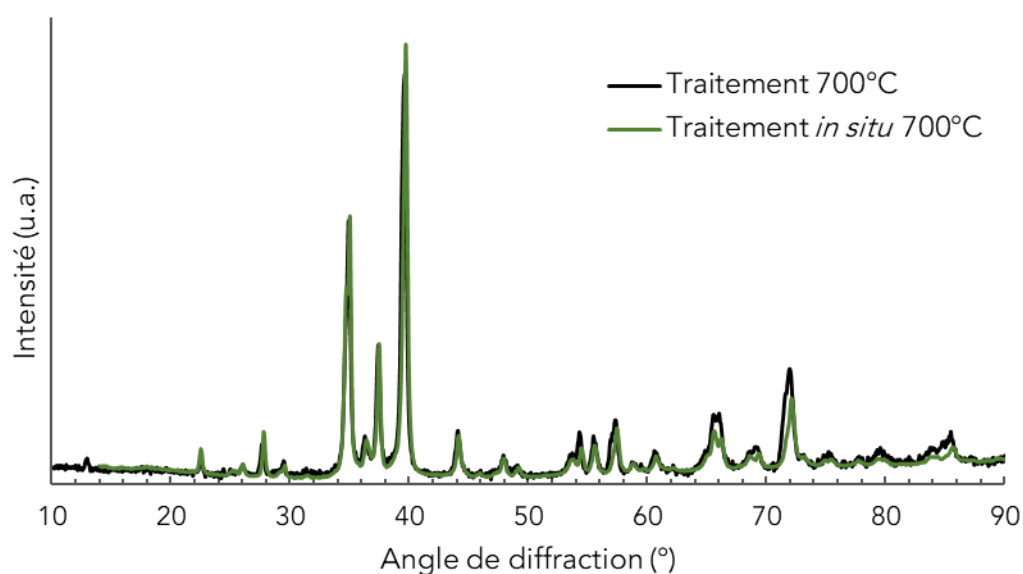


Figure 3. 21 : Superposition des diffractogrammes de deux échantillons ayant subi un traitement à 700°C puis polis

La phase  $ZrCo_2Al$  formée à 700°C sur l'échantillon mesuré en DRX *in situ* n'est plus présente après polissage car son pic de diffraction caractéristique à 41,5° n'est pas indexé sur la Figure 3. 21, ce qui signifie qu'elle apparaît uniquement en surface. On peut alors supposer que cette phase est favorisée par la présence d'oxygène ou bien par la présence d'autres phases formées qui modifieraient la chimie locale de l'échantillon.

Pour la courbe noire, l'échantillon est monté en moyenne à 6°C/min, contre 20°C/min pour l'échantillon issu du traitement *in situ* (courbe verte). Les différences de montée en température n'impactent donc pas l'origine des phases formées puisque les deux diffractogrammes se superposent, ni la  $T_g$  comme vu par la Figure 3. 19.

Dans la même idée qu'un traitement thermique avant premier pic exothermique déclenche la première transformation, un maintien à une température proche de  $T_{x2}$  déclenche la seconde transformation. On cherche ici à vérifier l'hypothèse que la formation de cristaux repérables en DRX, c'est-à-dire de taille supérieure à 10 nm a lieu uniquement à partir du deuxième pic exothermique et donc pendant la seconde transformation. Deux échantillons

sont traités thermiquement à 575°C pendant 10 min et 30 min et comparés en DRX à un échantillon brut d'élaboration. Les courbes obtenues sont présentées en Figure 3. 22.

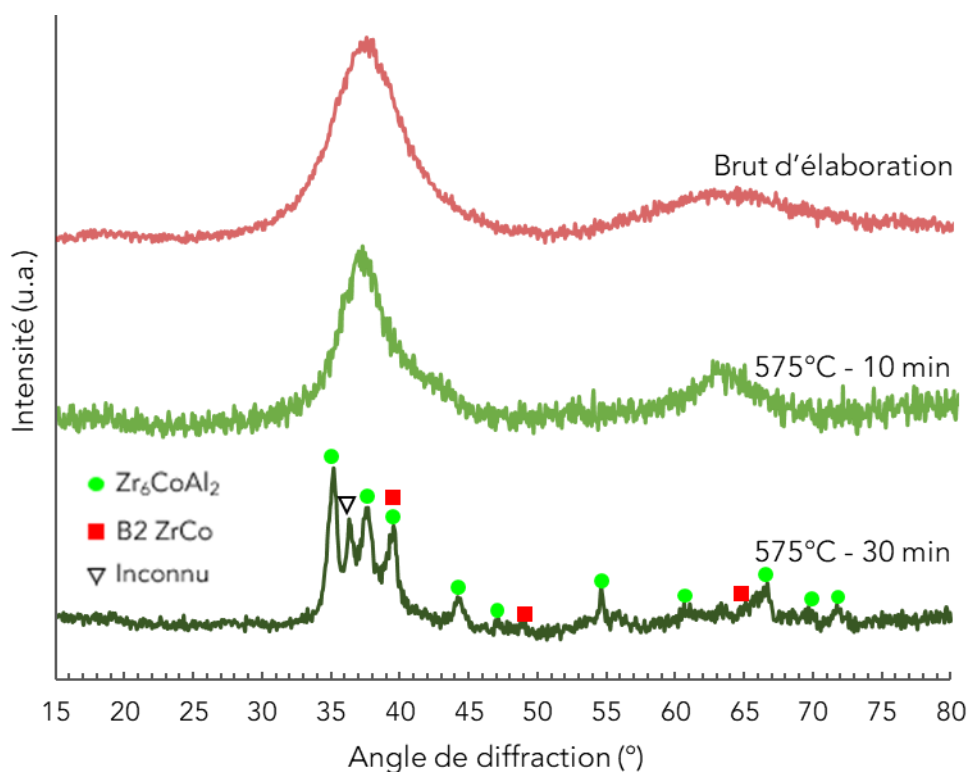


Figure 3. 22 : Diffractogrammes de deux échantillons traités à 575°C pendant 10 min et 30 min et comparaison avec un échantillon brut d'élaboration

À 30 min à 575°C, la cristallisation est engagée, plusieurs pics de diffraction apparaissent et peuvent être associés aux phases ZrCo et  $Zr_6CoAl_2$ . L'alliage est alors partiellement cristallisé et il reste de l'amorphe résiduel que l'on devine par la présence de la première bosse de diffraction. En comparant les deux courbes ne présentant pas de pics de diffraction, un affinement des deux bosses de diffusion (37° et 64°) est constaté, ce qui montre l'impact du traitement thermique sur l'organisation structurale du matériau. Il est également repéré un épaulement de la bosse de diffusion autour de 42°, donc une dissymétrie pouvant provenir des prémisses de la cristallisation. Deux hypothèses sont ensuite proposées pour comprendre la modification structurale à l'origine du premier pic exothermique :

1. La première transformation exothermique dans le ZrCoAl n'est pas associée à une cristallisation. Dans ce cas, il faut comprendre ce qui est à l'origine d'un pic intense au regard des transformations exothermiques possibles dans les verres métalliques, présentées en Chapitre 1 par rapport aux analyses faites sur différents alliages dans la littérature ;
2. Cette première transformation est effectivement une cristallisation. Dans ce cas, les résultats laissent penser que les cristallites formés sont de dimension très faibles et donc noyés dans la matrice amorphe ce qui explique l'absence de pics de diffraction en DRX.



### 3.III-3- Caractérisation de la première transformation

La première transformation exothermique donnant lieu à un important pic exothermique, il est indéniable qu'une modification structurale marquée ait lieu dans le matériau pour les gammes de températures étudiées, c'est-à-dire au-delà de la  $T_g$ . La caractérisation de la première transformation permet d'anticiper l'évolution du matériau lors du thermoformage et comprendre les liens possibles avec la déformation mécanique. Pour vérifier la structure de l'alliage au-delà du premier pic exothermique, une analyse d'un échantillon traité à 575°C sans maintien est réalisée au MET. Un cliché en champ clair est présenté en Figure 3. 23.

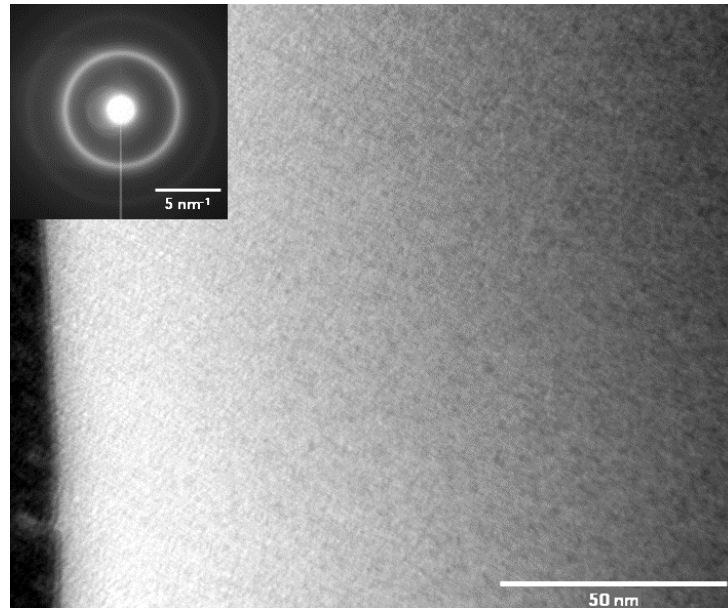


Figure 3. 23 : Cliché en champ clair et diagramme de diffraction obtenus en MET pour un échantillon traité à 575°C pendant 0 min

Les observations des clichés en champ clair indiquent difficilement la présence d'hétérogénéité sur la surface. Les clichés de diffraction peuvent toutefois être analysés pour trois échantillons : brut d'élaboration, traité à 480°C pendant 40 min et traité à 575°C. Les courbes issues de l'intégration angulaire des clichés de diffraction sont présentées Figure 3. 24.



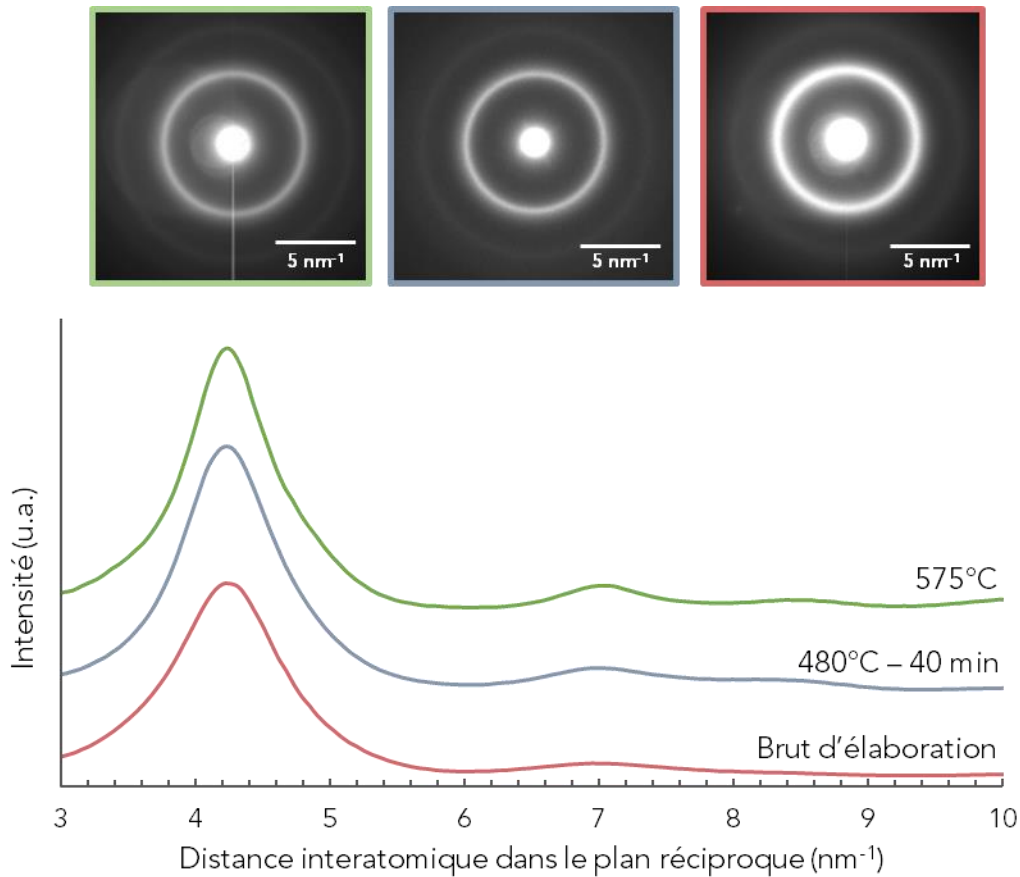


Figure 3. 24 : Intégration angulaire des clichés de diffraction en MET pour trois échantillons : brut d'élaboration, traité thermiquement à 480°C pendant 50 min et à 575°C

La position de la première bosse ne semble pas évoluer d'un échantillon à l'autre, ce qui montre une absence de modifications majeures des distances interatomiques ce qui est en accord avec les mesures en DRX *in situ* où le décalage du sommet du pic vers les plus bas angles peut être justifié par la dilatation thermique du matériau uniquement (Figure 3. 19). Un affinement de la bosse est cependant visible et signifie que la distance interatomique à courte distance se rapproche d'une valeur moyenne, donc une augmentation de l'ordre dans le matériau grâce aux traitements thermiques. La bosse à 7 nm<sup>-1</sup> est de plus en plus marquée entre les trois courbes, cela montre une nouvelle fois l'organisation de la structure du matériau. La structure de l'échantillon traité à 575°C semble ainsi plus organisée que celle de l'échantillon traité à 480°C pendant 40 min, qui lui-même l'est plus que l'échantillon brut d'élaboration.

La technique ASTAR permet d'approfondir nos analyses en recréant une image en champ sombre à partir d'une tâche repérée sur un diagramme de diffraction local, obtenu sur un échantillon traité thermiquement à 480°C pendant 40 min. La méthode est expliquée plus en détails dans le Chapitre 2. La Figure 3. 25 présente la zone angulaire sélectionnée sur un diagramme de diffraction local, aboutissant à une image virtuelle en champ sombre.

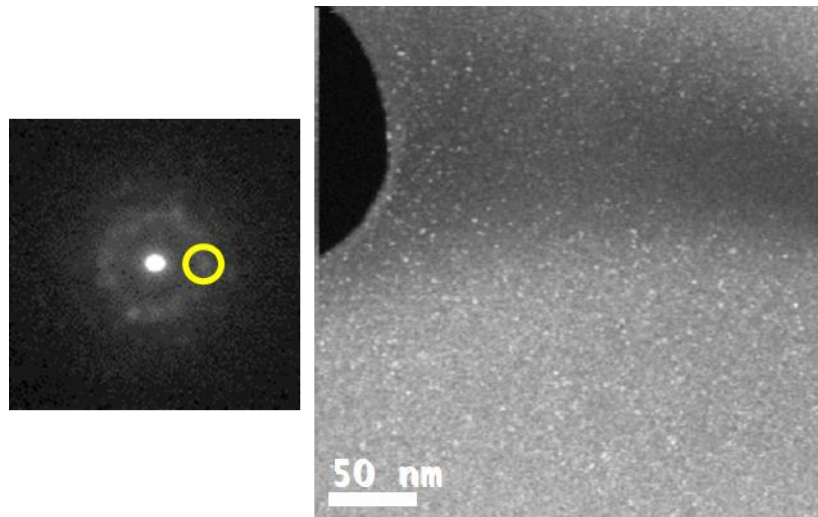


Figure 3. 25 : Image en champ sombre virtuelle obtenue par sélection d'angle sur un diagramme de diffraction localisé et obtenu sur un échantillon traité thermiquement à 480°C pendant 40 min

Ce cliché met en évidence la présence de taches blanches représentant des nanocristaux de taille comprise entre 2 nm et 4 nm. Il est ainsi possible de voir cette nanocristallisation comme essentiellement gouvernée par la germination, car la croissance semble particulièrement faible. Ceci est en accord avec le calcul de coefficient d'Avrami vu en 3.II-3- dans le Tableau 3. 4, où une valeur proche de 1 est obtenue pour l'étude de cette transformation, signifiant une nucléation plane et rapidement épuisée.

Une méthode de calcul permettant d'estimer la fraction volumique des nanocristaux est proposée par (Donnadieu, 2008). Le calcul vise à définir la quantité de nanocristaux sur l'image en champ sombre par rapport à leur taille et leur nombre, ainsi que l'épaisseur de la lame, puis à appliquer un facteur correctif. L'idée derrière ce facteur correctif est de considérer que la quantité de nanocristaux visibles sur le cliché en champ sombre n'est pas représentatif de la proportion réelle de nanocristaux dans le volume, puisque l'on étudie l'intersection de plusieurs domaines dans le plan réciproque. La fraction volumique de nanocristaux présents dans l'échantillon est finalement comprise entre 30 % et 50 %.

Le traitement thermique associé (480°C pendant 40 min) conduit à environ 65 % du taux de première transformation comme vu dans la Figure 3. 14. Par extrapolation avec le calcul ci-dessus et en considérant une relation linéaire entre nanocristallisation et taux de première transformation, la nanocristallisation totale conduisant à 100 % de taux de première transformation représente alors entre 45 % et 75 % de nanocristaux dans le volume. Nous faisons l'hypothèse par la suite que la quantité de nanocristaux formés pendant la première transformation est de 60 %, que l'on peut noter à  $\pm 15$  %. Ainsi, la fraction volumique nanocristallisée est déduite du taux de première transformation par un rapport 6/10, nous pouvons alors ajouter un axe indiquant la fraction volumique nanocristallisée dans l'étude cinétique, ce qui amène à la Figure 3. 26.

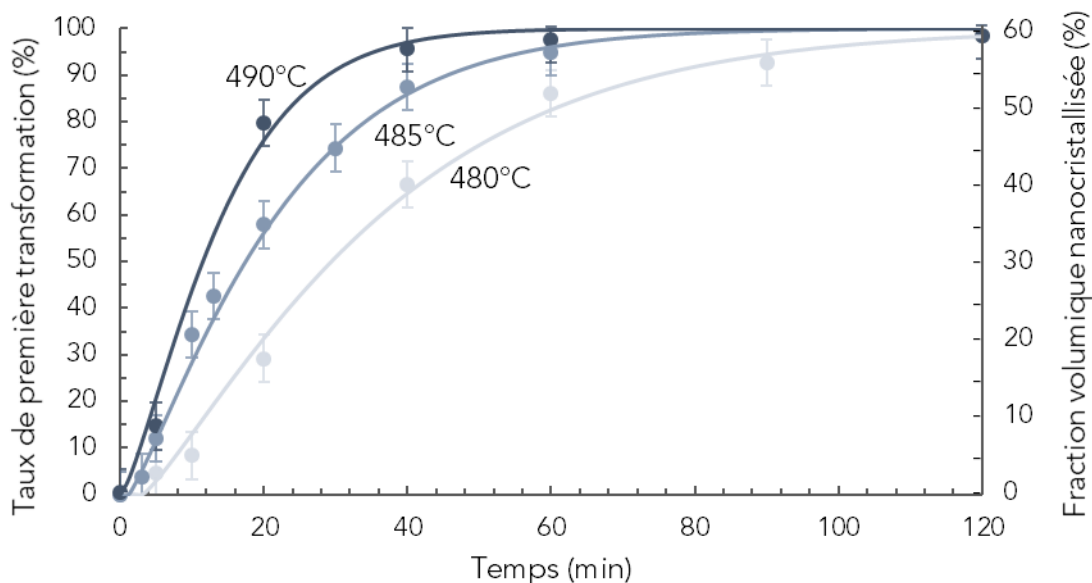


Figure 3. 26 : Taux de première transformation et fraction volumique nanocristallisée associée à 480°C, 485°C et 490°C et superposition des résultats expérimentaux aux courbes analytiques dressées à partir de l'équation de KJMA

Les fractions volumiques étant calculées avec de grandes incertitudes, jusqu'à 15 % d'erreur pour la valeur maximale, nous continuons dans la suite de ce chapitre ainsi que les suivants d'aborder les évolutions du matériau par rapport au taux de première transformation, en donnant ponctuellement la correspondance à une fraction de cristaux formés.

Nous cherchons maintenant à vérifier que la matrice résiduelle entourant les nanocristaux est effectivement amorphe par analyse DSC. Un échantillon est étudié en DSC en deux scans successifs, le premier jusqu'à 575°C, permettant de réaliser totalement la première transformation et un second scan jusqu'à 700°C. Les deux courbes sont présentées en Figure 3. 27.

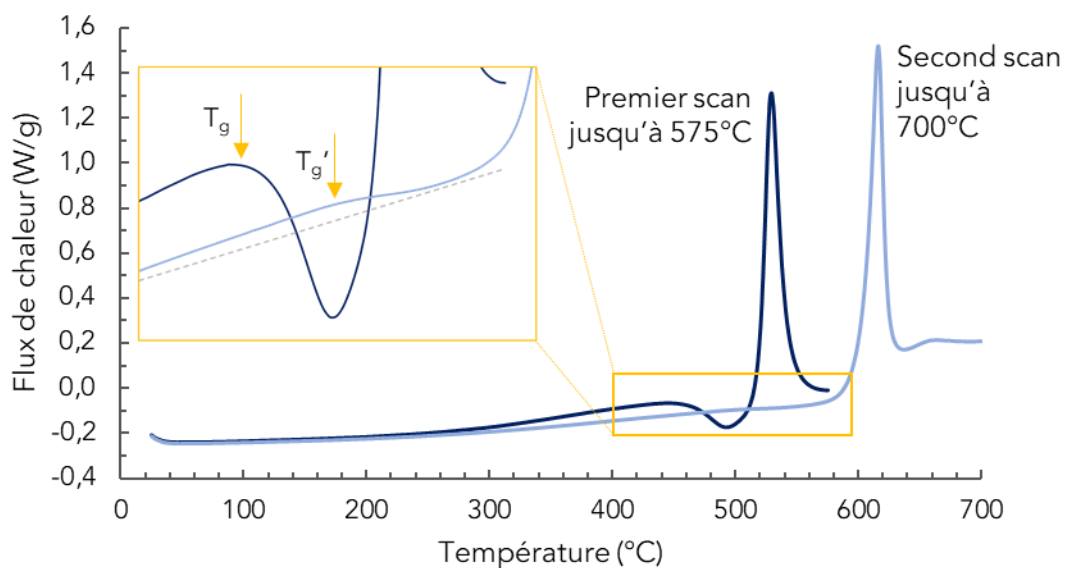


Figure 3. 27 : Comparaison des DSC sur deux scans successifs : le premier jusqu'à 575°C, le deuxième jusqu'à 700°C sur un même échantillon

Un amorphe est le plus souvent identifié par la présence d'une transition vitreuse. Dans la courbe issue du second scan, on mesure encore une température de transition vitreuse, mise en avant par l'encadré jaune. Dans le cas où l'échantillon traité à 575°C serait cristallisé sans amorphe résiduel, la courbe du second scan suivrait un fond continu jusqu'au second pic exothermique. Or il est constaté un écart entre la droite pointillée symbolisant le fond continu et la courbe, ce qui atteste de la présence d'un amorphe résiduel. La transition vitreuse est cependant moins marquée par rapport à la courbe du premier scan, ce qui peut s'expliquer par plusieurs raisons. La mobilité atomique peut être gênée par les nanocristaux, l'amorphe résiduel peut avoir une composition chimique différente, ou simplement que la réduction du volume d'amorphe entraîne une transition vitreuse moins intense. La  $T_g$  relevée à la suite du second scan est de 496°C, soit un décalage de 36°C par rapport à l'échantillon brut d'élaboration, avec ainsi un nouveau  $\Delta T_x$  de 94°C.

À l'issue du premier pic exothermique, l'alliage présente donc une quantité de nanocristaux importante que l'on considère autour de 60 % en volume, au sein d'une matrice amorphe. Le volume important concerné par la nanocristallisation du verre peut permettre de justifier l'intensité importante du premier pic exothermique, même avec formation de cristaux de l'ordre de 3 nm.

### 3.III-4- Lien entre cristallisation et propriétés mécaniques

Pour poursuivre les analyses sur l'impact de la cristallisation sur les propriétés du matériau, des mesures de microdureté Vickers sont réalisées. La Figure 3. 28 présente l'évolution de la valeur de microdureté pour les traitements effectués. Celle-ci est également superposée à la courbe DSC de la Figure 3. 1 pour une comparaison avec les événements thermiques.

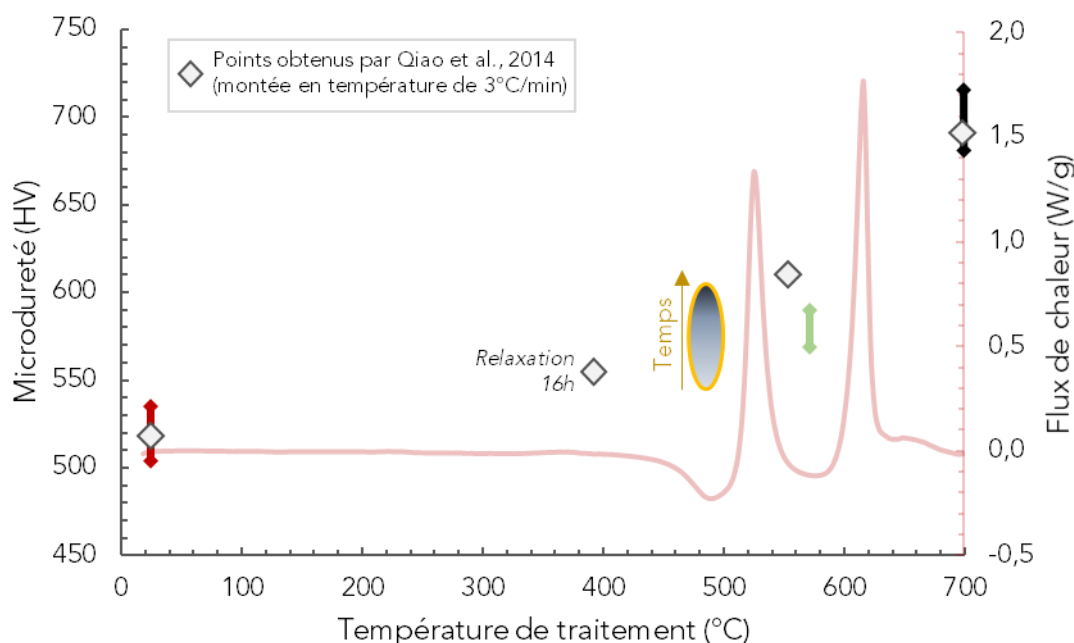


Figure 3. 28 : Évolution de la microdureté en fonction de la température de traitements thermiques et superposition au diagramme en DSC

Les valeurs de microdureté de 525 HV pour l'échantillon brut d'élaboration (rouge) et environ 700 HV pour un échantillon complètement transformé traité jusqu'à 700°C (noir) évoquées dans les parties précédentes sont reportées pour permettre une comparaison avec les valeurs associées aux traitements intermédiaires. Différents échantillons subissent les mêmes traitements thermiques, c'est pourquoi il existe plusieurs valeurs de microdureté pour chaque température de par les incertitudes de mesures ainsi que la variabilité inhérente au matériau expliquée plus haut (3.1-3-). En ajoutant la variabilité des valeurs obtenues avec l'incertitude de mesure, on obtient des zones plus ou moins étendues en hauteur, c'est-à-dire en valeur de microdureté. Pour la zone bleue, plusieurs températures (480°C et 490°C) et temps (de 0 min à 180 min) sont associés et qui justifient la plus grande surface obtenue.

Les données d'échantillons brut d'élaboration et traités jusqu'à 700°C sont en accord avec les mesures effectuées sur le même alliage (Qiao et al., 2014). Pour l'état brut d'élaboration, il est obtenu dans l'article 520 HV et pour un traitement jusqu'à 700°C à 3°C/min, 690 HV. Nos mesures sur des échantillons en fin de transformation donnent des valeurs de microdureté Vickers à environ 700 HV. Dans ce cas, l'échantillon est fortement cristallisé et il est attendu d'avoir une valeur très importante de la microdureté comparée à l'amorphe brut d'élaboration, qui dans notre cas était à 525 HV. Les cristaux induisent généralement un durcissant structural. En effet, l'augmentation du degré de cristallinité d'un verre est souvent associée à une valeur de microdureté croissante dont l'ampleur dépend des espèces formées (Kazemi et al., 2017) (Bletry, 2004).

Un échantillon ayant subi un traitement thermique isotherme long sous  $T_{x1}$  n'est pas dans le même état structural qu'un échantillon traité entre les deux pics exothermiques, ce qui explique que la valeur de microdureté de la zone verte Figure 3. 28 est plus faible que pour certains traitements longs de la zone bleue.

Les valeurs de microdureté des échantillons traités entre les deux pics exothermiques sont éloignées entre nos résultats et ceux de l'article. Plus la vitesse de chauffe est lente, plus les mécanismes d'évolutions structurales ont le temps de s'établir. Les transformations tendant vers une augmentation de la dureté, il est attendu que pour le même état ciblé (après la première transformation), une vitesse de chauffe de 3°C/min comme réalisé dans la publication peut conduire à une valeur de dureté légèrement supérieure à celle obtenue pour 50°C/min comme nous le faisons, en l'occurrence 610 HV contre 580 HV. Après un traitement à 700°C, il n'y a pas ce décalage de valeur, la microdureté du matériau en fin de transformation semble donc peu impactée par la vitesse de chauffe.

Intéressons-nous plus particulièrement aux traitements thermiques dans la zone de liquide surfondu. Les mesures sont réalisées pour des températures de traitement de 480°C et 490°C et pour des temps jusqu'à 180 min. Plus le temps de traitement est important, plus la valeur de microdureté est grande. Pour en témoigner, le taux de la première transformation est tracé avec l'évolution de la microdureté, le tout en fonction du temps de maintien à 490°C en Figure 3. 29.

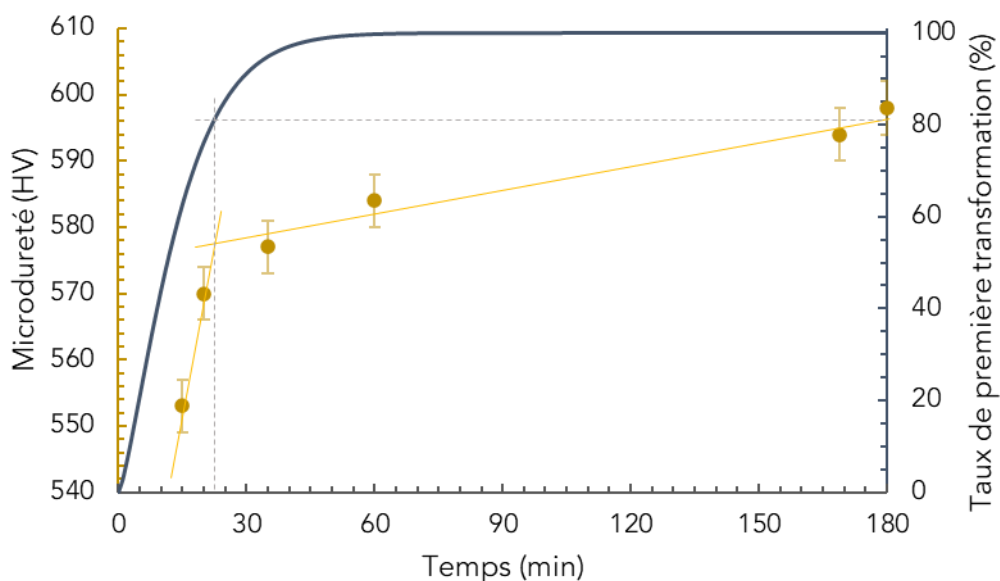


Figure 3. 29 : Comparaison entre microdureté et taux de première transformation en fonction du temps passé à 490°C

La microdureté augmente de façon très importante dans les premières minutes de maintien, passant de 553 HV à 570 HV entre 15 et 20 min à 490°C, l'évolution ralentit ensuite, pour atteindre 577 HV à 35 min. Deux régimes d'évolution sont constatés, marqués par la droite en pointillé et définis par les deux droites dessinant l'évolution de la microdureté. Le premier régime est une évolution rapide de la microdureté et donc de la structure du matériau, qui amène jusqu'à un peu plus de 80 % de la première transformation, soit près de 50 % de nanocristaux. À partir de 35 min de maintien, la microdureté augmente plus lentement, ce qui amène l'idée d'un second régime d'évolutions structurales comme un ralentissement de la nanocristallisation.

La fraction transformée dans le matériau atteint 100 % au bout d'environ 50 min passés à 490°C. Ici, la structure du matériau continue d'évoluer très lentement puisque la microdureté croît de 584 HV à 598 HV entre 60 min et 180 min de maintien, même si l'on considère par les analyses en DSC que la transformation exothermique est terminée. Le phénomène mis en jeu dans l'augmentation de la dureté au-delà de 60 min passé à 490°C n'est pas visible par des mesures thermodynamiques, comme ce peut être le cas pour une relaxation structurale peu intense de l'amorphe résiduel.

Après traitement à 490°C pendant 180 min, une DRX est réalisée et comparée au diffractogramme de l'échantillon brut d'élaboration (Figure 3. 4), le temps de comptage étant différent entre les deux échantillons, le signal est moins bruité pour celui traité thermiquement. Les courbes sont présentées en Figure 3. 30.

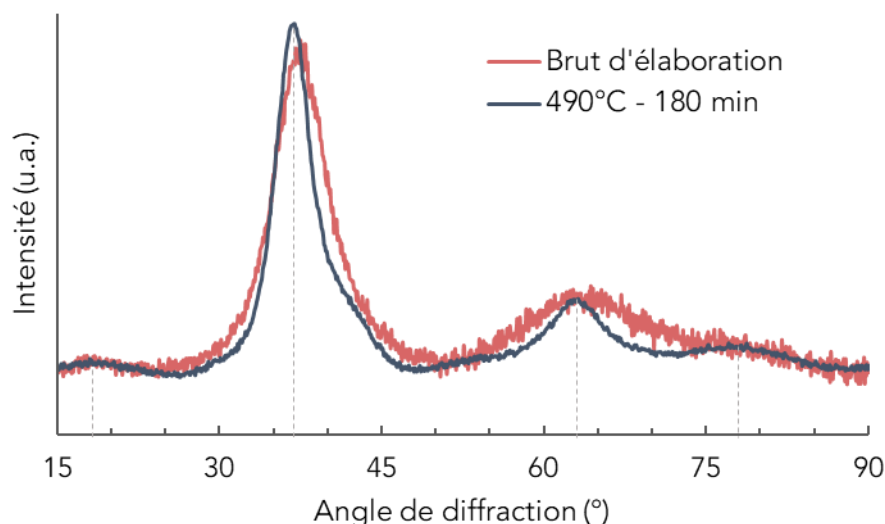


Figure 3. 30 : Comparaison des diffractogrammes d'un échantillon brut d'élaboration et d'un traité thermiquement à 490°C pendant 3h

Encore une fois, il est confirmé que même après 180 min entre  $T_g$  et  $T_{x1}$ , le diffractogramme en DRX de l'échantillon ne présente pas de pics de diffraction attestant de la présence de phases cristallines de taille relativement importante. Sur la courbe de l'échantillon traité thermiquement, quatre bosses sont présentes à 18°, 34°, 62° et 78° et il n'y a pas d'évolution majeure sur la position des bosses, par rapport à un échantillon brut d'élaboration. Par comparaison avec la courbe de l'échantillon brut d'élaboration, on constate un léger affinement de la seconde bosse de diffusion, mais surtout de la troisième. L'apparition d'une quatrième bosse de diffusion est également visible. Ces évolutions suggèrent une plus faible dispersion sur la position relative des atomes entre eux, donc une réorganisation de la structure. L'affinement important de la seconde bosse de diffusion et l'apparition plus marquée d'une troisième, illustre une organisation de la matière vers une structure plus organisée, comme c'est le cas avec l'apparition de nanocristaux.

Il est aussi considéré que l'augmentation de la dureté après la fin de la nanocristallisation (après 50 min à 490°C) peut correspondre à la relaxation de l'amorphe résiduel. Sa  $T_g$  se situant au-delà de 490°C, traiter le matériau partiellement transformé à cette température peut revenir à effectuer un traitement de relaxation.

Enfin, le pré-pic présent à 18° ne semble pas être modifié entre les deux courbes, ce qui montre que les moyennes distances ne sont pas impactées par les évolutions structurales réalisées à 490°C pendant 180 min. En reprenant la vision sur l'organisation atomique du ZrCoAl comme une alternance de zones denses et de zones moins denses, il semblerait que les zones denses composées de clusters soient peu impactées par ce traitement thermique. L'origine des modifications structurales se trouverait donc principalement dans les zones initialement moins denses de l'amorphe, où naîtraient des nanocristaux dont la croissance et serait limitée. Le manque de mobilité atomique peut par exemple être causé par la présence de clusters.

Intéressons-nous à l'impact de la nanocristallisation sur les propriétés mécaniques à température ambiante, à partir d'un échantillon ayant subi complètement la première transformation exothermique par traitement thermique à 575°C. La Figure 3. 31 présente



deux essais de compression à température ambiante à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour un échantillon brut d'élaboration et échantillon traité thermiquement à  $575^\circ\text{C}$ .

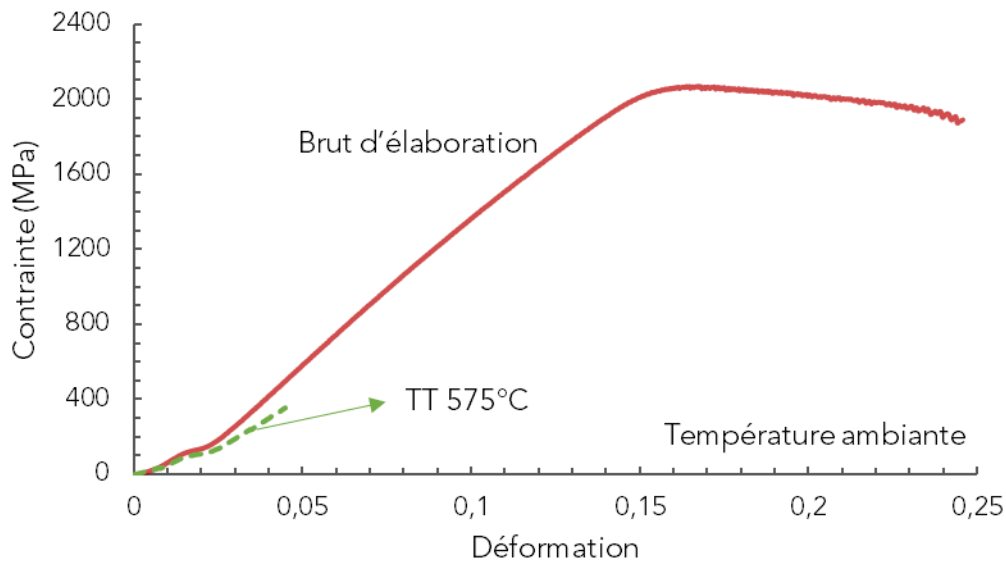


Figure 3. 31 : Essais de compression à température ambiante à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour un échantillon brut d'élaboration et un échantillon traité thermiquement à  $575^\circ\text{C}$

L'échantillon ayant subi intégralement la première transformation contient environ 60 % de nanocristaux en volume. Les propriétés mécaniques du matériau sont drastiquement impactées par cette fraction nanocristallisée, passant d'une limite à rupture d'environ 1950 MPa pour l'échantillon brut d'élaboration, à seulement 350 MPa après traitement thermique à  $575^\circ\text{C}$ . La cristallisation rend alors le matériau fragile car plus aucune plasticité n'est constatée et l'échantillon casse par fragmentation. Cette rupture indique la difficulté d'activer les phénomènes de déformation attendus à température ambiante pour les métaux amorphes, comme les zones de cisaillement abordées en Chapitre 1, *Shear Transformation Zones* (STZ), précèdent la propagation de bandes de cisaillement. Il resterait cependant à étudier l'impact de la fraction nanocristallisée sur les différentes propriétés mécaniques, car il est parfois montré qu'une faible quantité de cristaux peut augmenter la limite à rupture (Gravier, 2006).

Nous établissons à présent les liens entre la nanocristallisation à l'origine du premier pic exothermique et la température de transition vitreuse.

### 3.III-5- Lien entre cristallisation et température de transition vitreuse

D'après les courbes DSC Figure 3. 11, des échantillons traités à  $480^\circ\text{C}$  et  $490^\circ\text{C}$  pendant différents temps, on constate un décalage progressif de la température de transition vitreuse. Nous cherchons à analyser cette évolution, à partir de courbes correspondant à 96 % et 99 % de première transformation et comparées à une DSC d'un échantillon brut d'élaboration. Les trois courbes sont présentées en Figure 3. 32 avec les annotations des  $T_g$ .



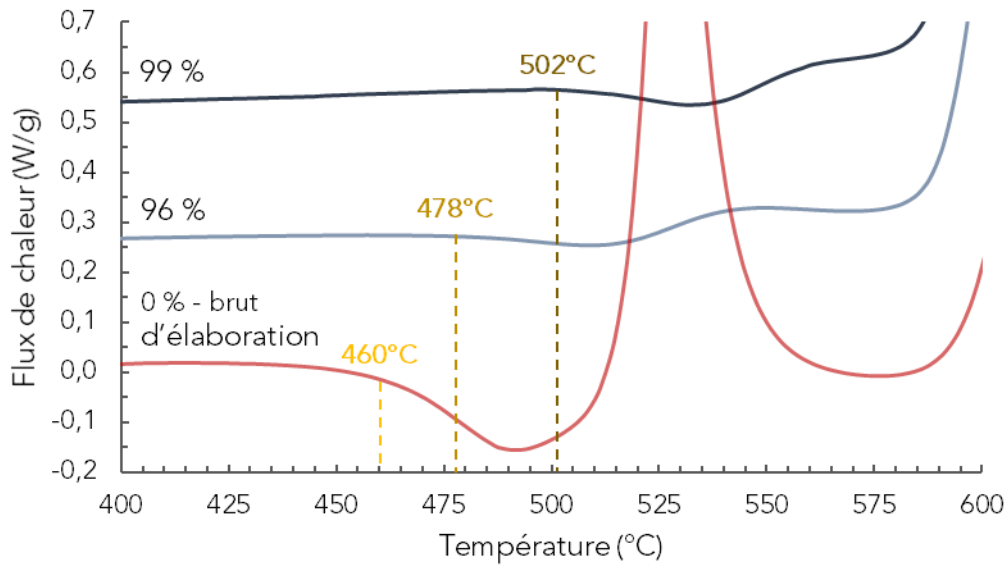


Figure 3. 32 : Mesure des températures de transition vitreuse à partir des diagrammes en DSC d'un échantillon brut d'élaboration et d'échantillons possédant un taux de première transformation de 96 % et 99 %

Il est constaté pour les courbes « 96 % » et « 99 % », la quasi-disparition du premier pic exothermique, ainsi qu'un décalage marqué de la transition vitreuse par rapport à la courbe de l'échantillon brut d'élaboration, où l'on relève un  $T_g$  de 460°C, puis 478°C et 502°C à 96 % et 99 % de première transformation.

Les différents traitements effectués en maintien isotherme entre  $T_g$  et  $T_{x1}$  sont repris pour tracer l'évolution de  $T_g$  en fonction de  $\alpha(t)$ . Les données sont présentées en Figure 3. 33.

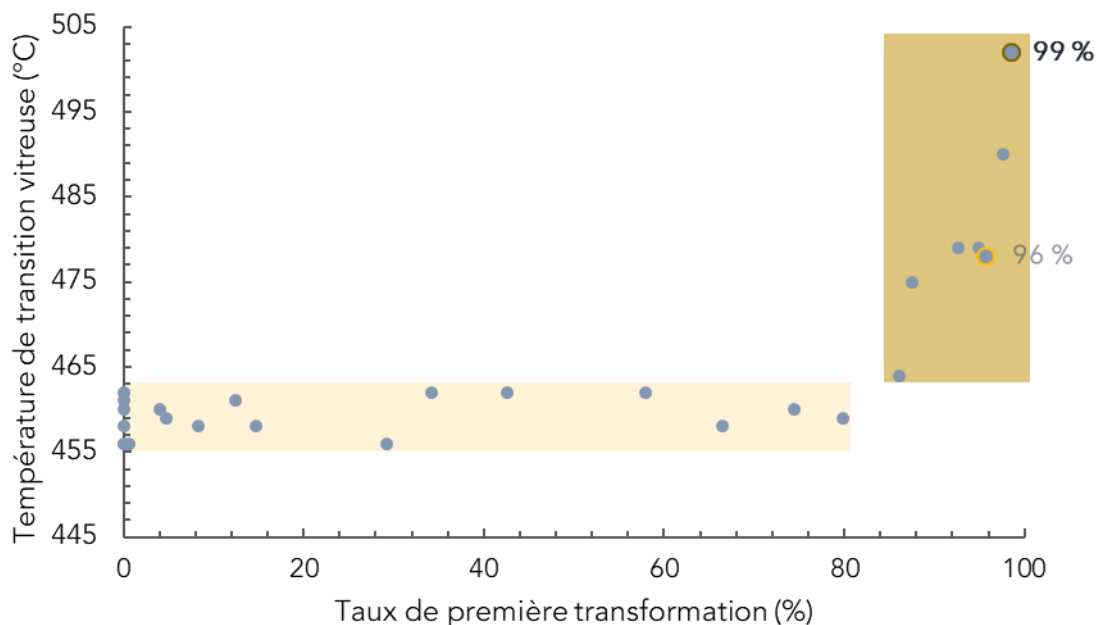


Figure 3. 33 : Lien entre taux de première transformation calculés par traitements isothermes sous  $T_{x1}$  et la température de transition vitreuse

Deux zones peuvent être distinguées. La première en jaune clair représente la variabilité des valeurs de  $T_g$  inhérent au matériau et à son élaboration, cette zone est tracée en fonction des

valeurs relevées sur des échantillons bruts d'élaboration. La seconde zone (rectangle foncé), démarre au moment où les valeurs dépassent l'intervalle des  $T_g$  témoins mesurées, soit 463°C. Au-delà de 85 % de première transformation, la température de transition vitreuse augmente de façon significative, passant de 464°C pour 86 % de première transformation jusqu'à atteindre 502°C à 99 %. Ainsi, l'amorphe issu de cette évolution est suffisamment éloigné chimiquement ou structurellement par rapport à l'amorphe initial.

Il faut cependant préciser qu'un traitement thermique entre les deux pics exothermiques (575°C) amène à un taux de première transformation de 100 %. Par contre, les mécanismes d'évolutions structurales mis en jeu ne sont pas nécessairement les mêmes que pour les traitements isothermes longs comme on peut le voir avec les valeurs de dureté en Figure 3. 28. Le relevé de la  $T_g$  pour un traitement thermique à 575°C n'est donc pas placé sur le graphe.

En reprenant le graphe Figure 3. 29 sur le lien entre microdureté et taux de première transformation, la transition à partir de 80 % de taux de première transformation, donc 50 % de nanocristaux est également constatée. Il semble donc que pendant un traitement isotherme, l'alliage présente une germination de cristallites avec une croissance limitée, amenant à des nanocristaux de taille d'environ 3 nm au sein d'une matrice amorphe de composition variable avec le temps passé à la température. Au-delà de 50 % de nanocristaux dans le volume, le ralentissement de l'augmentation de microdureté et le décalage de la  $T_g$  peuvent être expliqués par différents phénomènes.

Considérons le matériau en cours de nanocristallisation comme un composite amorphe(s)/nanocristaux. La microdureté augmente à mesure que les nanocristaux se multiplient et à partir de 50 % de taux de première transformation, soit environ 30 % de nanocristaux, la vitesse de formation de nanocristaux ralentit tout comme l'augmentation des valeurs de microdureté. Dans le cas où les cristallites ne sont pas de la même composition stœchiométrique que l'amorphe initial, ce qui est généralement le cas dans les verres métalliques, la germination amène à des fluctuations locales de composition chimiques de l'amorphe, avec une composition moyenne de l'amorphe résiduel de plus en plus éloignée de celle du matériau brut d'élaboration. À partir de 50 % de nanocristaux dans le volume, chaque modification chimique de la matrice amorphe fait augmenter la température de transition vitreuse du matériau global jusqu'à ce que la transformation exothermique soit terminée. Il est ainsi possible de considérer la présence de deux amorphes : l'amorphe initial et l'amorphe résiduel proche des cristallites, de composition chimique différente. Dans un premier temps (< 80 % de première transformation donc < 50 % de nanocristaux), seule la contribution de l'amorphe initial est perçue dans le diagramme en DSC. Puis, à mesure que la proportion de la seconde phase amorphe croît, un décalage progressif de la  $T_g$  apparaît, correspondant alors à une valeur moyenne entre les deux  $T_g$ .

Les différents traitements thermiques et caractérisations permettent d'identifier plusieurs évolutions structurales dans le matériau. La section suivante présente notre vision sur les phénomènes pouvant être activés dans notre alliage.

## 3.III-6- Discussion

Par comparaison avec les analyses reportées sur le même alliage, les caractérisations faites sur des échantillons ayant subi partiellement la première transformation exothermique diffèrent de nos résultats. En effet, pour des traitements comparables aux nôtres et caractérisant la première transformation, plusieurs auteurs évoquent une cristallisation partielle du matériau avec apparition de pics de diffraction pour des traitements avec maintien sous  $T_{x1}$  ou entre les deux pics exothermiques (voir diffractogrammes en Chapitre 1 Figure 1. 23). Certains auteurs associent la première transformation exothermique à la formation de la phase  $Zr_6CoAl_2$  (Qiao et al., 2014) (Tan et al., 2011). La Figure 3. 34 présente une analyse au MET haute résolution sur un échantillon brut d'élaboration comparé à un échantillon traité thermiquement à  $T_{p1}$  (Qiao et al., 2014).

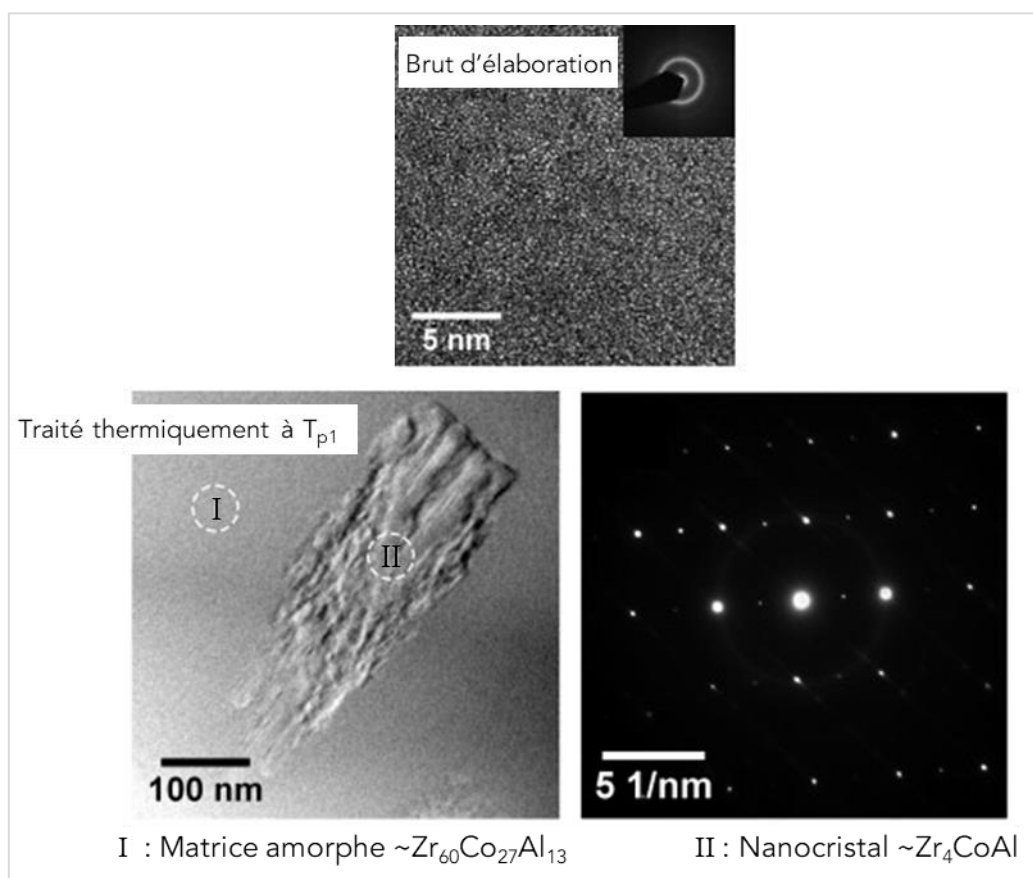


Figure 3. 34 : Images en champ clair et clichés de diffraction haute résolution obtenus par MET sur le ZrCoAl brut d'élaboration et traité à  $T_{p1}$  d'après (Qiao et al., 2014)

L'échantillon brut d'élaboration présente une structure homogène sur l'image en champ clair, ce qui est en accord avec ce qui a été observé dans notre étude (Figure 3. 5). L'échantillon traité thermiquement à  $T_{p1}$  subit partiellement la première transformation et présente des cristaux dans une matrice amorphe. Les auteurs remontent aux compositions chimiques de l'amorphe et des cristaux avec en proportions atomiques respectives  $Zr_{60}Co_{27}Al_{13}$  et  $Zr_4CoAl$ . L'amorphe résiduel est donc appauvri localement en Al. Le cristallite présent dans cette figure mesure plus de 100 nm de diamètre, ce qui confirme qu'il puisse être détecté par une analyse en DRX. En revanche, l'analyse DRX effectuée dans l'article indexe la phase  $Zr_6CoAl_2$ , de plus,

la formation de cristaux à l'état solide de plus de 100 nm peut être critiquée en justifiant une provenance de l'élaboration.

L'étude des articles traitant le ZrCoAl souligne les différences avec nos analyses faites sur des échantillons ayant subi partiellement ou totalement la première transformation. Il semble peu probable que des cristallites de 100 nm puissent être présents dans nos échantillons sans avoir été observés au MET ou caractérisés en DRX.

Pour résumer les études précédentes, si certains auteurs mettent en avant la présence de nanocristaux dans le ZrCoAl formés lors de la première transformation exothermique et détectables en DRX, nous sommes confrontés à la présence de cristallites de taille bien plus faible de l'ordre de quelques nm de diamètre dans notre cas. L'allure de notre courbe en DSC présente deux importants pics exothermiques, comme c'est le cas pour les différents auteurs cités précédemment. Ces derniers mettent en avant la (nano)cristallisation partielle de l'alliage lors de la première transformation puis une seconde cristallisation à plus haute température à l'origine du deuxième pic exothermique. Dans notre cas, la présence de cristallites issus de la première transformation est confirmée par des observations au MET, nous considérons leur présence en proportions similaires en volume (car l'intensité du premier pic exothermique est comparable avec celle des articles), mais de taille bien plus faible que dans les publications de cet alliage. La limitation de la taille et donc de la croissance des cristallites peut par exemple être justifiée par une plus faible diffusion atomique dans notre alliage due aux zones denses organisées par clusters. Deux types de cristallisation peuvent avoir lieu dans une matrice amorphe et sont illustrés en Figure 3. 35 : formation de cristaux agrégés, ou formation de cristaux isolés (Nieh et al., 2001).

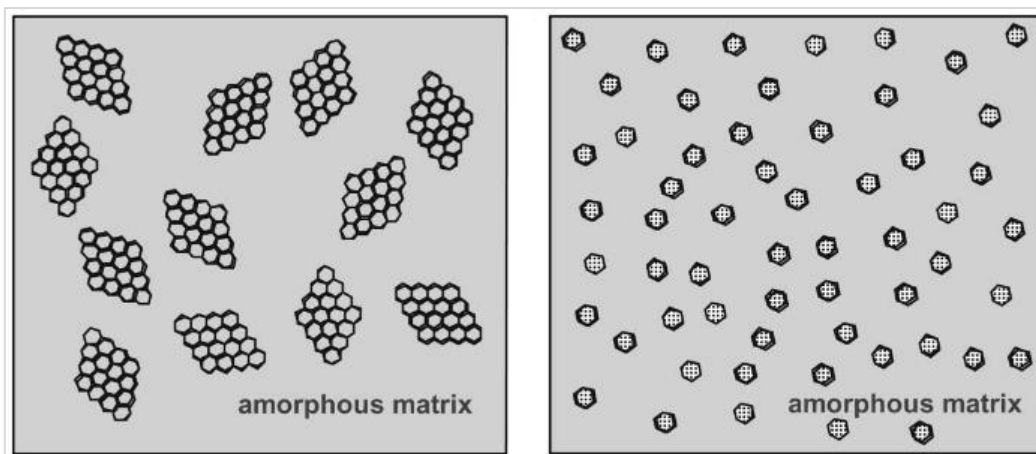


Figure 3. 35 : Schémas des deux types de morphologies de cristallisation : cristaux agrégés (gauche) et nanocristaux isolés (droite) (Nieh et al., 2001)

Il est ainsi possible de considérer que les auteurs traitant du ZrCoAl ont affaire lors du premier pic exothermique à des cristaux agrégés de taille importante, tandis que nous sommes confrontés à des cristaux isolés et de taille réduite, non détectables par les méthodes de caractérisation conventionnelles comme la DRX ou les images champ clair en MET. L'intensité du premier pic exothermique reste comparable dans tous les cas, car la quantité ou proportion de cristaux formés est très proche, comme l'illustrent les schémas.

De nombreuses différences sont relevées entre les études portant sur l'alliage  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ . Avec les courbes en DSC (Chapitre 1 Figure 1. 22), il semble difficile d'établir un consensus autre que la présence de deux pics exothermiques, aussi bien sur la position en température des différents événements thermodynamiques, que sur l'intensité relative des pics. Pour les évolutions structurales, les cinétiques de cristallisation suivies, ainsi que les phases en présence relevées sont différentes d'un auteur à l'autre. Le pré-pic des diffractogrammes à  $18^\circ$  (Figure 3. 30) n'étant pas reporté dans les publications sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  en dehors de Guérin, il est alors considéré comme le témoin des différences structurales entre notre alliage et ceux reportés dans la littérature. Cette différence de structure de l'amorphe brut d'élaboration induit finalement les écarts entre nos résultats et ceux des différentes publications.

Se pose ainsi la question de l'origine des différences dans la comparaison des transformations structurales du ZrCoAl parmi les différentes études. Il n'est pas évident de connaître les raisons de ces disparités, quelques hypothèses peuvent néanmoins être proposées pour tenter de comprendre ces résultats. Les différences peuvent ainsi venir de :

- La stœchiométrie chimique initiale, ou après élaboration (sublimation partielle d'Al lors de la fusion des éléments) ;
- La pureté des éléments constitutifs et/ou la composition et proportion des impuretés ;
- La technique d'élaboration : intensité de l'arc électrique et donc température à laquelle le pré-alliage est amené, nombre de retournements/fusions, vitesse de refroidissement, forme du creuset, qualité du vide...

Dans notre cas où la formation d'une phase à taille réduite intervient dans le premier pic exothermique, nous nous demandons ce qui peut entraîner la germination d'une phase sans croissance, amenant à des cristallites de 3 nm. La première hypothèse évoquée plus haut consiste à considérer l'organisation initiale de l'amorphe, c'est-à-dire l'alternance de zones denses et moins denses. La germination a lieu là où la mobilité atomique est grande, donc dans les zones moins denses. La présence de clusters (zones denses) entourant ces zones moins denses de plus petite taille peut venir freiner la diffusion atomique et restreindre la croissance cristalline.

Faisons maintenant l'hypothèse que la phase formée lors de la première transformation exothermique est le  $Zr_6CoAl_2$ . Cette phase est appauvrie en Co par rapport à l'amorphe, ce qui signifie que lors de sa formation, une certaine quantité de Co est rejetée autour du germe dans la matrice, entraînant un enrichissement local de l'amorphe en Co. La diffusion des éléments Zr et Al peut être réduite dans la phase amorphe riche en Co et l'alliage peut alors présenter une faible mobilité atomique. La croissance de la phase est directement stoppée et les cristallites sont de taille réduite. Une fois la germination terminée, il faut fournir plus d'énergie pour recréer une mobilité atomique et permettre la formation de gros cristaux. Avec cette vision, il y a une modification chimique de l'amorphe résiduel, ce qui permet de comprendre l'augmentation de la  $T_g$  avec l'augmentation de la fraction volumique de cristaux.

La Figure 3. 36 propose une représentation schématique des différentes transformations structurales s'opérant dans le ZrCoAl en fonction de la température. Le diagramme du flux de chaleur et quelques températures indicatives sont indiqués.

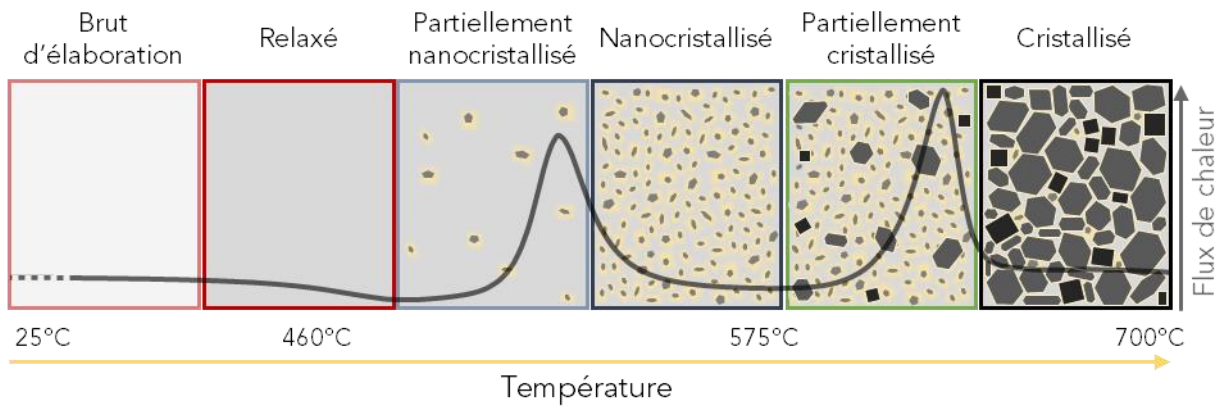


Figure 3. 36 : Schéma récapitulatif des différentes transformations structurales en fonction de la température et superposition au diagramme du flux de chaleur

Le bilan des évolutions structurales peut se résumer selon six étapes :

- Brut d'élaboration : le matériau est amorphe et homogène à grande échelle sur l'ensemble de son volume ;
- Relaxé : le matériau se densifie par évacuation des volumes libres et la structure reste amorphe et homogène ;
- Partiellement nanocristallisé : quelques germes nanométriques apparaissent dans le matériau et créent un changement local de composition chimique amenant à une seconde phase amorphe (zones jaunes sur le schéma) ;
- Nanocristallisé : 60 % du volume du matériau est occupé par des nanocristaux qui sont entourés du second amorphe. La température de transition vitreuse est alors modifiée ;
- Partiellement cristallisé : des grains de dimension plus importantes apparaissent\* dans le volume parmi de l'amorphe résiduel et des nanocristaux. Deux phases sont alors identifiées, la phase cubique B2 ZrCo (rectangles noirs) et la phase hexagonale  $Zr_6CoAl_2$  (hexagones gris) ;
- Cristallisé : la cristallisation des deux phases se poursuit jusqu'à saturation, il reste alors en minorité de l'amorphe résiduel et des nanocristaux entre les différents grains, la structure est ainsi stabilisée.

\* Par les caractérisations réalisées, il n'est pas possible de savoir si les nanocristaux issus de la première transformation exothermique sont stables et croissent lors de la seconde transformation, ou s'ils sont retransformés lors de celle-ci.

# Conclusion

---

Les études menées dans ce chapitre permettent de proposer un **suivi des transformations structurales s'opérant dans le ZrCoAl** à partir de la température de transition vitreuse jusqu'à atteindre un état de stabilité après 700°C. Les tracés en DSC permettent de sélectionner les températures à étudier pour analyser les différentes étapes de modifications structurales. Comme il n'est pas possible d'étudier le matériau à toutes températures, nous nous intéressons à **trois traitements thermiques** : l'intervalle de température entre  $T_g$  et  $T_x$  avec des maintiens isothermes (470°C - 495°C), une température entre les deux pics exothermiques (575°C) et après deuxième pic en fin de transformations (700°C). La structure de l'**alliage brut d'élaboration** ainsi que celle des échantillons traités thermiquement est analysée par **DRX, MET** ainsi que des mesures de **microdureté Vickers**.

Par une étude bibliographique comparative sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ , il est mis en avant plusieurs **spécificités** de notre alliage :

- L'**influence peu marquée de la vitesse de chauffe sur la transition vitreuse** (non reportée dans la littérature sur le même alliage), donc *a priori* une bonne stabilité thermique déjà mise en avant par certains auteurs (Long et al., 2022) (Wada et al., 2009) ;
- Une **transformation structurale** dans la zone de liquide surfondue qui intervient **très tôt** (quelques minutes) ce qui semble contradictoire avec une bonne stabilité thermique ;
- Une **nanocristallisation contrôlée par la germination** à l'origine du premier pic exothermique en DSC, certains auteurs reportant quant à eux une formation de cristallites de tailles plus importantes (100 nm).

Avec les études menées dans le Chapitre 1, nous reprecisons ici qu'il est difficile de trouver des consensus entre les différentes études sur les caractérisations structurales du ZrCoAl. Même si quelques explications peuvent être proposées quant à l'**origine de ces différences**, il reste difficile de comprendre les écarts importants entre deux publications sur les allures DSC ou encore sur la nature et les cinétiques de transformation. Finalement, il semble que la structure chimique et/ou topologique de notre alliage brut d'élaboration soit **différente** des autres et favorise une nanocristallisation où la diffusion atomique serait très faible ce qui gênerait la croissance.

Pour l'étude de la **cinétique de transformation** du matériau, une **méthode de calcul** est proposée pour pallier les problèmes d'analyse des courbes en DSC isothermes. Une spécificité du verre étudié est le fait qu'il semble **se transformer tôt, dans les premières minutes mais très lentement**. Par une analyse en MET en champ sombre d'un échantillon traité thermiquement dans la zone de liquide surfondu, nous mettons en évidence la présence de nanocristaux, nous permettant finalement de relier le taux de première transformation associé au premier pic exothermique, à une fraction volumique de nanocristaux (un rapport 6/10 permet de passer facilement de l'un à l'autre).

Le chemin des transformations exothermiques suivies peut être décrit ainsi :

- **Germination de nanocristaux isolés avec croissance rapidement épuisée par manque de mobilité atomique** amenant à des tailles limitées de l'ordre de quelques nm de diamètre, accompagnée d'une **modification chimique locale**, créant ainsi une évolution continue de la phase amorphe ;
- En traitement isotherme dans la zone de liquide surfondue, au-delà de 80 % de la transformation structurale possible pour une température donnée, la quantité de nanocristaux devient significative dans l'**impact des propriétés de la pièce** (> 50 %) avec un ralentissement de l'évolution de la microdureté et une augmentation de la  $T_g$  dû à la modification chimique de l'amorphe résiduel ;
- La nanocristallisation atteint un **seuil** et il reste toujours une phase amorphe résiduelle ;
- En augmentant la température jusqu'à  $T_{x2}$ , une **nouvelle cristallisation** a lieu, conduisant à la formation de cristallites de taille bien plus importante de phases  $Zr_6CoAl_2$  et B2 ZrCo, avec de très petites zones comportant toujours une phase amorphe et/ou des nanocristaux, notamment entre certains grains.

Enfin, pour étudier les évolutions structurales mises en jeu lors d'un essai de déformation ou de thermoformage, il faut étudier la **contribution du traitement thermique et la contribution de la déformation mécanique** sur le matériau. Pour l'aspect hors déformation étudié dans ce chapitre, on considère uniquement les évolutions structurales de la première transformation, puisque les essais de déformation et de thermoformage sont effectués entre  $T_g$  et  $T_{x1}$  et les éventuelles contributions de la relaxation du matériau sous  $T_g$  sont négligées. Il est ainsi possible de relier la fraction de nanocristaux en fonction du temps et de la température d'essai, à partir des tracés vus en Figure 3. 26.

Dans les prochains chapitres, le protocole détaillé en 3.II-3- est utilisé pour remonter aux taux de transformation des échantillons ayant subi soit une compression à chaud (Chapitre 4), soit un thermoformage de surface (Chapitre 5) afin d'évaluer l'impact de la déformation sur la transformation est ainsi estimé.





# CHAPITRE 4 : Comportement du ZrCoAl en déformation à chaud

---

Les évolutions structurales à chaud dans le ZrCoAl sont définies dans le Chapitre 3. On cherche maintenant à comprendre la rhéologie du matériau dans la zone de liquide surfondue pour anticiper sa déformation à chaud et connaître les paramètres optimaux pour le thermoformage. Le lien entre les transformations du matériau et la déformation est étudié, afin de connaître l'influence de la réponse mécanique sur la nanocristallisation. Le comportement à chaud est étudié à travers des essais de compression, sous différents régimes de déformation. Dans un premier temps, nous déterminons les étapes de calcul de la viscosité du ZrCoAl, propriété clé dans la déformation, puis nous faisons le lien entre déformation et transformations structurales. Deux modèles de déformation sont ensuite comparés pour traduire le comportement du matériau et le situer par rapport à d'autres alliages.

## 4.1- Détermination de la viscosité

La viscosité du matériau est un paramètre primordial pour anticiper la déformation et les paramètres du procédé à employer lors du thermoformage. Cette première partie présente les méthodes de mesure de la viscosité, ainsi que l'extrapolation de la viscosité Newtonienne.

### 4.1-1- Mesure de la viscosité par essais mécaniques

Les essais à sauts de vitesse permettent lors d'un même essai et donc sur le même échantillon de mesurer plusieurs couples vitesses de déformation/contrainte. Cette méthode est employée pour effectuer des mesures de viscosité (Hervier, 2017) (Qiao et al., 2013).

Plusieurs essais sont réalisés à 460°C, 470°C, 480°C et 490°C pour des vitesses de déformation comprises entre  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Les températures sont choisies pour étudier la rhéologie du verre dans la zone de liquide surfondu. Dans la mesure où la température de l'équipement de compression est relevée à  $\pm 3^\circ\text{C}$ , il a été convenu de prendre un intervalle de  $10^\circ\text{C}$  entre chaque température d'essai. Pour chaque vitesse de déformation, le niveau de contrainte est relevé après les overshoot éventuels évoqués dans le Chapitre 1. Au total, une dizaine d'essais sont réalisés afin que plusieurs échantillons soient associés à un même couple température/vitesse de déformation pour avoir une moyenne dans la mesure de la contrainte. Dans ce chapitre, tous les essais et courbes associées ne sont pas montrés, mais nous alternons les paramètres présentés afin de comprendre l'influence de chacun. Même si les évolutions structurales sont principalement étudiées entre 480°C et 490°C, nous souhaitons dans ce chapitre présenter également des résultats mécaniques pour de plus faibles températures, jusqu'à  $T_g = 460^\circ\text{C}$ . Aussi, dans la présentation des résultats, nous montrons différents exemples de courbes associées aux quatre températures testées. La viscosité  $\eta$  est ensuite calculée selon la relation :

$$\eta = \frac{\sigma}{3 \dot{\epsilon}} \quad (1.7)$$

Dans le cas d'un matériau au comportement Newtonien dans les conditions d'essai, la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation. Pour une viscosité constante, en doublant la vitesse de déformation, le matériau voit son niveau de contrainte doubler également. La Figure 4. 1 présente la courbe contrainte/déformation des deux premiers sauts à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à 480°C et l'allure de la courbe attendue dans le cas d'un matériau au comportement Newtonien.

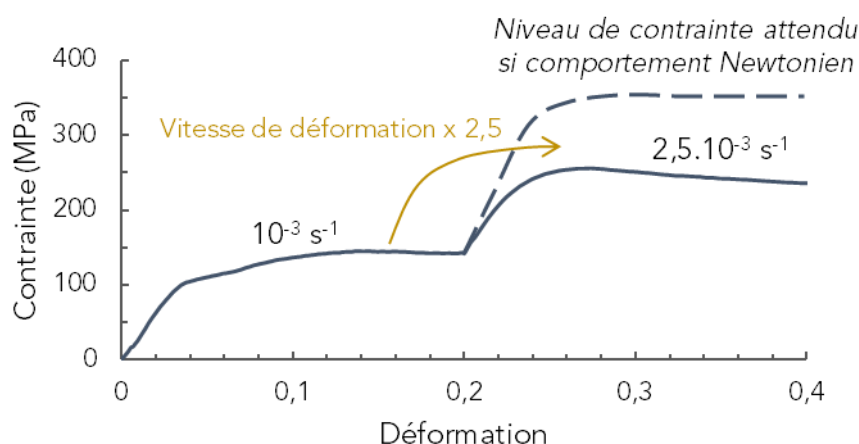


Figure 4. 1 : Courbe contrainte/déformation d'un essai à saut de vitesse à 480°C -  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , comparaison avec l'allure attendue pour un comportement Newtonien

La vitesse de déformation augmente de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , il est donc attendu pour un matériau au comportement Newtonien de multiplier le niveau de contrainte (relevé après un régime transitoire) par 2,5. Dans l'exemple présenté, le premier niveau de contrainte est de 140 MPa, lors du second saut de vitesse il est attendu une contrainte de 350 MPa, contre 240 MPa obtenue. Cette constatation est faite pour tous les essais réalisés entre 460°C et 490°C et entre  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Notre matériau ne possède donc pas un comportement Newtonien pour les paramètres de thermoformage envisagés. En revanche, il existe plusieurs degrés au sein même de ce régime, entre des comportements non-Newtoniens, mais plus ou moins éloignés du comportement Newtonien.

Comparons l'allure des courbes des essais à sauts de vitesses pour différentes températures. La Figure 4. 2 présente deux courbes obtenues par des essais à sauts de vitesse à 470°C et 480°C. Les cinq mêmes sauts de vitesse de déformation sont suivis pour chacun des essais :  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et retour à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les niveaux de déformation d'un saut à l'autre varient légèrement pour les deux premiers sauts, les courbes présentent donc un léger décalage en déformation sur la première moitié de l'essai.

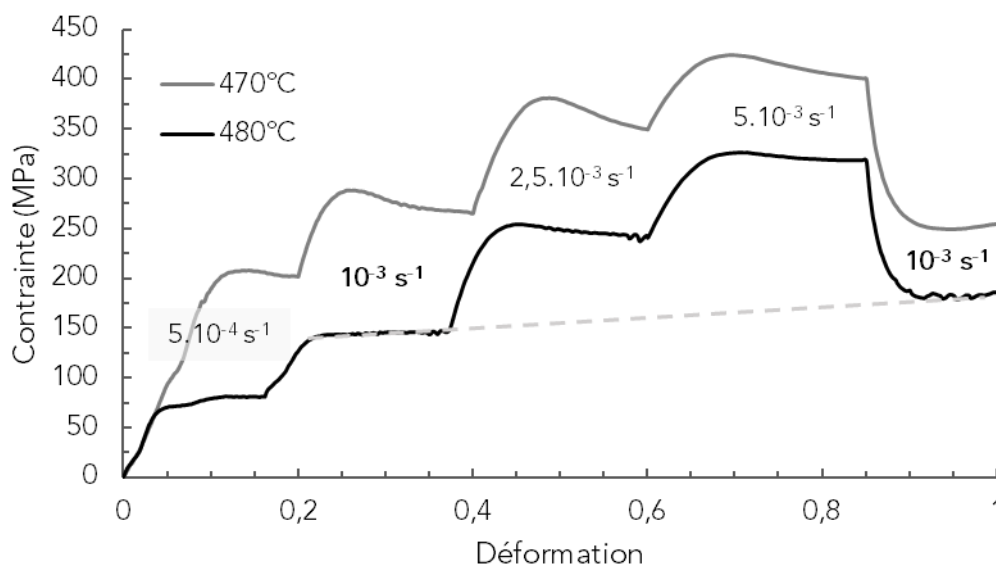


Figure 4. 2 : Courbes contrainte/déformation d'essais à sauts de vitesse réalisés à 470°C et 480°C, entre  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$

La position relative des niveaux de contrainte pour une même vitesse entre les deux températures est attendue : la viscosité diminue avec l'augmentation de la température ce qui facilite la déformation et donc abaisse le niveau de contrainte. Les écarts de plateaux de contrainte entre 470°C et 480°C sont d'autant plus marqués que la vitesse de déformation est faible. À  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , un écart de 120 MPa est mesuré, contre 70 MPa à  $5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Le fait de déformer lentement laisse le temps aux réarrangements atomiques de s'opérer, d'autant plus pour une température importante, en revanche à plus haute vitesse, la contribution de la température est moins marquée ce qui explique que les contraintes plateau pour  $5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  soient plus proches. Il existe également un décalage de contrainte à 470°C et 480°C, plus marqué lors du second saut que dans le dernier, bien qu'ils soient effectués à la même vitesse de déformation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Des écarts respectifs de 120 MPa et 70 MPa sont relevés. La courbe pointillée rejoignant les niveaux de contrainte à 480°C pour  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  montre une légère augmentation du niveau de contrainte, qui ne semble pas exister pour la courbe à 470°C. Comme montré dans le chapitre précédent, la nanocrisallisation a lieu lors de maintiens isothermes dans la zone de liquide surfondu, cette transformation peut impacter l'écoulement en agissant comme durcissant structural. La nanocrisallisation s'opérant plus vite à 480°C, la variation de la contrainte d'écoulement en fonction du temps à une vitesse de déformation fixée est supérieure à celle à 470°C. Cela explique que les deux niveaux de contrainte lors du dernier saut soient plus rapprochés qu'au deuxième saut, effectués à la même vitesse de déformation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Quelques overshoot sont également présents, principalement pour les grands écarts de vitesses, entre  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $2,5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  par exemple et plus marqués à 470°C car la mobilité atomique est plus faible, ce qui ralentit l'annihilation des volumes libres créés par la déformation. Ils sont régulièrement constatés et peuvent être analysés pour connaître des informations structurales des matériaux et traitements subis (Li et al., 2018) (Bletry et al., 2007), ce qui n'est pas effectué dans notre cas.

Deux essais réalisés à même température avec des séquences de sauts de vitesse différentes sont comparés pour vérifier l'influence de la déformation sur les niveaux de contrainte. La Figure 4. 3 présente deux essais réalisés à 460°C et deux à 480°C, dont la succession des vitesses de déformation n'est pas la même, mais où il est possible de comparer des vitesses communes comme  $5.10^{-4} s^{-1}$ ,  $10^{-3} s^{-1}$  pour 460°C et  $10^{-3} s^{-1}$ ,  $2,5.10^{-3} s^{-1}$  et  $5.10^{-3} s^{-1}$  pour 480°C.

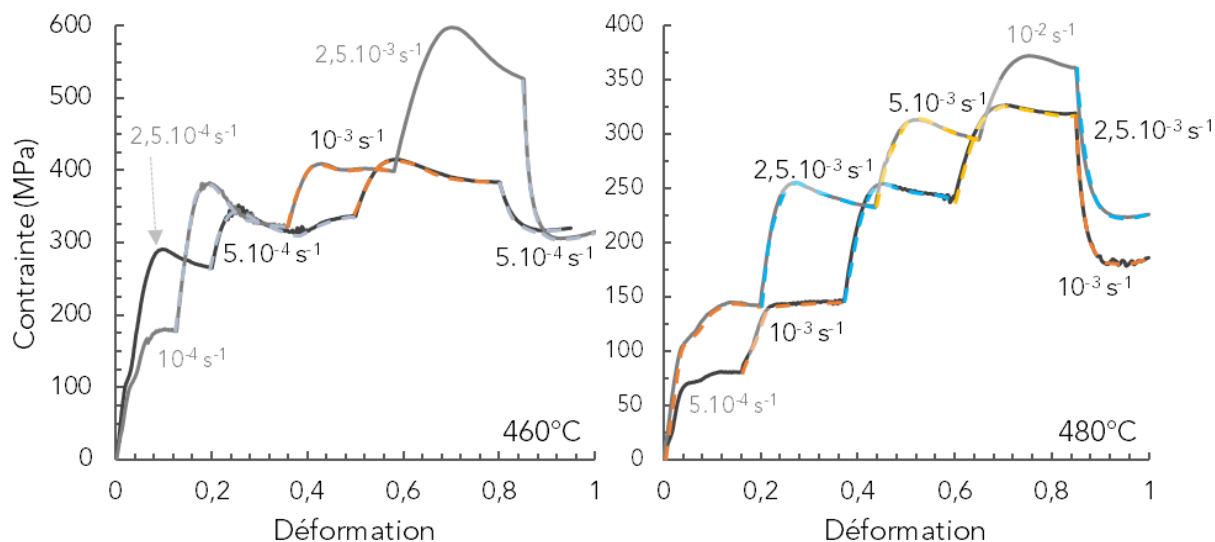


Figure 4. 3 : Comparaison de la contrainte/déformation pour deux essais à sauts de vitesses à 460°C (gauche) et deux essais à 480°C (droite), suivant différentes consignes de vitesses de déformation

À 460°C pour une même vitesse de déformation, les mêmes niveaux de contrainte sont obtenus, indépendamment de l'échantillon et de la position du saut de vitesse dans la séquence, donc du temps. Il est relevé 315 MPa pour  $5.10^{-4} s^{-1}$  et 385 MPa pour  $10^{-3} s^{-1}$ , ce qui donnerait des valeurs de viscosité respectivement de  $2,1.10^{11} Pa.s$  et  $1,3.10^{11} Pa.s$ . Bien que la valeur de contrainte fluctue de quelques dizaines de MPa lors de l'essai (en dehors des overshoot), une valeur moyenne de la contrainte plateau et relevée aux temps faibles en considérant le matériau en début de transformation structurale, tout en rajoutant des incertitudes de mesures.

À 480°C, les modifications structurales influencent les niveaux de contrainte, la lecture d'une valeur est moins immédiate qu'à 460°C. Les valeurs sont prises aux temps faibles avec 140 MPa, 230 MPa et 300 MPa pour  $10^{-3} s^{-1}$ ,  $2,5.10^{-3} s^{-1}$  et  $5.10^{-3} s^{-1}$ , donnant respectivement des valeurs de viscosité de  $4,7.10^{10} Pa.s$ ,  $3,1.10^{10} Pa.s$  et  $2,0.10^{10} Pa.s$ . Pour comparer les niveaux de contrainte et prendre en compte les transformations, les courbes à 480°C sont représentées en fonction du temps de l'essai en Figure 4. 4.

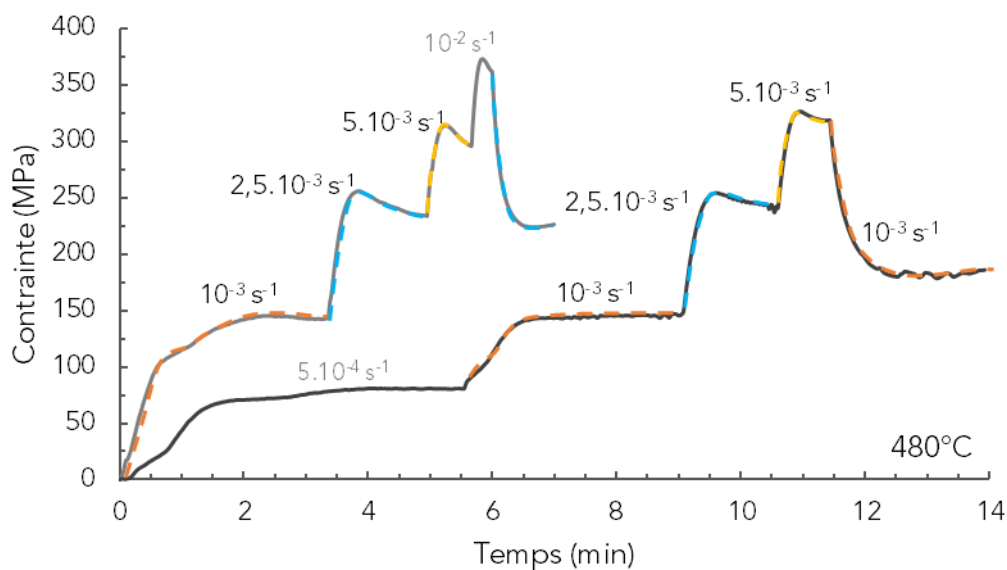


Figure 4. 4 : Comparaison des courbes de contrainte/temps pour deux essais à sauts de vitesse à 480°C suivant différentes séquences (essais identiques à Figure 4. 3 droite)

Par cette représentation de la contrainte en fonction du temps, pour une même vitesse de déformation, il est constaté que la contrainte plateau pour une même vitesse de déformation augmente avec le temps, en particulier avec l'exemple de la vitesse de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  où les valeurs des plateaux sont relevées à 140 MPa entre 2 min et 9 min jusqu'à 190 MPa après 12 min d'essai. Il est cependant plus difficile d'interpréter les niveaux de contrainte à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  car le temps passé à cette haute valeur de vitesse de déformation ne permet pas d'installer le régime permanent après l'overshoot.

#### 4.1-2- Extrapolation de la viscosité Newtonienne

Dans le cas d'un matériau présentant un comportement Newtonien pour une certaine gamme de températures et vitesses de déformation, la viscosité calculée correspond simplement à la viscosité Newtonienne. Plus la température est importante, plus ce régime est accessible sur des grandes vitesses de déformation. On peut par exemple citer les travaux sur le  $\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{30}\text{Be}_{26,75}\text{Cu}_{8,25}$  (Li et al., 2013) et sur le  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}$  (Hervier, 2017), résumés dans la Figure 4. 5 présentant les viscosités mesurées dans la zone de liquide surfondu. Les essais sont réalisés en dehors des conditions de cristallisation.

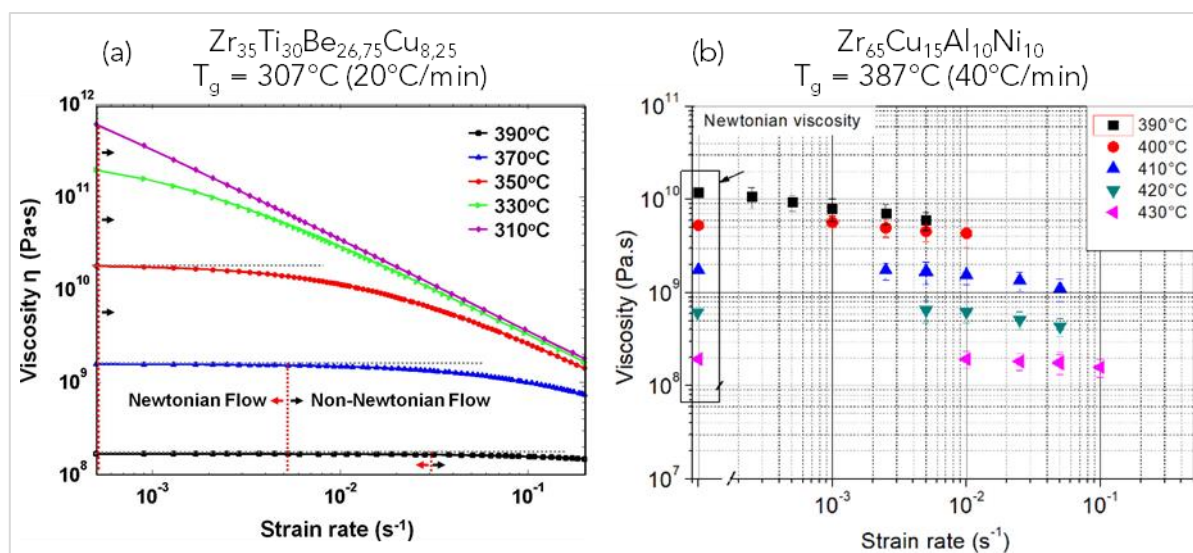


Figure 4. 5 : Viscosités en fonction de la vitesse de déformation pour le  $Zr_{35}Ti_{30}Be_{26,75}Cu_{8,25}$  (a) d'après (Li et al., 2013) et le  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  (b) d'après (Hervier, 2017) dans la zone de liquide surfondu

Le régime Newtonien est constaté par l'indépendance de la viscosité avec la vitesse de déformation. Sur le graphique de gauche, des transitions entre les régimes sont constatées, avec la possibilité de tracer la viscosité selon une droite horizontale définissant la zone d'écoulement Newtonien. À 390°C, pour la gamme de vitesses de déformation étudiée soit entre  $5 \text{ s}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , le  $Zr_{35}Ti_{30}Be_{26,75}Cu_{8,25}$  se situe principalement dans le régime Newtonien et à l'inverse à 310°C soit légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse ( $307^\circ C$ ), le régime est non-Newtonien pour toutes les vitesses de déformation étudiées. Entre ces deux températures, il est possible de définir des transitions marquées entre les deux régimes. Plus la vitesse de déformation est faible, plus le régime Newtonien est accessible sur une large plage de températures. De même que pour une température élevée, ce régime est accessible sur une large gamme de vitesses de déformation. La courbe associée aux données à 310°C constitue une limite infranchissable, même aux plus faibles températures d'essais. Cette limite correspond à la contrainte à rupture à température ambiante et constitue une droite dans la représentation log/log car cette contrainte est supposée indépendante de la vitesse de déformation. On constate notamment qu'aux vitesses de déformation plus importantes, les courbes à 350°C et à 330°C rejoignent cette limite.

Dans le cas du  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$ , toutes les températures étudiées semblent être dans un régime proche Newtonien. En effet, à 3°C au-delà de  $T_g$  soit 390°C, la viscosité de l'alliage passe de  $9 \cdot 10^9 \text{ Pa.s}$  pour  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $6 \cdot 10^9 \text{ Pa.s}$  pour  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . En comparaison à  $T_g + 3^\circ C$  sur le  $Zr_{35}Ti_{30}Be_{26,75}Cu_{8,25}$  entre  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la viscosité chute de  $7 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s}$  à  $6 \cdot 10^{10} \text{ Pa.s}$  soit presque un ordre de grandeur d'écart. La faible dépendance de la viscosité avec la vitesse de déformation permet d'extrapoler les valeurs de viscosité Newtonienne pour le  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  pour chaque température étudiée et ce même en l'absence de données expérimentales, notamment aux faibles vitesses de déformation, sous  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  à 430°C.

Comme expliqué précédemment, les valeurs de viscosités sont calculées à partir des niveaux de contrainte atteints pour chaque température et chaque vitesse de déformation d'après l'équation (1.7). Pour le ZrCoAl, la contrainte pour une vitesse de déformation donnée évolue



au cours de l'essai car associée aux transformations structurales s'opérant dans le matériau, donc la viscosité évolue également. Ici on considère que les valeurs de viscosités calculées sont définies relativement aux premiers instants de la transformation. Sachant que la cinétique de transformation est directement reliée aux températures, on ne peut pas définir un temps commun pour toutes les valeurs où sont effectués les mesures, d'où la notion générale de « premiers instants », au minimum un temps inférieur à 5 min pour 490°C. Les viscosités relevées sont les valeurs minimales obtenues pour chaque couple température/vitesse de déformation. La Figure 4. 6 présente les valeurs de viscosité calculées à partir des essais de compression pour 460°C, 470°C, 480°C et 490°C, entre  $10^{-4}$  s $^{-1}$  et  $10^{-2}$  s $^{-1}$ , ainsi que les viscosités Newtoniennes extrapolées. La limite à une contrainte de 1950 MPa, correspondant à la contrainte à rupture à température ambiante est placée à titre informatif.

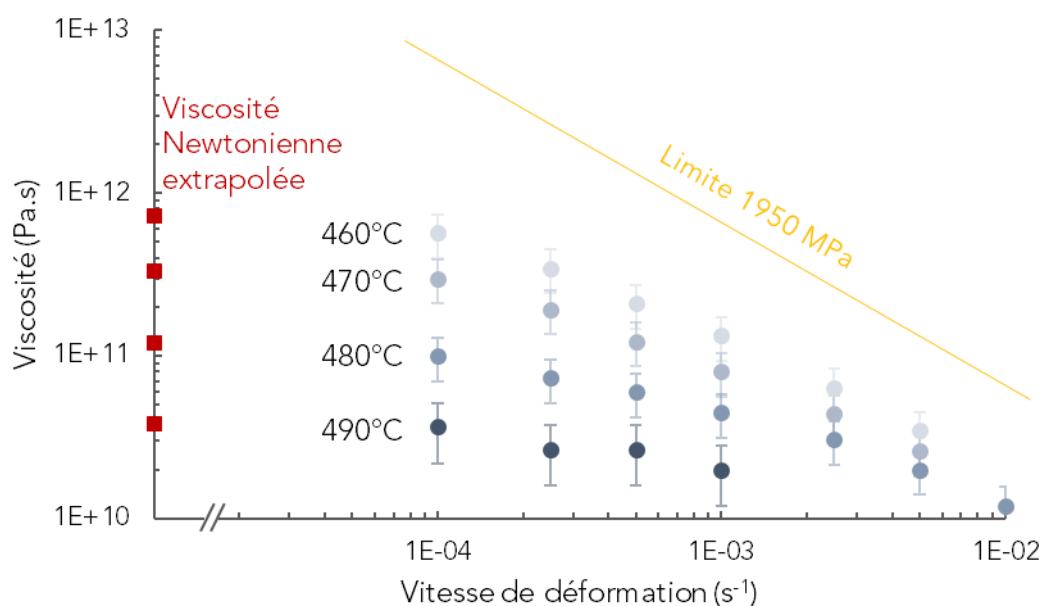


Figure 4. 6 : Viscosité du ZrCoAl dans la zone de liquide surfondu calculée à partir d'essais de thermocompression et extrapolation de la viscosité Newtonienne à 460°C, 470°C, 480°C et 490°C

La position de l'ensemble des points est en cohérence avec les allures présentées sur d'autres alliages, notamment en Figure 4. 5. Dans notre cas, même s'il est possible de deviner que les données tendent vers une valeur de viscosité constante aux faibles vitesses de déformation, en particulier à 480°C et 490°C, les données expérimentales ne permettent pas de définir les frontières en température/vitesse de déformation délimitant un régime Newtonien d'un régime non-Newtonien. Pour définir la viscosité Newtonienne, utile notamment pour la comparaison avec certains modèles de déformation (4.III-1-), nous devons extrapoler cette valeur à partir des données expérimentales. Sur la Figure 4. 6, les points associés aux viscosités Newtoniennes sont placées en prolongeant les données expérimentales et en estimant une valeur systématiquement supérieure à celle obtenue en  $10^{-4}$  s $^{-1}$  et d'autant plus éloignée que la température est faible et en fonction de l'allure des points. Les différentes valeurs sont reportées dans le Tableau 4. 1.

## CHAPITRE 4 : Comportement du ZrCoAl en déformation à chaud

Tableau 4. 1 : Valeurs de viscosité mesurées à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et valeurs de viscosité Newtoniennes extrapolées pour 460°C, 470°C, 480°C et 490°C

Viscosités	460°C	470°C	480°C	490°C
Viscosité $\eta$ à $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)	$5,6.10^{11}$	$3,0.10^{11}$	$1,0.10^{11}$	$3,7.10^{10}$
Viscosité Newtonienne $\eta_N$ extrapolée (Pa.s)	$7,2.10^{11}$	$3,3.10^{11}$	$1,2.10^{11}$	$3,8.10^{10}$

Ces valeurs de viscosité Newtonienne sont extrapolées en faisant l'hypothèse forte que la vitesse de déformation permettant d'entrer dans le régime Newtonien est relativement proche de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La partie suivante aborde les liens entre les transformations structurales de nanocristallisation définies dans le Chapitre 3 et le comportement mécanique du matériau.

## 4.II- Lien entre transformations structurales et déformation

Dans cette partie, nous nous intéressons en particulier à la capacité de déformation du matériau dans sa zone de liquide surfondu, entre  $T_g$  et  $T_{x1}$ . Les évolutions structurales intervenant pendant cette déformation sont celles apparaissant lors du premier pic exothermique de DSC, donc la transformation de l'amorphe jusqu'à un état partiellement nanocristallisé. Nous cherchons à connaître la rhéologie du ZrCoAl, mis en regard de ses évolutions structurales pour anticiper la faisabilité d'essais de thermoformage.

### 4.II-1- Notion de temps disponible

En vue de thermoformer le matériau et sachant qu'une nanocristallisation est inévitable lors du procédé, il est important de savoir comment cette transformation impacte l'écoulement et le lien entre temps d'essai et propriétés mécaniques finales de la pièce mise en forme.

Dans l'étude des verres métalliques, afin de déterminer le temps avant que les transformations structurales n'impactent l'écoulement, plusieurs auteurs mettent en place des essais de compression à chaud à vitesse de déformation fixée (Li et al., 2018) (Huang et al., 2010) (Nieh et al., 2001). Lors de ce type d'essais et après un régime transitoire de déformation, la contrainte enregistrée atteint un plateau pendant la déformation plastique, puis il est constaté une augmentation importante des niveaux de contrainte, se traduisant par une rupture de pente dans la courbe contrainte/déformation. Ce phénomène est expliqué par les auteurs comme le moment à partir duquel le matériau commence à cristalliser. Par ailleurs, plus la température est importante, plus ce temps avant rupture de pente est faible. En présence d'un régime Newtonien, accessible sous certaines conditions de température et vitesses de déformation, variable d'un alliage à l'autre, la vitesse de déformation n'influence pas le temps avant rupture de pente. Dans le cas d'un régime non-Newtonien, une dépendance de la vitesse de déformation avec le temps avant rupture de pente peut être constatée (Tan et al., 2013).

Des essais similaires sont mis en place sur le ZrCoAl pour trois températures, 470°C, 480°C et 490°C et trois vitesses de déformation,  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les vitesses permettent de viser des temps d'essai compris entre 17 min et 160 min.

La Figure 4. 7 présente les essais réalisés aux trois températures pour les trois vitesses de déformation. Comme pour les essais à sauts de vitesse, les compressions sont ici lancées après un temps de thermalisation de 1 min pour que l'échantillon puisse monter en température avant l'essai, on considère qu'au lancement de l'essai, l'échantillon est à température choisie et les essais s'arrêtent tous au même niveau de déformation. Certaines courbes sont tronquées pour permettre une visualisation globale des autres courbes et les pointillés signifient le prolongement de la courbe, les essais à vitesse de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  se poursuivent par exemple jusqu'à 160 min.

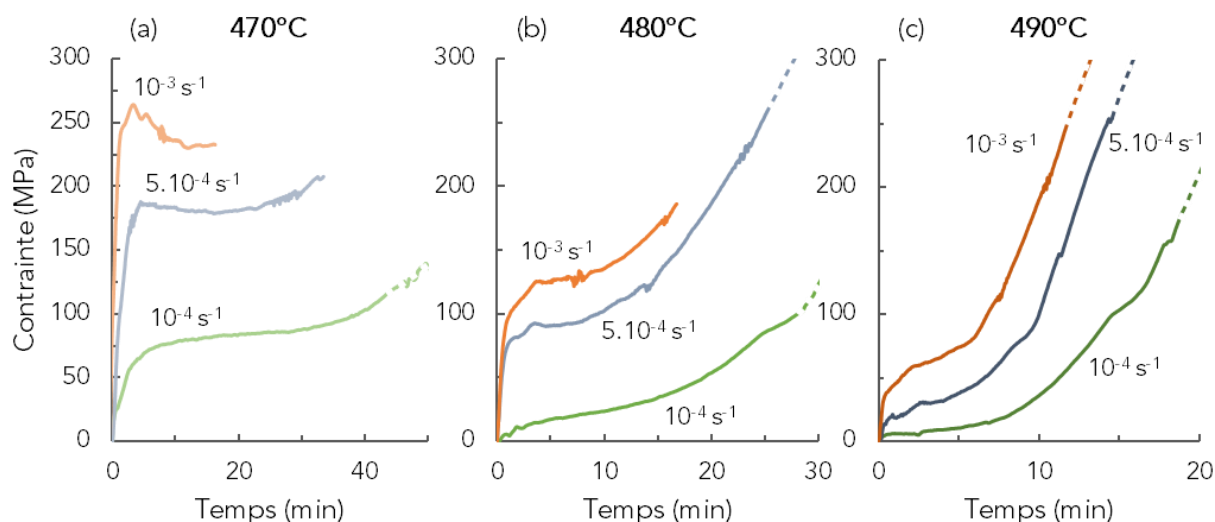


Figure 4. 7 : Courbes contrainte/temps pour les essais iso-vitesse de déformation à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $470^\circ\text{C}$  (a),  $480^\circ\text{C}$  (b) et  $490^\circ\text{C}$  (c)

Les courbes peuvent être décomposées en trois étapes : augmentation linéaire de la contrainte constituant un régime transitoire de déformation, plateau de contrainte et augmentation plus importante de la contrainte. La notion de plateau peut d'ores et déjà être discutée car il est remarqué que la valeur en contrainte n'est pas constante lors de cette étape : elle évolue en suivant une pente plus ou moins marquée en fonction de la température. Une étape observée à  $470^\circ\text{C}$  pour les courbes orange et bleue avec la présence d'un overshoot peut également être ajoutée.

Pour des vitesses de déformation faibles, le matériau dispose de plus de temps pour se réarranger afin de faciliter la déformation, ce qui induit une contrainte plateau relativement basse et explique la différence de niveaux de contrainte pour les trois vitesses considérées à une température donnée. À  $470^\circ\text{C}$  par exemple, des contraintes de 80 MPa, 180 MPa et 230 MPa sont relevées pour respectivement  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et pour une même vitesse considérée, les niveaux de contrainte sont également liés aux températures. Comme évoqué précédemment, une température plus élevée induit une viscosité plus faible, donc un niveau de contrainte abaissé.

Bien que l'on considère que tous les échantillons possèdent un plateau de contrainte lors de la déformation plastique, le niveau de contrainte n'est pas constant mais en légère augmentation au cours du temps comme évoqué plus haut. D'après le Chapitre 3, la nanocristallisation du ZrCoAl est à prévoir au-delà de  $T_g$  avec des temps d'incubation de l'ordre de quelques minutes. Il est envisageable que la germination de nanocristaux dans la matrice amorphe fasse augmenter progressivement la contrainte au cours du temps, comme il est constaté pour des matériaux pour lesquels une évolution structurale a lieu lors de la déformation (Wang et al., 2002). Cette hypothèse est mise en avant par le fait que la pente de la contrainte lors de la déformation plastique est plus importante à  $490^\circ\text{C}$  qu'à  $470^\circ\text{C}$  et justifiée par le fait que la cinétique des transformations structurales est très influencée par la température.

Pour le thermoformage de verres métalliques, ce temps critique avant cristallisation est relevé pour limiter le temps d'essai et garantir un échantillon complètement amorphe en fin de mise

en forme. Il est alors considéré un temps disponible pour réaliser l'essai, dépendant de la température choisie et mesuré à partir des cinétiques de cristallisation ou du temps avant rupture de pente lors des essais de compression. Dans notre cas, la notion de temps disponible est complexe car si l'on considère le temps avant que l'échantillon ne nanocristallise, quelques minutes sont disponibles voire moins si la température est trop élevée, ce qui n'est pas suffisant pour permettre de thermoformer l'alliage. Si l'on considère que le temps disponible est lié au temps avant impact sur les propriétés d'écoulement, la même problématique est mise en avant puisque le plateau de déformation plastique n'est jamais réellement atteint, donc l'écoulement est à tout instant impacté par la transformation structurale de nanocristallisation, en particulier à haute température. Enfin, le temps disponible peut être associé au temps avant rupture de pente, même s'il est difficile de lire le temps entre les deux régimes de déformation puisque la transition n'est pas nette, en particulier pour une vitesse de déformation de l'ordre de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La fin du plateau de contrainte est marquée par une zone de rupture de pente amenant à une augmentation importante de la contrainte. Nous définissons un temps relevé au moment de la rupture de pente correspondant à la transition entre deux régimes de déformation, notée  $t_r$ , avec  $t_r(480^\circ\text{C}) = 14 \text{ min}$  et  $t_r(490^\circ\text{C}) = 6 \text{ min}$ . À  $470^\circ\text{C}$ , le temps avant changement de régime de déformation semble être influencé par la vitesse de déformation de l'alliage, avec environ 25 min à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et 35 min à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . À  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  l'essai à  $470^\circ\text{C}$  se termine avant l'apparition de ce phénomène, on peut alors seulement considérer un temps avant rupture de pente de la contrainte supérieur à 18 min. Cette dépendance de la vitesse de déformation sur le  $t_r$ , plus marquée à  $470^\circ\text{C}$  qu'à plus haute température se comprend par le fait qu'à  $470^\circ\text{C}$ , le comportement de l'alliage est plus éloigné du comportement non-Newtonien qu'à  $480^\circ\text{C}$  et  $490^\circ\text{C}$ . Cette analyse montre que plusieurs degrés de dépendance à la température coexistent au sein du régime non-Newtonien.

Dans la littérature, la rupture de pente est généralement expliquée par l'impact de la cristallisation sur la déformation par un phénomène de durcissement, faisant augmenter drastiquement la contrainte (Li et al., 2018). Dans le cas du ZrCoAl, les évolutions structurales par traitement thermique isotherme dans la zone de liquide surfondu génèrent également un durcissement, nous pouvons donc considérer que la rupture de pente est associée à l'impact d'une certaine quantité de nanocristaux sur l'écoulement. Par analyse des cinétiques de première transformation dressées en Chapitre 3, les temps relevés au moment du changement de régime de déformation peuvent être associés à un certain taux de première transformation. À  $t_r$  pour  $480^\circ\text{C}$  et  $490^\circ\text{C}$  le taux de première transformation est de respectivement 15 % et 20 %. Le fait que le changement de régime de déformation ne soit pas associé au même taux de première transformation peut se justifier par plusieurs aspects. Dans un premier temps, comme expliqué dans les chapitres précédents, un même taux de première transformation à  $480^\circ\text{C}$  et à  $490^\circ\text{C}$  ne signifie pas que le matériau soit dans le même état structural, mais seulement qu'après le temps passé à un isotherme, il reste la même quantité de matière pouvant se transformer en suivant la transformation associée au premier pic de DSC. Ensuite, la deuxième explication est directement liée au tracé des taux de transformation en fonction du temps et pour des faibles valeurs de temps, la pente très importante en particulier à  $490^\circ\text{C}$ , fait naître des incertitudes sur les valeurs relevées. De plus, les temps à rupture de pente ne sont pas nettement marqués et il existe une fluctuation sur

la lecture de cette valeur. Ainsi, 15 % ou 20 % de taux de transformation correspondraient à la quantité de nanocristaux critique faisant apparaître un nouveau comportement mécanique du matériau, soit une fraction volumique nanocristallisée d'environ 11 % ( $\pm 4$  %).

Le Tableau 4. 2 récapitule les valeurs relevées pour les temps à changement de régime de déformation et le taux de transformation associé.

Tableau 4. 2 : Résumé des temps  $t_r$  et taux de première transformation associés suite aux essais de compression à 470°C, 480°C et 490°C

Température (°C)	Temps à changement de régime de déformation $t_r$ (min)	Taux de première transformation associé (%)
470	Influencé par la vitesse de déformation	Étude cinétique non réalisée à cette température
480	14	15
490	6	20

Afin de prendre en compte la vitesse de déformation dans la visualisation des résultats, la Figure 4. 8 présente les tracés des  $t_r$  pour les neuf essais réalisés.

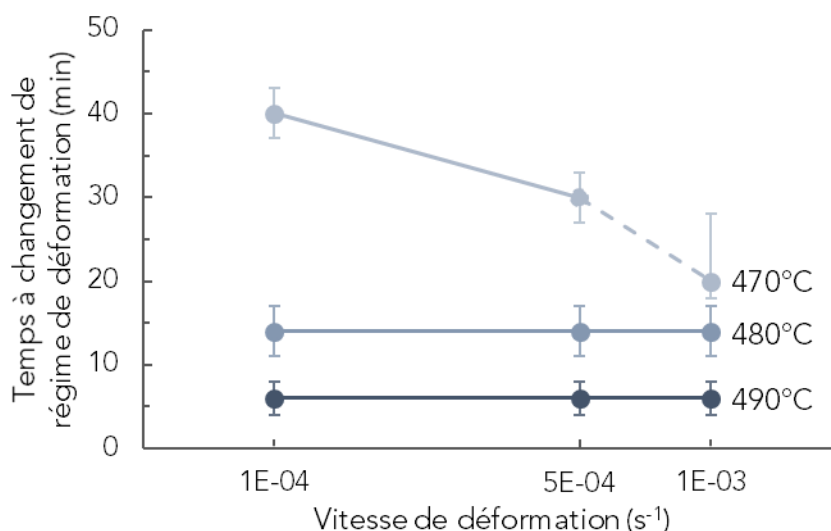


Figure 4. 8 : Estimation des temps à changement de régime de déformation  $t_r$  en fonction de la vitesse de déformation pour des essais de compressions à 470°C, 480°C et 490°C

Pour l'essai à 470°C et  $10^{-4} s^{-1}$ , le changement de régime de déformation n'est pas constaté lors de l'essai. Ce dernier durant 18 min, le  $t_r$  est noté à 20 min et en prenant en compte les incertitudes, nous pouvons estimer ce temps entre 18 min et 28 min. Les valeurs de  $t_r$  à une vitesse de déformation donnée sont bien décroissantes avec la température, l'influence de la température sur la cinétique de nanocristallisation est une nouvelle fois mise en avant.

## 4.II-2- Contrainte seuil

Les essais présentés en Figure 4. 7 peuvent aussi être tracés en fonction des températures pour une vitesse de déformation fixée, comme le montre la Figure 4. 9.

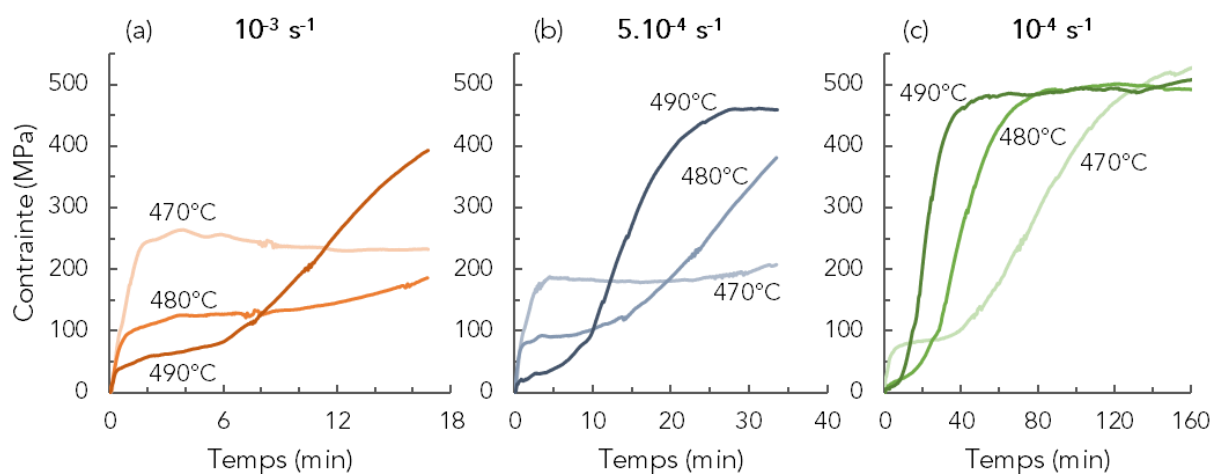


Figure 4. 9 : Courbes contrainte/temps pour les essais iso-vitesse de déformation à 470°C, 480°C et 490°C pour  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (a),  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (b) et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (c)

Cette représentation permet de mettre en avant l'influence de la température sur la déformation, en particulier le niveau de contrainte atteint sur le premier plateau, avant le changement de régime de déformation. Plus la température est élevée, plus il est facile de le déformer car la mobilité atomique est grande, donc sa viscosité faible, ce qui permet d'atteindre des plateaux de contrainte de plus faible valeur, 60 MPa, 130 MPa et 230 MPa pour respectivement 490°C, 480°C et 470°C à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Par cette représentation, un second plateau de contrainte bien plus élevé à la fin de la compression est visible dans les essais à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , ainsi qu'à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour 490°C. Ce plateau peut être interprété selon deux hypothèses. La première en considérant que pour la température et la vitesse considérées, la nanocrisallisation possible dans le matériau à la température d'essai est terminée, conduisant alors à un pallier de contrainte. Une autre hypothèse consiste à reprendre les discussions sur l'évolution de la température de transition vitreuse évoquées en Chapitre 3. Il serait attendu que les températures et vitesses aient une influence sur les niveaux des seconds plateaux de contrainte, comme il l'est observé pour les plateaux avant rupture de pente. On remarque cependant la faible dépendance de la température sur la valeur de la contrainte seuil du second plateau pour les essais à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour 490°C, où les courbes atteignent toutes une valeur proche de 500 MPa, bien que la vitesse de déformation et température testées soit différentes. Au-delà de 80 % de taux de première transformation, la température de transition vitreuse évolue de façon importante vers de plus hautes températures. La température d'un essai de compression est constante, mais la  $T_g$  ne l'est pas et au bout d'un certain temps et donc d'une certaine quantité de nanocristaux, il est envisageable que  $T_g$  dépasse la température de l'essai, le matériau finit par atteindre un second plateau de contrainte, en l'occurrence à environ 500 MPa.

Pour vérifier cette hypothèse, les essais mécaniques sont mis en regard des taux de première transformation, en traçant sur un même graphique en Figure 4. 10, la contrainte et le taux de

première transformation en fonction du temps pour 480°C et 490°C. Les essais mécaniques correspondent aux essais effectués à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  afin d'avoir des temps d'essai suffisamment longs pour atteindre le second plateau de contrainte.

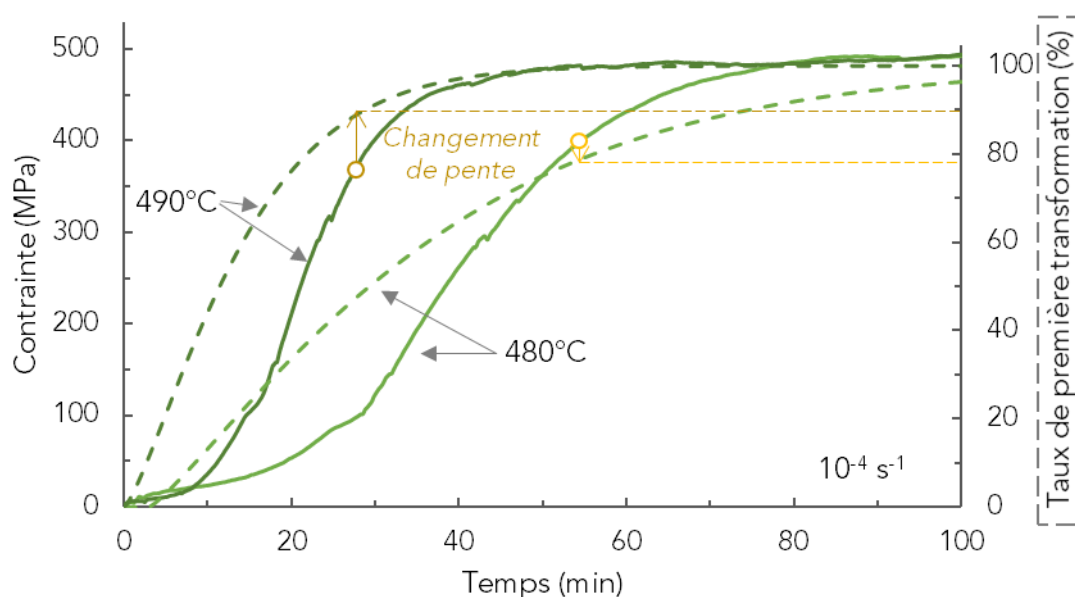


Figure 4. 10 : Contrainte de compression à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et taux de première transformation en fonction du temps à 480°C et 490°C

Les études structurales permettant de tracer les taux de transformation n'étant pas effectuées à 470°C contrairement aux essais mécaniques, seuls les essais pour 480°C et 490°C sont présentés. On s'intéresse ici au second plateau de contrainte et l'on repère par des points le début du changement de pente de la contrainte pour 480°C et 490°C. Les deux lignes horizontales pointillées indiquent le pourcentage de première transformation correspondant à ce changement de pente. Il est relevé environ 79 % et 85 % pour respectivement 480°C et 490°C. Comme mis en avant dans le chapitre précédent, ces taux correspondent au moment où la  $T_g$  du matériau augmente, ce qui confirme l'hypothèse que la température de l'essai relative à  $T_g$  est modifiée et explique pourquoi la température de l'essai a peu d'influence sur ce second plateau de contrainte puisque l'on déforme le matériau à une température inférieure à sa « nouvelle »  $T_g$ .

Il est donc possible de considérer deux événements concomitants conduisant à un ralentissement de l'augmentation de la contrainte jusqu'à atteindre le second plateau : l'augmentation de la  $T_g$  de l'amorphe résiduel en parallèle à un ralentissement de la cinétique de formation des nanocristaux.

Par la même méthode de détermination du taux de première transformation qu'expliquée en Chapitre 3, les échantillons en fin d'essai de compression sont analysés pour déterminer la fraction transformée et vérifier qu'il est bien possible de comparer la courbe de cinétique de première transformation obtenue en statique avec les essais dynamiques. Les résultats mesurés et attendus sont répertoriés dans le Tableau 4. 3.



Tableau 4. 3 : Taux de première transformation mesurés et attendus après essais de compression à 490°C pendant 17 min, 34 min et 160 min

Vitesse de déformation	Temps d'essai	Taux de première transformation attendu	Taux de première transformation mesurés
$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	17 min	78 %	84 %
$5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	34 min	97 %	97 %
$10^{-4} \text{ s}^{-1}$	160 min	100 %	100 %

Les taux de première transformation attendus et ceux mesurés en fin d'essai de compression sont très proches voire identiques. Pour le cas de l'essai à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , les 6 % de différence entre ce qui est attendu pour un traitement pendant 17 min à 490°C et ce qui est obtenu après mesure sur un plot compressé pendant les mêmes temps et température, est peu significatif de l'impact de la mécanique sur la fraction transformée. En effet, en considérant la fluctuation de la température lors d'un essai de compression ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ), contrairement à un traitement en DSC (permettant de calculer les taux de transformation) pour lequel la température est bien plus stable, il apparaît qu'une différence de 6 % est négligeable car pouvant s'inclure dans les incertitudes liées à l'essai et aux mesures. Ainsi, nous pouvons conclure que la déformation du matériau lors de l'essai n'impacte pas de manière significative les cinétiques de transformations structurales et nous pouvons conserver les courbes de taux de première transformation tracées dans le Chapitre 3 pour traduire l'avancée de la nanocristallisation lors d'essais mécaniques. Nous confirmons par ailleurs que la fraction transformée dépasse effectivement les 80 % pour les échantillons ayant atteint le second plateau de contrainte impliquant un décalage de  $T_g$ , ce qui permet de renforcer l'hypothèse présentée plus haut.

Nous cherchons maintenant à confronter les deux types d'essais mécaniques effectués.

#### 4.II-3- Influence de l'historique de déformation

Pour vérifier l'influence de l'historique de déformation dans les propriétés mécaniques du ZrCoAl, nous confrontons les essais à sauts de vitesse aux essais à iso-vitesse de déformation. La Figure 4. 11 présente la superposition d'essais iso-vitesse à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  avec un essai à saut de vitesse, pour deux exemples effectués aux températures 470°C et 480°C.

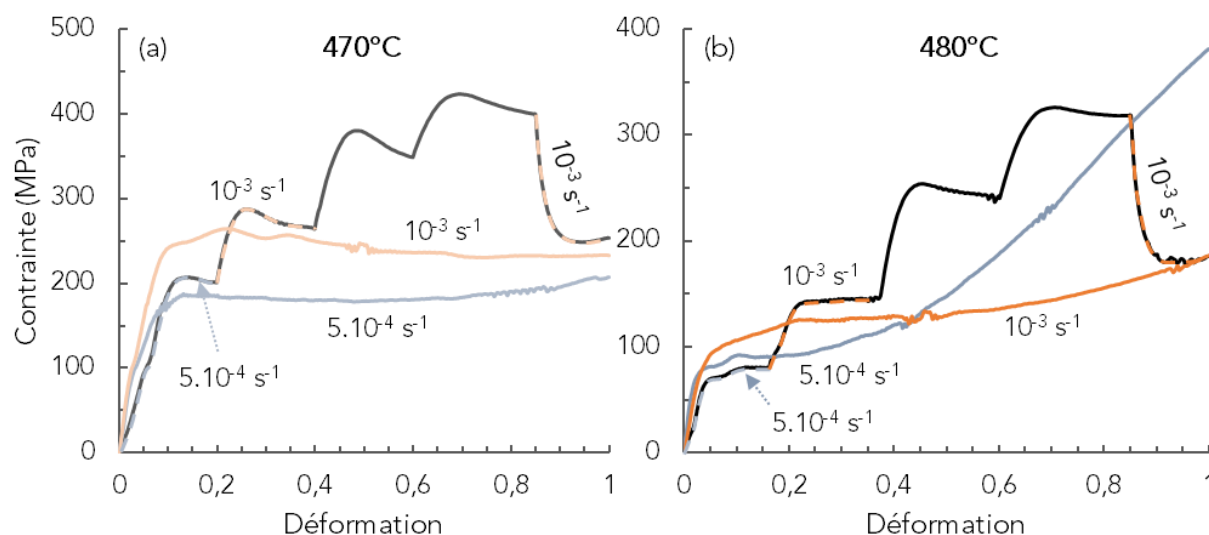


Figure 4. 11 : Superposition de courbes d'essais à sauts de vitesse et iso-vitesse en contrainte/déformation à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , à  $470^{\circ}\text{C}$  (a) et  $480^{\circ}\text{C}$  (b)

Dans ces courbes, le premier saut de vitesse correspond à la vitesse de déformation de la courbe bleue à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , tandis que le second et le dernier saut de vitesse, ainsi que la courbe orange sont effectués à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Il faut donc comparer les niveaux de contraintes d'un saut, associé à la courbe à la vitesse correspondante. Par exemple à  $470^{\circ}\text{C}$ , les niveaux de contrainte des deux premiers sauts ( $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) sont d'environ 200 et 260 MPa, contre respectivement 180 et 250 MPa sur les essais iso-vitesse. En confrontant les différents types de courbes pour des vitesses de déformation et températures identiques, un écart de 30 MPa est repéré au plus. Cette différence peut une nouvelle fois être associée à la variabilité du matériau, ainsi que les légers écarts de hauteurs des plots. En comparant le dernier saut de vitesse effectué à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à la courbe orange, on constate que les niveaux de contrainte sont cohérents entre eux. En d'autres termes, l'historique de déformation ne semble pas influencer sur le niveau de contrainte atteint en fin de déformation. Il est confirmé une nouvelle fois que les transformations ne sont pas suffisamment influencées par la déformation pour le traduire sur l'écoulement.

En ce qui concerne les essais à  $490^{\circ}\text{C}$  pour lesquels la rupture de pente intervient relativement tôt, les essais à saut de vitesses de déformation sont difficilement exploitables. La Figure 4. 12 présente deux essais effectués à  $490^{\circ}\text{C}$  dont les courbes sont tracées en fonction de la vitesse de déformation et en fonction du temps.

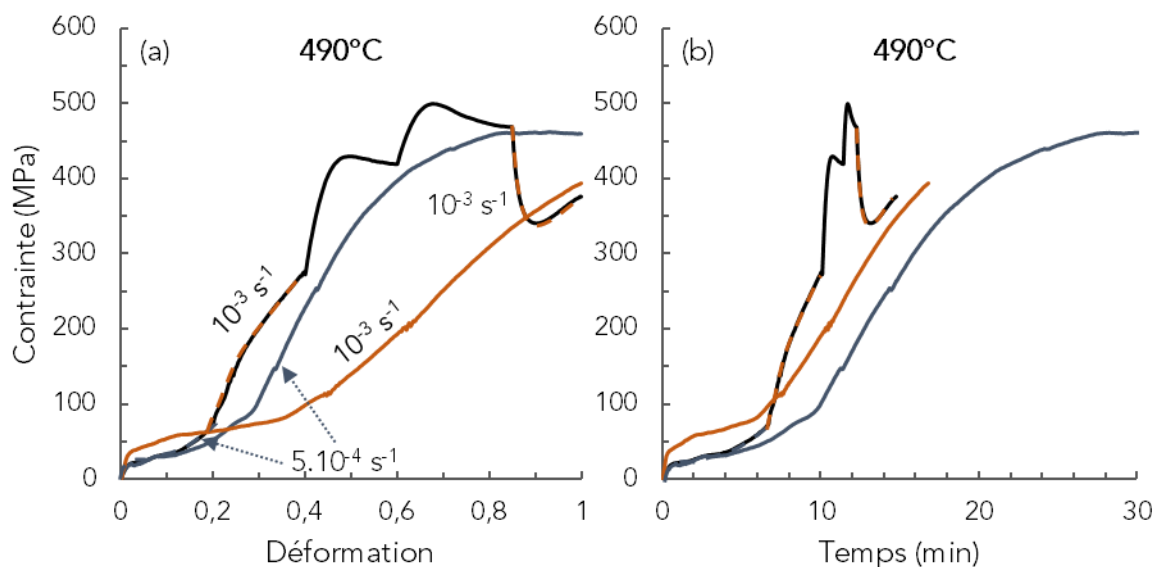


Figure 4. 12 : Superposition de courbes d'essais à sauts de vitesses et iso-vitesses à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , à  $490^\circ\text{C}$ , représentation en fonction de la déformation (a) et du temps (b)

L'allure de la courbe représentant l'essai à saut de vitesses à  $490^\circ\text{C}$  est très différente de ce qui est observé sur les essais à plus basses températures. En effet, la perturbation de l'écoulement due à la nanocristallisation est très marquée à partir du deuxième saut, soit environ 6 min, temps relevé pour la rupture de pente. On peut cependant faire correspondre le niveau de contrainte obtenu à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour les deux types d'essais où l'on relève environ 30 MPa en début de compression. Avec ces essais, nous ne pouvons pas relever des valeurs de contrainte pour des vitesses de déformation trop importante à  $490^\circ\text{C}$ , il faudrait réaliser des essais iso-vitesse directement aux vitesses de déformation importantes, soit à partir de  $2,5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Seules les données entre  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  sur les différents essais peuvent être exploitées. En revanche, même après les transformations structurales, le niveau de contrainte pour le dernier saut de vitesse à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  rejoint celui de l'essai iso-vitesse (courbe orange). L'historique de déformation ne perturbe pas les niveaux de contraintes atteints pour une vitesse de déformation donnée, même lors de la nanocristallisation.

#### 4.II-4- Déformation après traitements thermiques

Nous cherchons à effectuer des traitements thermiques suivis de la déformation du matériau, dans un premier temps avec des traitements à température de l'essai mécanique afin de vérifier l'influence de la déformation sur les transformations. Dans un second temps, un échantillon traité thermiquement après premier pic de transformation en DSC est caractérisé mécaniquement pour étudier l'influence de la structure sur les propriétés en déformation. L'échantillon est ainsi traité à plus haute température que celle de l'essai, il est donc chauffé jusqu'à  $575^\circ\text{C}$ , puis trempé avant d'être posé sur les mors chauffant à  $480^\circ\text{C}$ , contrairement au premier cas où l'échantillon peut être traité thermiquement entre les mors puis compressé sans nécessairement être trempé. Il faut tout d'abord vérifier si la trempe de l'échantillon influence son comportement. Pour ce faire, deux échantillons sont traités thermiquement à  $480^\circ\text{C}$  pendant 15 min sur les mors de la machine de compression, ils ont ainsi la même

vitesse de montée en température, la même vitesse qu'aurait une plaque de verre métallique à thermoformer car également posée sur les mors déjà à température d'essai. Ce n'est pas le cas des traitements effectués en DSC par exemple où la vitesse de chauffe est contrôlée et choisie à 50°C/min. Les deux échantillons sont traités pendant 15 min à 480°C, l'un est directement compressé à la même température à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , tandis que l'autre est trempé, puis posé sur le mors pendant 1 min pour qu'il remonte à température avant d'être compressé à la même vitesse de déformation. Les courbes sont présentées en Figure 4. 13.

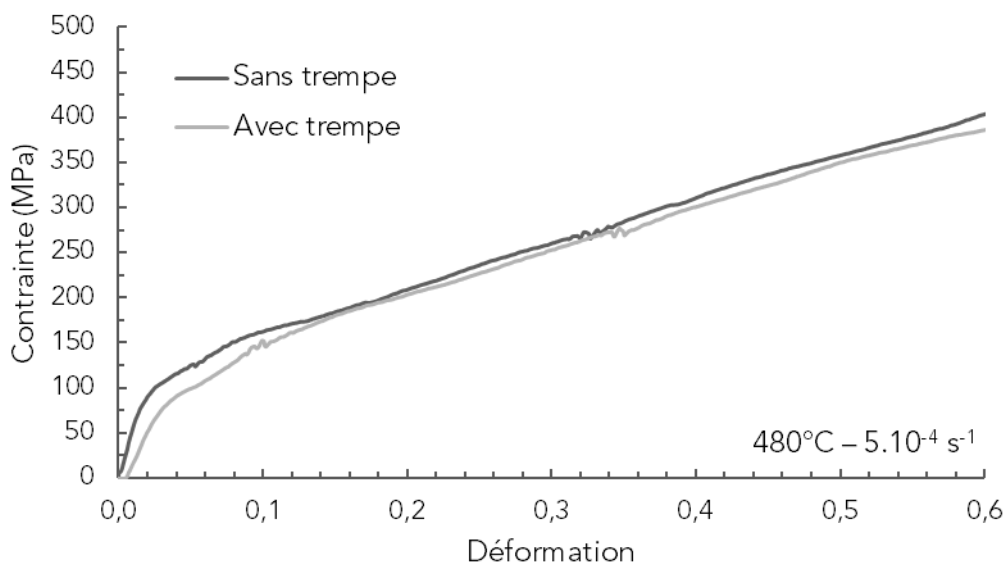


Figure 4. 13 : Comparaison de l'influence de la trempe après traitement thermique à 480°C pendant 15 min sur la compression de deux échantillons à 480°C à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Seule l'allure des courbes est discutée ici sans chercher à interpréter les phénomènes mis en jeu. Pour les faibles niveaux de déformation, une très légère différence est constatée sur le niveau de contrainte avec une valeur à environ 30 MPa plus basse pour l'échantillon trempé. Cet écart est peu significatif et peut provenir d'une différence de planéité des échantillons, qui s'estompe avec la compression. À partir d'une déformation de 0,14, l'allure des deux courbes est similaire. L'écart aux faibles déformations ne peut pas être expliqué par le fait que l'échantillon trempé n'est pas encore à la température de l'essai car si c'était le cas, sa température serait plus basse, donc les niveaux de contrainte atteints devraient être supérieur à ceux de l'échantillon non trempé. Ainsi, il est montré qu'1 min de thermalisation est suffisante sur les plots de compression pour des essais autour de 480°C. Pour un traitement thermique de 15 min à 480°C, la trempe n'influence pas le comportement en déformation du matériau. Ce résultat permet d'extrapoler l'idée que la transformation peut être stoppée et reprise sans perturbation et que revenir à température ambiante puis chauffer ne rajoute pas de façon significative des mécanismes de transformation dans l'échantillon. Par la suite, pour des traitements thermiques à la température de l'essai, les échantillons ne seront pas trempés afin de faciliter l'expérimentation et la thermalisation d'1 min est conservée.

Les compressions d'échantillon traités thermiquement sont étudiés avec la Figure 4. 14 présentant les courbes de compression d'essais à 480°C pour une vitesse de déformation de  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour quatre échantillons compressés après un certain temps : 1 min, 5 min, 15 min

et 40 min. Tous les essais prennent fin lorsque l'échantillon atteint un niveau de déformation de 1.

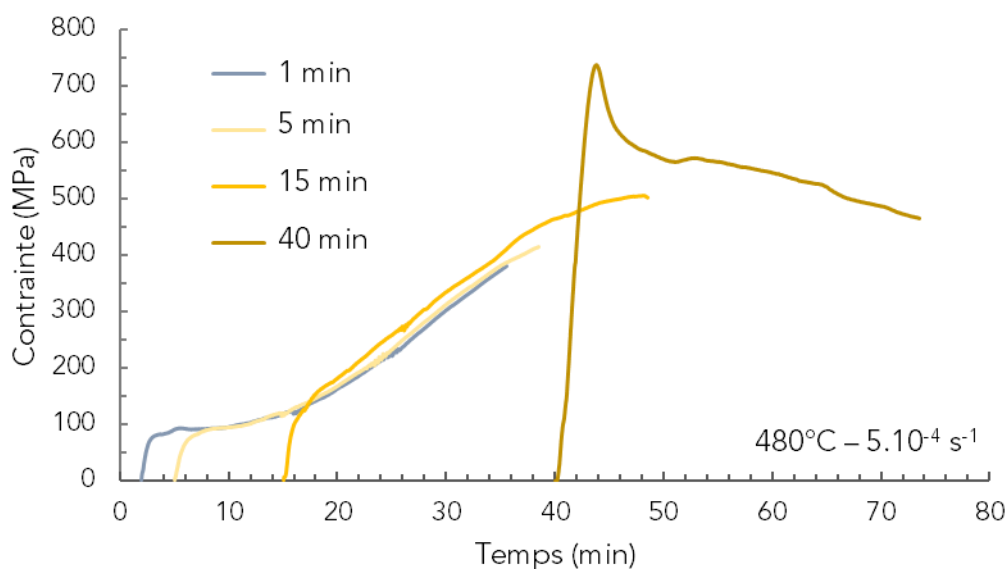


Figure 4. 14 : Courbes contrainte/temps d'échantillons maintenus à 480°C pendant 1 min, 5 min, 15 min et 40 min puis compressés à 480°C à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Les trois courbes à 1, 5 et 15 min se rejoignent sur la même allure sans que des différences significatives ne soient notées. À 30 min par exemple, la courbe correspondant à la compression après 15 min de traitement est plus haute de 20 MPa par rapport aux deux autres, ce faible écart peut une nouvelle fois être justifié par les différences de géométries ainsi que les variabilités structurales des échantillons en sortie d'élaboration. La pente suivie est la même dans les trois cas, ce qui laisse penser que les nanocristaux se formant dans l'échantillon ont le même impact sur l'écoulement. La superposition des courbes notamment au niveau de la rupture de pente conduisant à l'augmentation de la contrainte, montre que la déformation n'impacte peu voire pas les transformations. Dans le cas contraire où la déformation accélérerait la nanocristallisation et sachant que les transformations induisent l'augmentation du niveau de contrainte du matériau, la contrainte de la courbe issue d'une compression après 1 min de traitement thermique pour un temps donné serait plus importante que pour les courbes associées aux essais après traitements pendant 5 min et 15 min à 480°C.

L'échantillon compressé après 40 min à 480°C présente un overshoot atteignant 730 MPa, puis une contrainte décroissante de 600 à 465 MPa et lors de l'essai, des fissures apparaissent sur les bords de l'échantillon. En compression, le matériau emmagasine de l'énergie jusqu'à rupture locale en bord d'échantillon, ce qui crée ponctuellement un abaissement de la contrainte, comme on peut le noter à 50 min et 65 min. La décroissance de la contrainte correspond à un régime transitoire après l'overshoot et l'on considère que le même niveau de contrainte serait atteint en prolongeant tous les essais.

Intéressons-nous maintenant aux cas d'échantillons traités thermiquement au-delà du premier pic exothermique puis compressés à chaud. Comme vu dans le Chapitre 3, par un traitement thermique jusqu'à 575°C, toute la nanocristallisation (à l'origine du premier pic exothermique) possible est réalisée. Une fois traités thermiquement, ces échantillons sont caractérisés

mécaniquement par le même type de compression, à 480°C pour les trois vitesses de déformation étudiées dans cette partie. Les résultats sont comparés aux courbes de compression d'échantillons bruts d'élaboration obtenus dans les mêmes conditions d'essais, soit 480°C à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , les courbes sont présentées en Figure 4. 15.

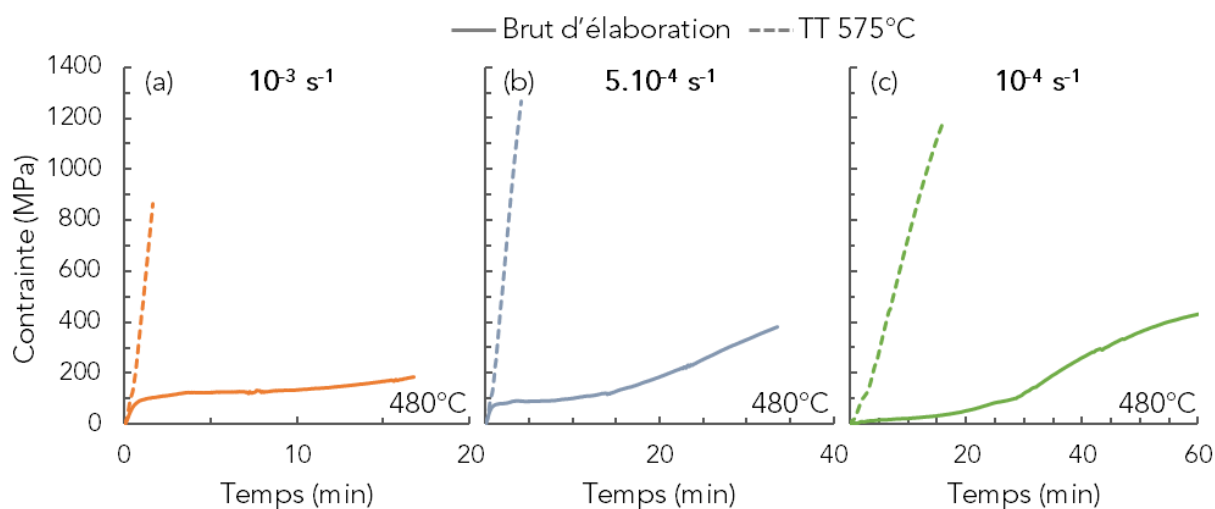


Figure 4. 15 : Courbes contrainte/temps d'essais de compression à 480°C pour  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sur des échantillons bruts d'élaboration et traités thermiquement à 575°C

Pour les trois vitesses de déformation testées lors des essais à 480°C, l'échantillon traité thermiquement jusqu'à 575°C est fragile et rompt par fragmentation, contrairement aux échantillons bruts d'élaboration qui se déforment de manière homogène. La contrainte augmente très fortement pour les échantillons traités thermiquement, au bout de 1 min et 30 s par exemple, l'échantillon compressé à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  atteint 800 MPa avant de rompre, contre 100 MPa pour l'échantillon brut d'élaboration qui continue sa déformation. En comparant chacune des courbes en pointillés, la contrainte à rupture évolue avec respectivement 840 MPa, 1250 MPa et 1180 MPa pour  $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La plus faible valeur de contrainte à rupture est obtenue pour la vitesse de déformation la plus élevée, ce qui s'explique par le fait qu'une déformation rapide laisse moins de temps aux mécanismes de déformation de se mettre en place donc que la rupture est favorisée. Cette hypothèse permet également d'expliquer les différences sur les pentes des courbes, avec une pente plus faible à mesure que la vitesse de déformation diminue. Pour des vitesses de déformation de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , les contraintes à rupture sont très proches et comme il persiste toujours des différences même après traitement thermique, il est possible d'obtenir une valeur légèrement plus faible pour une vitesse plus faible, même si l'inverse est attendu. En répétant les mesures sur davantage d'échantillons, il serait possible d'obtenir une valeur moyenne de contrainte à rupture pour chaque vitesse.

Il est montré précédemment que l'échantillon traité à 575°C est nanocristallisé et possède une  $T_g$  résiduelle différente de l'alliage initial. Un échantillon traité à 575°C possède finalement une  $T_g$  d'environ 496°C, en le déformant à 480°C, on se situe à une température inférieure à  $T_g$ , ce qui pourrait expliquer le comportement fragile. La température de consigne maximale pouvant être atteinte par l'équipement de compression à chaud est de 494°C, soit légèrement sous la température de transition vitreuse de l'échantillon. Un essai est alors

réalisé à cette température à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et comparés aux essais précédents à même vitesse de déformation, les résultats sont présentés en Figure 4. 16.

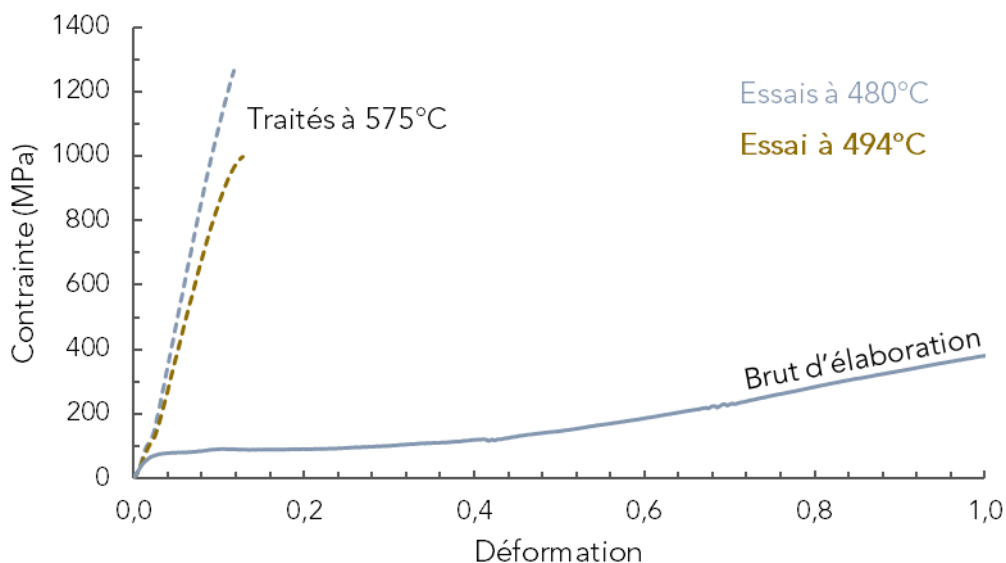


Figure 4. 16 : Courbes contrainte/déformation en compression à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $480^{\circ}\text{C}$  d'un échantillon brut d'élaboration et d'un échantillon traité thermiquement à  $575^{\circ}\text{C}$  et compression à  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $494^{\circ}\text{C}$  d'un échantillon traité à  $575^{\circ}\text{C}$

En augmentant la température de l'essai d'un échantillon traité à  $575^{\circ}\text{C}$ , on se rapproche de sa température de transition vitreuse. L'échantillon dont le comportement est traduit par la courbe marron, entre dans un début de plasticité puis finit par rompre. En augmentant une nouvelle fois la température de l'essai, il est possible que la déformation homogène de l'alliage soit de nouveau accessible, comme c'est le cas pour les échantillons bruts d'élaboration compressés au-delà de  $460^{\circ}\text{C}$ . Ceci est notamment possible car l'échantillon après ces traitements thermiques possède toujours une transition vitreuse dans les signatures DSC, il est donc partiellement amorphe (Chapitre 3 – Figure 3. 27). Par extrapolation de l'essai à  $494^{\circ}\text{C}$ , il est envisagé que la courbe passe par un overshoot avant d'atteindre un plateau à plus faible niveau de contrainte que la valeur relevée à la rupture, soit 990 MPa.

Nous cherchons à présent à comprendre le comportement mécanique du matériau à travers différents modèles analytiques.

## 4.III- Modèles de déformation

Cette section vise dans un premier temps à confronter nos résultats par rapport à deux modèles de déformation : la théorie des volumes libres, employée pour étudier la déformation à chaud des verres métalliques et le modèle de Zener-Hollomon, employé dans l'étude de la déformation à chaud pour d'autres matériaux. Nous cherchons finalement à comprendre l'allure des courbes contrainte/déformation à travers l'équation de Krieger-Dougherty.

### 4.III-1- Théorie des volumes libres

La théorie des volumes libres est utilisée pour décrire le comportement à chaud des verres métalliques et relie la vitesse de déformation à différents paramètres associés au matériau comme la contrainte ou la quantité de volumes libres (Cheng et al., 2021) (Yao et al., 2020) (Bletry et al., 2006). Une énergie d'activation associée à la déformation à chaud  $Q$  peut être calculée en fonction de la viscosité Newtonienne  $\eta_N$  :

$$\eta_N = \eta_0 \exp(Q/k T) \quad (4.1)$$

avec :  $\eta_0$  → Constante (Pa.s)  
 $k$  → Constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23}$  J/K)

Pour déterminer l'énergie d'activation associée à la déformation,  $\ln(\eta_N)$  est tracé en fonction de l'inverse de la température, pour remonter à partir d'une régression linéaire à une valeur de  $Q$ . La méthode est présentée Figure 4. 17.

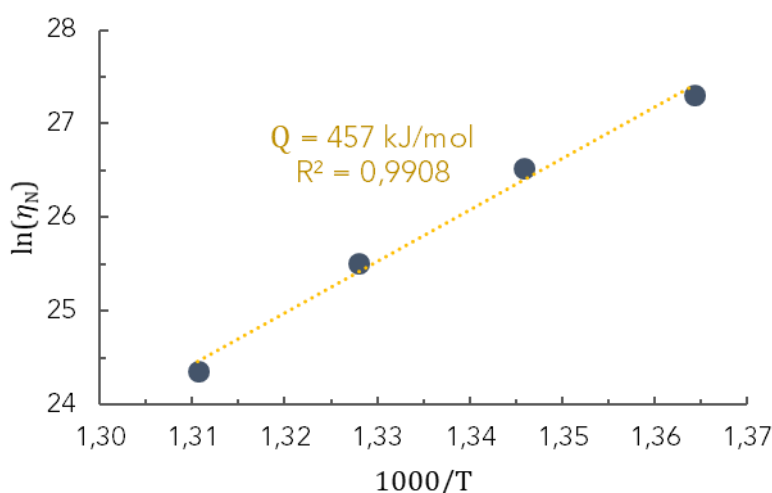


Figure 4. 17 : Relation entre viscosité Newtonienne et température permettant de calculer l'énergie d'activation associé à la déformation à chaud

Le coefficient de corrélation de la régression linéaire est de 0,99, ce qui indique que la relation entre les valeurs de viscosité Newtonienne pour chaque température étudiée correspond bien à ce qui est attendu du comportement à chaud d'un verre métallique. Nous utilisons donc par la suite les valeurs de viscosité Newtonienne proposée en Figure 4. 6, même si aucune mesure expérimentale ne permet de les confirmer, car le domaine Newtonien n'est



pas accessible avec nos essais mécaniques sur le ZrCoAl. La valeur d'énergie d'activation associée à la déformation est de 457 kJ/mol, ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur attendu pour les alliages bases Zr, avec par exemple 357 kJ/mol pour le  $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$  (Dubach et al., 2007).

Les mesures de viscosité en fonction de la vitesse de déformation peuvent être associées au modèle empirique de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), décrivant l'équation d'une courbe maîtresse prédisant la déformation à haute température pour les verres métalliques :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{B}{\eta_N \dot{\epsilon}} \right)^\beta \right] \quad (4.2)$$

avec :  $B \rightarrow$  Constante (Pa)  
 $\beta \rightarrow$  Exposant de Kohlrausch compris entre 0 et 1

La Figure 4. 18 présente la viscosité normalisée par la viscosité Newtonienne en fonction du produit  $\eta_N \dot{\epsilon}$ , pour les quatre températures étudiées, ainsi qu'une courbe maîtresse proposée en suivant l'équation de KWW.

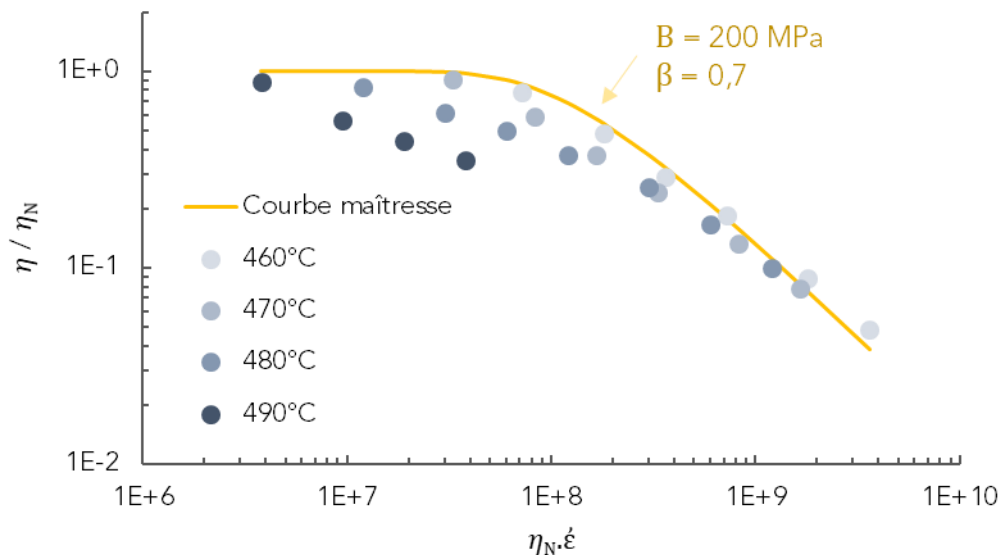


Figure 4. 18 : Viscosité normalisée par la viscosité Newtonienne en fonction du produit  $\eta_N \dot{\epsilon}$  à 460°C, 470°C, 480°C et 490°C et courbe maîtresse proposée déduite de l'équation de KWW de paramètre  $\beta = 0,7$  et  $B = 200$  MPa

Les paramètres de l'équation de KWW pour la courbe maîtresse sont 0,7 pour  $\beta$  et 200 MPa pour B. Ces valeurs sont choisies pour être la meilleure correspondance avec les données expérimentales. Les valeurs reportées pour  $\beta$  dans les verres métalliques sont comprises entre 0,7 et 0,89 (Cheng et al., 2021) (Yao et al., 2016) (Kawamura et al., 2001). Ce paramètre représente le degré de déviation par rapport au régime Newtonien et est relié à la pente de la courbe maîtresse. Plus la valeur est grande, plus la déviation est faible, dans notre cas la valeur est relativement faible. La valeur de B correspond à la position de l'inflexion de la courbe, l'augmentation de B implique un décalage de l'inflexion de la courbe maîtresse vers la droite du graphique, donc les hautes valeurs de vitesses de déformation. En d'autres termes, B correspond à la transition entre un régime Newtonien et non-Newtonien.

Dans notre cas, il est constaté que plusieurs points expérimentaux sont éloignés de la courbe maîtresse proposée, en particulier les données des températures les plus élevées et des vitesses de déformation relativement grandes. On peut corrélérer ces résultats avec l'idée que le matériau est en constante évolution structurale et que ces évolutions impactent les propriétés mécaniques comme on peut le voir par l'augmentation de la contrainte avec la déformation dans les essais de compression (Figure 4. 7). Il est donc difficile de suivre ce modèle de déformation à chaud pour le ZrCoAl puisque l'on ne considère pas le même état structural à chaque instant dans l'échantillon testé. Pour des essais réalisés à  $T_g$ , soit 460°C, les évolutions sont relativement lentes, ce qui explique que l'on puisse utiliser le modèle de déformation à partir de l'équation de KWW. D'après le Chapitre 3, les études de la cinétique de nanocristallisation montrent que le temps d'incubation est très court (quelques minutes) donc le matériau se trouve rapidement dans un état partiellement nanocristallisé, le modèle de déformation ne peut alors plus décrire fidèlement la déformation réelle du matériau.

Une autre explication permettant de comprendre l'écart entre la courbe maîtresse et les points expérimentaux est de considérer que les valeurs des viscosités Newtonienne extrapolée lors de l'étude précédente (4.I-2-) sont sous-estimées. Les points expérimentaux se situeraient en fait dans la seconde partie de la courbe maîtresse, dans la partie linéaire. Comme il est difficile de déterminer les valeurs de viscosité Newtonienne, nous exprimons la nécessité de trouver un modèle plus complexe permettant de décrire le comportement du ZrCoAl en déformation, en s'affranchissant de la contribution du régime Newtonien.

#### 4.III-2- Modèle de Zener-Hollomon

Le modèle de Zener-Hollomon initialement mis en place pour décrire le comportement à chaud des aciers (Zener & Hollomon, 1944), est plus rarement appliqué aux verres métalliques (Yao et al., 2020) (Gun et al., 2006). Il peut permettre cependant de confronter différents modèles de déformation et surtout de complexifier la description mécanique de l'alliage par une approche en  $\sinh(x)$ . Le paramètre de Zener-Hollomon  $Z$  est défini comme suivant :

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (4.3)$$

avec :  $Q$  → Énergie d'activation de la déformation à chaud (kJ/mol)  
 $A, \alpha, n$  → Constantes liées au matériau

Le produit  $\beta = \alpha \cdot n$  est ensuite utilisé.

Pour définir les constantes, on peut réécrire (4.3) en fonction des différents paramètres (Yao et al., 2020) :

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A \sigma^n \quad (4.4)$$

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A \exp(\beta \sigma) \quad (4.5)$$

Dans ces relations, il n'existe pas de terme de viscosité Newtonienne, ce qui permet de s'affranchir d'une incertitude.

Ainsi,  $n$  est déterminé en traçant  $\ln(\dot{\epsilon})$  en fonction de  $\ln(\sigma)$  pour chaque température et  $\beta$  est déterminé en traçant  $\ln(\dot{\epsilon})$  en fonction de  $\sigma$ . Les différentes courbes associées aux quatre températures étudiées sont présentées en Figure 4. 19.

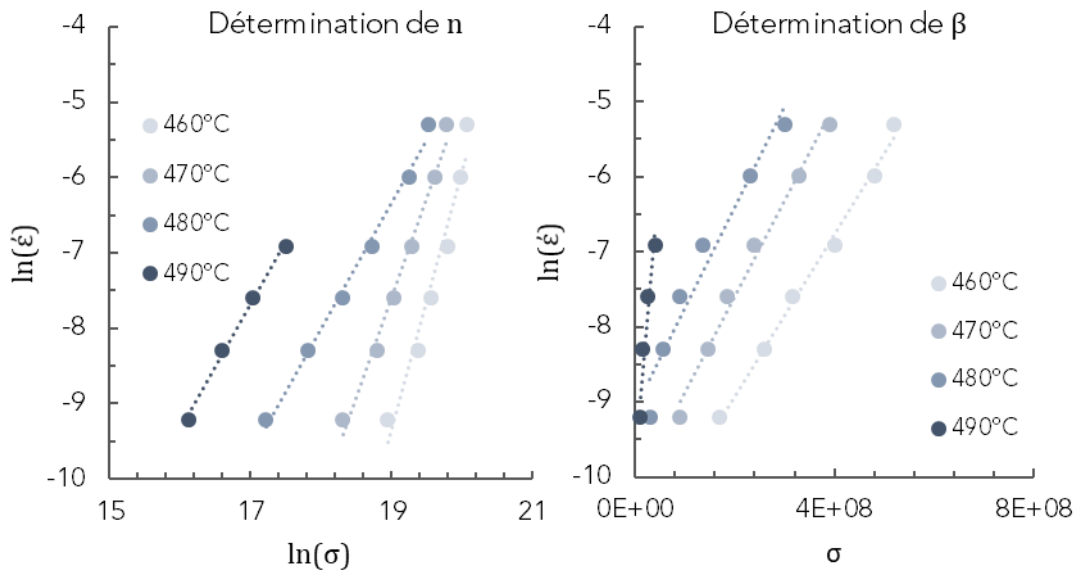


Figure 4. 19 : Détermination des coefficients  $n$  et  $\beta$  à partir des tracés de  $\ln(\dot{\epsilon})$  en fonction respectivement de  $\ln(\sigma)$  et  $\sigma$  pour 460°C, 470°C, 480°C et 490°C

Cette méthode permet de déduire les constantes  $n$  et  $\beta$ , or dans le modèle de Zener-Hollomon, ces valeurs ne sont pas dépendantes de la température. Comme vu précédemment, les évolutions structurales sont de plus en plus marquées sur le comportement du matériau à mesure que la température augmente. La valeur de  $\beta$  déduite des mesures de déformation à 490°C étant éloignée des autres ( $7 \cdot 10^{-8}$  contre  $10^{-8}$  pour les trois autres températures), nous choisissons de ne pas prendre en compte ces données à 490°C, en considérant que le matériau est structuralement trop éloigné à cette température du matériau brut d'élaboration, avec un taux de nanocristaux important. On peut néanmoins se poser la même question pour 480°C car les évolutions structurales sont également marquées sur l'écoulement du matériau. À partir des valeurs de chaque paramètre,  $\alpha = \beta / n$  moyen est défini. En prenant en compte d'une part 460°C, 470°C et 480°C, il est obtenu  $0,0042 \text{ MPa}^{-1}$ , contre  $0,0034 \text{ MPa}^{-1}$  en ne prenant en compte que 460°C et 470°C. Dans la littérature, il est relevé des valeurs entre  $0,001 \text{ MPa}^{-1}$  et  $0,05 \text{ MPa}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{25}\text{Cu}_8\text{Be}_{27}$  (Yao et al., 2020), nos valeurs semblent dans les deux cas correspondre à l'ordre de grandeur attendu.

À partir de l'équation initiale (4. 1), l'énergie d'activation est réécrite par :

$$Q = R n \left[ \frac{\partial \ln(\sinh(\alpha \sigma))}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (4.6)$$

En traçant  $\ln(\sinh(\alpha \sigma))$  en fonction de  $1/T$ , il est possible de remonter à une valeur de  $Q$  pour chaque vitesse de déformation et donc à une valeur moyenne de l'énergie d'activation de la déformation. Une nouvelle fois, les résultats sont étudiés avec et sans prise en compte des données à 480°C pour confronter les résultats. On peut ensuite tracer le logarithme du paramètre  $Z$ , en fonction de  $\ln(\sinh(\alpha \sigma))$ , comme le montre la Figure 4. 20, avec à gauche

les données en considérant les trois températures et à droite pour 460°C et 470°C uniquement.

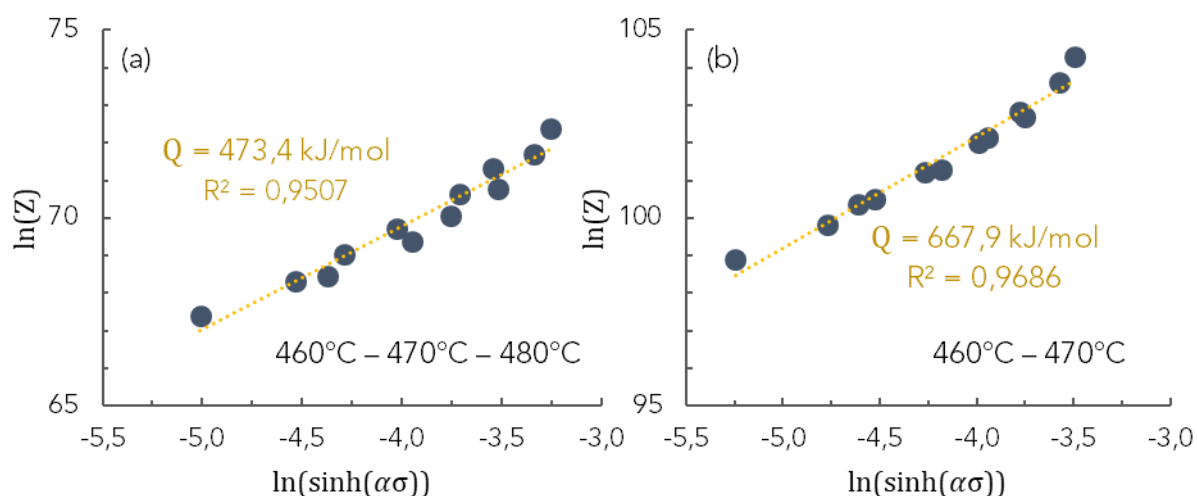


Figure 4. 20 : Tracés des logarithmes du paramètre de Zener-Hollomon Z et de la contrainte  $\sinh(\alpha\sigma)$ , à partir des mesures de déformation du ZrCoAl à 460°C, 470°C et 480°C (a) et 460°C et 470°C (b) et correspondance à l'énergie d'activation de la déformation

En prenant en compte les données jusqu'à 480°C (a), on obtient une valeur d'énergie d'activation de la déformation de 473,4 kJ/mol. Par la méthode employée dans la section précédente, on obtient 457 kJ/mol. Ces deux valeurs peuvent à première vue sembler en adéquation car étant très proches, en revanche la méthode d'obtention est très éloignée. Dans le cas de la théorie des volumes libres, la courbe maîtresse présentée en Figure 4. 18 ne représente finalement qu'une partie des données, en particulier les températures et les vitesses de déformation faibles, là où les évolutions structurales jouent un rôle moins important sur la déformation. De plus, le coefficient de corrélation est plus faible (0,95), ce qui tend à montrer que le modèle de Zener-Hollomon n'est pas idéal pour décrire le comportement à chaud de ZrCoAl, pour les températures jusqu'à 480°C. En ne prenant en compte que les données obtenues après essais mécaniques à 460°C et 470°C, le coefficient de corrélation est plus important (0,97), ce qui illustre que le modèle est plus fiable lorsque les transformations structurales ont un impact limité sur la déformation. Ce résultat est attendu dans le sens où ce modèle décrit des matériaux sans évolution structurale majeure. La valeur de l'énergie d'activation de la déformation est de 667,9 kJ/mol en ne prenant en compte que les températures 460°C et 470°C (b), ce qui est très éloigné de la valeur prédite par la théorie des volumes libres (457 kJ/mol) et bien supérieure aux valeurs citées en 4.III-1-. Peu de cas sont étudiés pour les verres métalliques avec le modèle de Zener-Hollomon, on peut cependant citer les travaux sur le  $Zr_{40}Ti_{25}Cu_8Be_{27}$  avec 343 kJ/mol (Yao et al., 2020) et l'étude en tension du  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  avec 277 kJ/mol (Gun et al., 2006).

Pour résumer, il semble difficile de représenter la déformation à chaud du ZrCoAl par des modèles de déformation, contrairement à de nombreux alliages de verres métalliques. Les transformations structurales s'opérant dans notre alliage induisent des modifications du comportement mécanique ce qui l'éloigne de la déformation de l'amorphe initial brut d'élaboration. Les incertitudes sur les valeurs de viscosité Newtonienne ajoutent également

des incertitudes dans la théorie des volumes libres. Il faudrait adapter les modèles analytiques par ajout de la contribution de la fraction nanocristallisée comme durcissant structural empêchant la mobilité atomique. Seuls les cas où la fraction cristallisée est peu marquée peuvent être représentés par des modèles, ce qui illustre une nouvelle fois que la nanocristallisation éloigne le matériau de son comportement initial. Même si les évolutions structurales ne sont pas décrites avec les modèles analytiques présentés ici, nous essayons par la suite de mettre en place de nouvelles lois prenant en compte la nanocristallisation pour prédire les essais de thermoformage.

#### 4.III-1- Équation de Krieger-Dougherty

Pour étudier l'évolution de la viscosité lors d'un essai mécanique, plutôt que de tracer la contrainte en fonction de la déformation, il est possible de tracer la viscosité en fonction de la déformation, sur un essai iso-vitesse en utilisant la relation (1.7). La viscosité est tracée en échelle logarithmique en fonction du temps en parallèle du taux de première transformation. Les courbes des essais à 480°C aux vitesses de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  sont présentées en en Figure 4. 21.

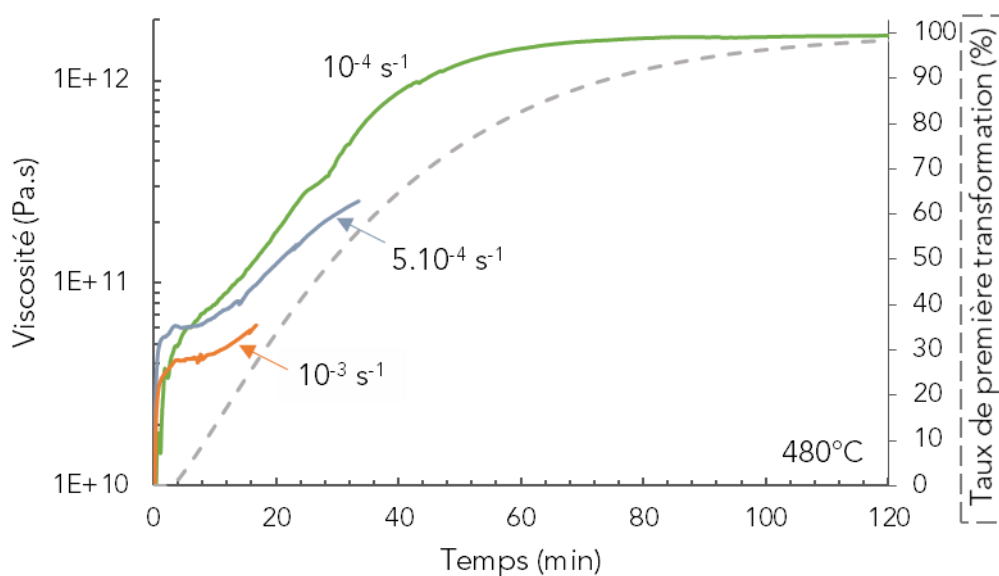


Figure 4. 21 : Coubes viscosité/temps tracées à partir d'essais de compression iso-vitesse à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à 480°C et taux de première transformation en fonction du temps à 480°C

La courbe issue de l'essai mécanique à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  possède une allure similaire à celle du taux de première transformation. Cela confirme une nouvelle fois l'influence de la nanocristallisation sur l'écoulement comme durcissant structural. Nous pouvons alors comparer ces résultats aux études sur les verres métalliques partiellement cristallisés. Un modèle semi-empirique adapté de l'équation Krieger-Dougherty (Krieger & Dougherty, 1959) initialement basée sur l'interaction de sphères rigides dans un fluide non-Newtonien, prévoit un facteur de renforcement du matériau  $R$  avec l'augmentation de la fraction volumique cristallisée selon (Quemada, 1998) (Krieger, 1972) :

$$R = \frac{\eta_N^{f_v}}{\eta_N} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-q} \quad (4.7)$$

avec :  $\eta_N^{f_v}$  → Viscosité Newtonienne du matériau à la fraction volumique cristallisée étudiée (Pa.s)

$\phi$  → Fraction volumique de cristaux

$\phi_m$  → Fraction volumique de sphères empilées aléatoirement

$q$  → Exposant

Les paramètres  $\phi_m$  et  $q$  sont choisis d'après (Gravier, 2006) avec  $\phi_m = 0,64$  (assemblage compact monomodal) et  $q = 2,5 \phi_m$ .

Ce modèle est prévu pour l'études d'alliages dans un régime Newtonien, ce qui est une approximation dans notre cas. Nous cherchons à comparer le facteur de renforcement théorique prévu par cette loi, par rapport au facteur de renforcement obtenu expérimentalement. Le facteur de renforcement théorique est calculé par le troisième terme de la relation (4.7), tandis que le facteur de renforcement expérimental est calculé par les valeurs de viscosités calculée pendant les essais de compression, soit le second terme de la relation. Nous utilisons les mesures à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  présentant les temps d'essais les plus longs, donc la fraction nanocristallisée finale la plus importante et pour les températures  $480^\circ\text{C}$  et  $490^\circ\text{C}$ . Ces mesures expérimentales sont calculées en faisant le rapport de la viscosité à chaque instant, donc à chaque fraction nanocristallisée, sur la valeur de viscosité en début d'essai soit environ 2 min d'essai pour s'affranchir du régime transitoire de déformation.

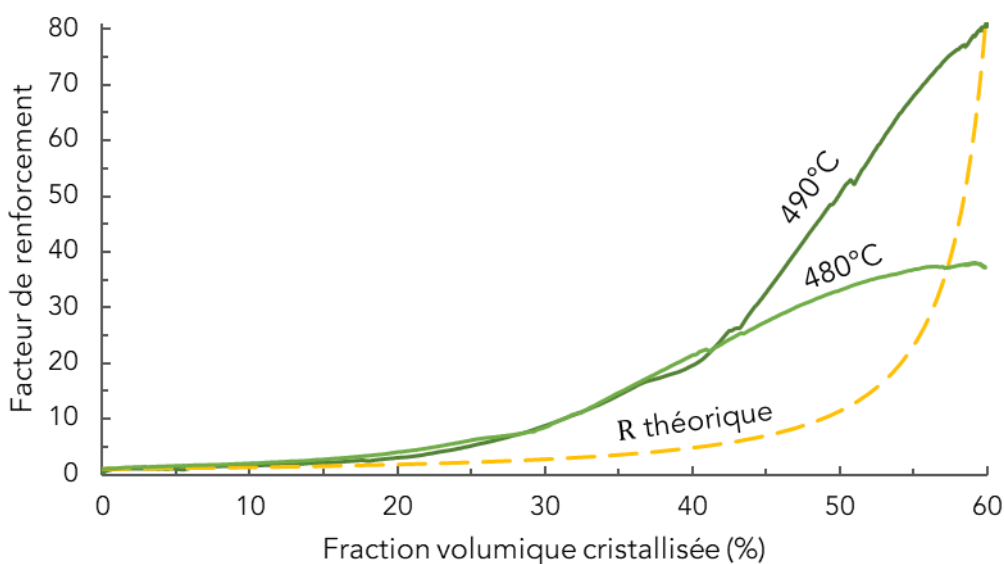


Figure 4. 22 : Facteur de renforcement tracé en fonction de la fraction nanocristallisée, calculé pour les essais de compression à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $480^\circ\text{C}$  et  $490^\circ\text{C}$  et calculé théoriquement par l'équation de Krieger-Dougherty

L'étude théorique prévoit un renforcement marqué à partir de 45 % de fraction cristallisée. En pratique, le renforcement est observé dès 20 %, ce qui correspond au changement de régime de déformation marqué par une rupture de pente, correspondant au  $t_r$  établi

précédemment. À partir de 45 %, le renforcement est de plus en plus marqué pour l'essai à 490°C, la température a donc un rôle dans le renforcement du matériau, ce qui est également constaté chez (Gravier, 2006).

Plusieurs explications peuvent être fournies pour comprendre l'allure du facteur de renforcement et les différences entre la théorie et les expériences. Premièrement, le volume impacté par la présence de nanocristaux peut être plus grand que la taille des cristallites. En effet, la zone entourant chaque cristallite, ou l'interface entre cristal/amorphe peut perturber localement l'écoulement, c'est ce qui est appelé un effet d'interface. Deuxièmement, pendant la déformation du ZrCoAl, des nanocristaux de diamètre 3 nm se forment et occupent jusqu'à 60 % du volume du matériau en fin d'essai mécanique. Ces nanocristaux viennent alors amplifier les phénomènes de renforcement selon différents mécanismes comme la diminution des canaux d'écoulement représentant les distances inter-cristaux où se concentre la déformation. Il est montré dans le cas de l'étude sur le Vitreloy 1 (Gravier, 2006), qu'à partir de 40 % de fraction volumique cristallisée, la taille des canaux d'écoulement est de l'ordre du diamètre des cristallites, ce qui laisse peu d'amplitude à la déformation plastique, gênée par les nanocristaux. Enfin, la modification chimique de la matrice amorphe due à la formation de nanocristaux de composition différente est également à prévoir, ce qui a notamment pour effet une modification de la température de transition vitreuse. Une augmentation de plus de 30°C est constatée entre la  $T_g$  de l'alliage brut d'élaboration, et celle de l'amorphe résiduel après nanocristallisation, ce qui montre la modification chimique de la matrice amorphe. Les trois effets évoqués sont schématisés dans la Figure 4. 23.

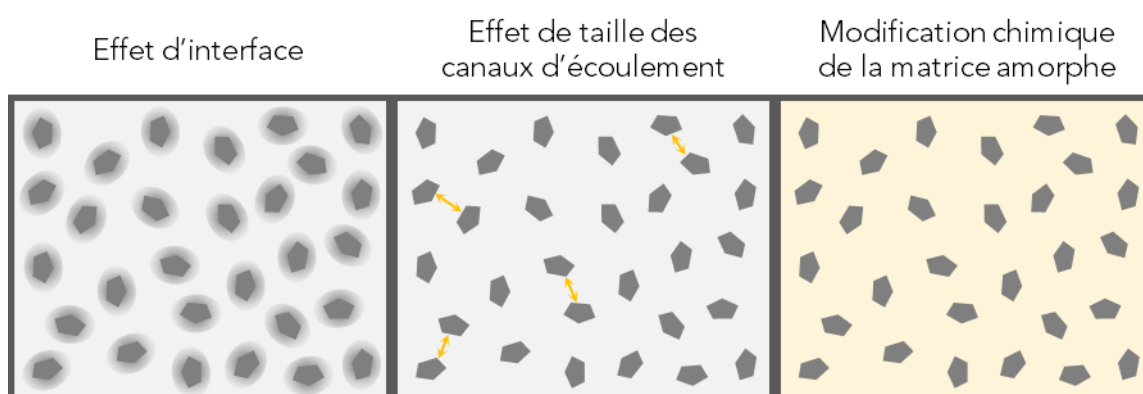


Figure 4. 23 : Schématisation des trois effets pouvant provoquer un renforcement mécanique du matériau par la présence de nanocristaux : effet d'interface, effet de taille des canaux d'écoulement et modification chimique de la matrice amorphe

Le renforcement est alors d'autant plus marqué que la taille des cristaux est faible. Dans le cas de cristallites de 3 nm, le diamètre de la zone pouvant être impactée mécaniquement est alors considéré à 4 nm ce qui revient à une zone dont le volume est doublé par rapport à la taille uniquement du cristallite. Cet effet d'interface est alors moins marqué dans le cas de cristaux de plusieurs dizaines de nm. Pour 40 % de fraction cristallisée, la taille des canaux d'écoulement correspond à la taille des cristaux. Pour que la taille de ces canaux mesure quelques nm, seul 40 % de fraction volumique cristallisée suffit avec de la création de nanocristaux dans le ZrCoAl. Dans le cas d'un alliage formant des cristaux de plusieurs dizaines de nm, la fraction volumique cristallisée doit alors être nettement plus grande pour atteindre des canaux d'écoulement de quelques nm, provoquant alors un renforcement

important plus tardif. Autrement dit, à même fraction volumique, la taille des canaux d'écoulement dépend de la taille des cristaux.

Il est probable que dans la réalité, ces effets puissent s'additionner entre eux créant un renforcement multifactoriel. Enfin, le modèle décrit par l'équation de Krieger-Dougherty est prévu pour des matériaux dans un régime de déformation Newtonienne, ce qui n'est pas le cas du ZrCoAl ce qui donne une justification supplémentaire quant aux écarts sur les facteurs de renforcement théoriques et expérimentaux.

L'allure expérimentale des courbes issues d'essais de compression iso-vitesse de déformation peut donc être expliquée par le renforcement provoqué par la formation de nanocristaux de taille très réduite, où l'écoulement devient de plus en plus difficile par manque de mobilité atomique entre les cristallites, avec une modification chimique de la matrice résiduelle.



## Conclusion

---

L'étude de la compression du ZrCoAl permet de préparer le thermoformage en anticipant son comportement mécanique et les paramètres du procédé à sélectionner. Ces études mécaniques sont à coupler à l'étude structurale dressée dans le Chapitre 3 afin de comprendre l'origine des phénomènes observés.

Les mesures de viscosité mettent en avant un **comportement non-Newtonien** de l'alliage pour toutes les gammes de températures et de vitesses de déformation testées. Nous savons par les études structurales que lors d'un traitement thermique entre  $T_g$  et  $T_{x1}$  comme c'est le cas lors des essais de compression ainsi que lors du thermoformage, la nanocristallisation partielle du verre est inévitable. L'étude de son impact sur les propriétés mécaniques montre que les **nanocristaux ont un effet durcissant sur l'écoulement à chaud** du verre, ce qui a pour conséquence une **augmentation de la contrainte** d'écoulement. En revanche, la déformation n'induit pas de modification de la quantité de nanocristaux formés. Ainsi, pour connaître le taux de première transformation dans un échantillon en fin d'un essai mécanique, **seule la connaissance du temps et de la température d'essai suffit** à conclure à un taux de première transformation.

Au-delà d'environ 20 % de taux de première transformation, la contrainte d'écoulement augmente de façon bien plus importante induisant une rupture de pente dans les courbes contrainte/déformation. Nous associons cette rupture de pente à un temps  $t_r$  en fonction de la température d'essai et nous choisissons pour le thermoformage des **températures pour lesquelles ce temps n'est pas dépendant de la vitesse de déformation**, afin de faciliter la prédiction du thermoformage. Nous considérons donc pour le thermoformage des températures d'essais de **480°C et 490°C**.

Par l'étude des modèles analytiques de déformation, nous montrons la **difficulté de décrire le comportement à chaud du ZrCoAl à partir de modèles existants**. La confrontation de la théorie des volumes libres au modèle de Zener-Hollomon met en avant **l'impact de l'évolution structurale sur la prédiction** de la déformation, et le besoin de **s'affranchir de la connaissance des viscosités Newtoniennes**. Nous pouvons nous rapprocher d'un comportement prédit uniquement en considérant les cas où l'évolution structurale est lente et peu marquée, c'est-à-dire quand la quantité de nanocristaux reste relativement faible, donc pour des températures proches de  $T_g$ , jusqu'à 470°C. Il est cependant possible d'interpréter le phénomène de **durcissement structural** observé lors des essais mécaniques et de donner des **pistes de compréhension** à travers le rôle des nanocristaux de 3 nm grâce à l'équation de Krieger-Dougherty.

Pour le chapitre suivant portant sur le thermoformage de l'alliage, nous prenons en compte les études réalisées ici sur la déformation à chaud dans le choix des paramètres procédés et nous approfondissons l'utilisation de modèles analytiques de déformation pour anticiper les essais de thermoformage.





# CHAPITRE 5 : Thermoformage du ZrCoAl

---

Le thermoformage du ZrCoAl est effectué en s'appuyant sur l'étude de son évolution structurale (Chapitre 3) et de son comportement en déformation (Chapitre 4), permettant de définir des fenêtres de temps et de températures d'essai. Dans ce chapitre, la préparation des essais est expliquée dans un premier temps avant la mise en place des essais de thermoformage sous vide et sous air et les caractérisations topologiques, chimiques et structurales des pièces. Les mesures des longueurs d'infiltration permettent ensuite de remonter aux paramètres matériau comme la viscosité moyenne au cours d'un essai. Par une étude paramétrique basée sur ces résultats, il est ensuite possible d'extrapoler l'étude à une gamme de paramètres plus larges non testés expérimentalement dans ce travail. Finalement, les conditions idéales du thermoformage sur le ZrCoAl sont discutées et nous proposons un modèle prédictif pour anticiper de futurs essais.

## 5.1- Mise en place des essais

De nombreux paramètres sont à définir pour préparer les essais de thermoformage :

- La dimension des plaques de ZrCoAl à thermoformer ;
- La forme des motifs des moules, ainsi que leurs dimensions ;
- La pression à appliquer sur le verre métallique pour le déformer ;
- La température, également associée à des niveaux de viscosités ;
- Le temps d'essai, à délimiter en fonction des évolutions structurales et de leur impact sur les propriétés mécaniques.

Nous mettons également en avant quelques difficultés liées aux essais expérimentaux qu'il faut prendre en compte pour la mise en place du procédé.

### 5.1-1- Domaine de valeurs des paramètres d'essai

L'objectif de cette section est de définir la gamme de travail des différents paramètres intervenant lors du procédé de thermoformage. Pendant un essai, une plaque de verre métallique est comprimée contre un moule, le tout à température constante, à une pression fixée et pendant un temps choisi.

Pour faire le lien entre les différents paramètres, l'équation de Hagen-Poiseuille, vue dans le Chapitre 1, est régulièrement appliquée aux verres métalliques. Pour l'infiltration de cavités cylindriques (Schroers, 2010), la pression  $P$  à appliquer en fonction des paramètres, dans le cas d'un essai à haute température avec une déformation homogène est définie par :

$$P = 32 \nu \eta \frac{L}{d^2} \quad (1.7)$$

Afin de comparer cette relation à nos résultats expérimentaux, nous devons effectuer le thermoformage de l'alliage sur un moule aux cavités cylindriques. Pour ce faire, trois dimensions de motifs cylindriques sur moules en Si sont étudiées pour faire varier le paramètre  $d$  entre différents essais : 100  $\mu\text{m}$ , 140  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . La surface d'un moule est de 10 mm par 8 mm, soit 80 mm<sup>2</sup>, sur une épaisseur de 1 mm. La distance entre le centre de deux motifs est de 300  $\mu\text{m}$  pour tous les diamètres étudiés et la profondeur des cavités est de 360  $\mu\text{m}$ . Des essais préliminaires sont également réalisés sur des motifs variables comme des roues ou des spirales. Ces moules sont prévus initialement pour la fabrication de micro pièces par injection et non pour la texturation de surface. La plaque à thermoformer est découpée à une taille réduite par rapport à la taille du moule afin que l'intégralité de la surface de la plaque de verre métallique soit au contact du moule. La Figure 5. 1 montre un exemple d'une plaque de verre métallique découpée et polie pour le thermoformage et un moule Si présentant des cavités cylindriques de 140  $\mu\text{m}$  de diamètre.

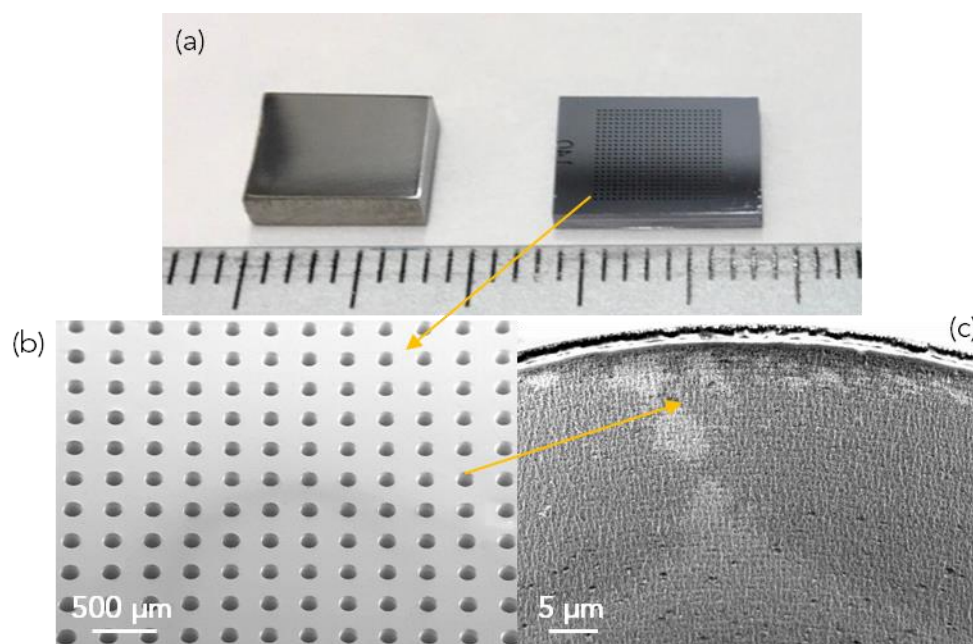


Figure 5. 1 : Photographie d'une plaque de verre métallique ZrCoAl à thermoformer (a) sur le moule en Si comportant des cavités cylindriques de 140 µm de diamètre et images en MEB des cavités du moules à deux grossissements (b) et (c)

L'image (c) met en avant la rugosité interne des cavités, présentée dans le Chapitre 1. Les motifs contenus sur le Si étant obtenus par gravure, cela induit ce qui peut s'apparenter à des lignes parallèles à la surface. Ces rugosités sont plus marquées en haut des cavités car le produit de gravure appliqué couche par couche est plus longtemps en contact avec cette extrémité.

Plus la pression appliquée lors de l'essai est grande, plus la longueur d'infiltration du verre dans le moule est importante, nous cherchons donc à maximiser la pression à appliquer pour obtenir des motifs marqués. Toutefois, l'équipement utilisé dans notre cas pour les essais de thermoformage est équipé d'une cellule de force de 20 kN ce qui limite la pression possible à appliquer. De plus, lors d'essais prolongés à haute température, il est recommandé de ne pas excéder 15 kN afin de prévenir l'endommagement de la cellule. En considérant cette force limite appliquée sur la surface du moule de 80 mm<sup>2</sup>, la contrainte maximale tolérée par l'équipement est alors d'environ 180 MPa. Pour les différents essais, nous choisissons une pression de travail de 150 MPa au plus pour s'éloigner des limites de l'équipement tout en conservant une pression relativement importante.

D'après les études réalisées dans le chapitre précédent, les températures de travail qui semblent les plus pertinentes sont 480°C et 490°C. À ces températures, la vitesse de déformation n'influence pas la valeur de la fraction volumique nanocristallisée, ce qui permet de s'affranchir de la relation temps d'essai/vitesse de déformation. De plus dans la Chapitre 3, les études sur la cinétique de nanocristallisation sont effectuées pour ces deux températures ce qui permet de connaître simplement la proportion de phases cristallisées dans la pièce en fin d'essai.

Les temps d'essai découlent directement du choix des températures. En effet lors des essais mécaniques, on définit un temps  $t_r$  défini par la rupture de pente dans l'évolution de la

contrainte indiquant un changement de régime de déformation entre deux domaines. Ce temps est de 14 min à 480°C et de 6 min à 490°C. Au-delà de  $t_r$ , le durcissement structural du matériau devient de plus en plus marqué, ce qui a pour effet d'augmenter drastiquement la contrainte lors d'une compression à vitesse de déformation constante. Pendant un essai de thermoformage, la pression est fixée, on considère donc qu'au-delà de ce temps  $t_r$  indiquant un changement de comportement mécanique, la vitesse d'infiltration du verre métallique dans les cavités est fortement ralentie jusqu'à s'arrêter. Pour vérifier cette hypothèse, il est pertinent d'effectuer des essais jusqu'à  $t_r$ , mais également de tester des essais quelques minutes au-delà de  $t_r$  pour confirmer l'impact des évolutions structurales sur les longueurs d'infiltration.

Les valeurs des différents paramètres sont définies et résumées dans le Tableau 5. 1.

Tableau 5. 1 : Résumé des gammes de paramètres à utiliser lors du thermoformage

Temps	Température	Pression	Dimension initiale de la plaque	Motifs des moules
Entre 6 min et 20 min en fonction de la température	480°C et 490°C	150 MPa au maximum	Environ 50 mm <sup>2</sup>	Cavités cylindriques de diamètre 100 µm, 140 µm et 200 µm (+ autres motifs)

### 5.1-2- Difficultés à prendre en compte lors des essais

Pour se familiariser avec le procédé expérimental, quelques essais préliminaires sont réalisés dans un premier temps sans contrôle strict de la valeur de la pression appliquée. Nous mettons ici en avant quelques difficultés liées aux essais.

Une des premières difficultés est le travail avec les moules Si, possédant une contrainte à rupture inférieure à la pression appliquée lors de l'essai. Le moule se fissure pendant le thermoformage, ce qui est relevé par la présence de lignes autour du motif spiral en Figure 5. 2. L'image est réalisée via un microscope optique en mode DIC (*Differential Interference Contrast*) mettant en avant les contrastes topologiques et le chiffre 35 représente la largeur de la fine spirale interne en microns.



Figure 5. 2 : Cartographie optique en mode DIC – surface d'un échantillon thermoformé à 480°C pendant 10 min sous air sur un moule comportant un motif de spirale

Le motif du moule semble à première vue fidèlement reproduit, y compris sur les largeurs relativement fines de 35  $\mu\text{m}$ . En revanche, la rupture du moule en Si lors de l'essai implique aussi la reproduction de fissures sur le verre comme le confirme l'observation de lignes entourant la spirale. Grâce aux différents contrastes de l'image, il est remarqué que la surface autour de la spirale n'est pas plane à cause de la fissuration du moule générant ainsi plusieurs orientations locales, ce qui peut être problématique selon les applications envisagées. Après l'essai, le Si est dissout dans une solution de KOH, ce qui implique qu'un moule est associé à un seul essai, ce qui peut être limitant par le coût de réalisation des essais pour une application industrielle.

Pour réaliser les essais sous vide, la mise en place est plus délicate car il faut placer le système plaque/moule sur un support à côté des mors chauffant, puis lancer le pompage pour faire le vide. Pour mettre en place l'essai, le système est déplacé avec un manipulateur sur le mors à température choisie, puis compressé. Pour un essai sous air, le moule est placé en premier sur le mors pendant quelques minutes pour s'assurer de l'homogénéité thermique et l'échantillon est ensuite disposé avec une pince au centre du moule. Sous vide, cette technique de mise en place n'est pas possible par manque de contrôle des mouvements avec le manipulateur, la plaque doit donc être collée au préalable sur le moule avec une colle céramique (voir Chapitre 2). Un essai préliminaire sous vide est réalisé et présenté par une image optique en Figure 5. 3. Il est effectué à environ 490°C pendant 6 min.





Figure 5. 3 : Cartographie optique de la surface d'un échantillon thermoformé à 490°C sous vide pendant 6 min sur un moule au motif d'une roue dentée

Cette image montre que le thermoformage n'est pas totalement homogène sur toute la surface de l'échantillon. Le motif est moins marqué en bas de l'échantillon, ce qui est dû à un problème de planéité de ce dernier. Les tâches autour du motif sont causées par l'infiltration de la colle céramique entre le moule et la plaque, possiblement induite par le défaut de planéité. Il faut donc veiller à un bon contact moule/plaque avant de coller le système en ses bords.

D'autres essais préliminaires mettent en avant plusieurs aspects du procédé de thermoformage à prendre en compte lors de chaque essai. La Figure 5. 4 présente une image MEB de la surface d'un échantillon thermoformé sur un moule aux cavités cylindriques de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre.

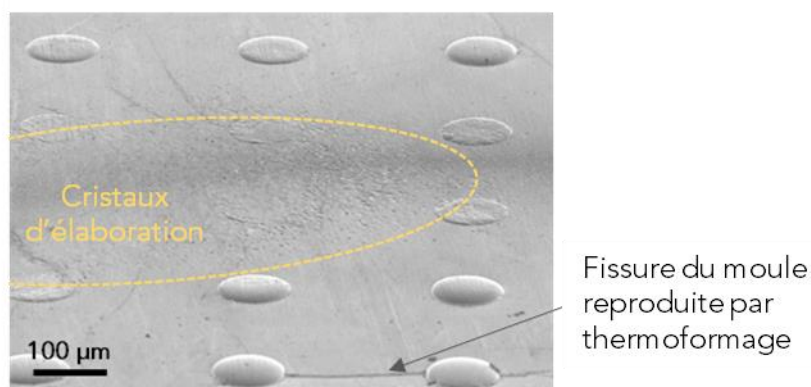


Figure 5. 4 : Cliché MEB de la surface d'une plaque thermoformée contenant localement des cristaux apparus lors de l'élaboration

Dans ces conditions d'essai, l'amorphe s'infiltré dans les cavités de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, sur une épaisseur de quelques microns. La ligne en bas de l'image correspond à une fissure du moule reproduite par thermoformage, qui est visible sur la surface du verre mais non sur les parties infiltrées, ce qui montre l'apparition des fissures après un début d'infiltration dans les

motifs et explique que les parties infiltrées présentent généralement peu de défauts issus de la rupture du moule. De plus, la surface de cet échantillon présente initialement une zone avec quelques cristaux issus de l'élaboration qui sont plus durs que l'amorphe, leur déformation plastique dans les conditions d'essai est ainsi très faible. Il est donc primordial de travailler avec des surfaces d'échantillons ne présentant pas de cristaux d'élaboration, afin de thermoformer la plus grande surface possible.

Pour les essais suivants, nous nous appuyons sur l'étude de définition des paramètres permettant de choisir les conditions à comparer. Pour résumer les observations faites sur ces essais préliminaires de thermoformage, l'utilisation de moule Si induit la rupture de celui-ci car les niveaux de contrainte appliqués sont bien supérieurs à sa limite à rupture. En plus des fissures du moule, des motifs relativement fins peuvent être reproduits fidèlement grâce au thermoformage. Il faut aussi veiller à la planéité de l'échantillon, son absence de cristaux d'élaboration et pour les essais sous vide, à garantir un bon contact moule/plaque lors du collage. À partir de ce travail amont, nous définissons une série d'essais à réaliser puis à caractériser, ce qui est présenté dans la section suivante.

## 5.II- Thermoformage et caractérisation

Les valeurs des paramètres étant fixées, nous proposons de mettre en place des essais faisant varier certains paramètres pour étudier l'influence de chacun, l'objectif étant finalement de caractériser les pièces pour remonter à la viscosité du matériau lors d'un essai et comprendre des phénomènes mécaniques mis en jeu.

### 5.II-1- Choix des essais à réaliser

La relation d'Hagen-Poiseuille (1. 7) est généralement utilisée comme un modèle prédictif d'infiltration du verre métallique dans les cavités d'un moule. Cette relation est adaptée lorsque les paramètres du procédé et du matériau sont connus et contrôlés. Dans la littérature, lors d'un essai de thermoformage, les conditions sont choisies pour que l'alliage ait un comportement Newtonien tout en restant amorphe donc sans cristalliser. Ainsi, la viscosité du matériau est connue et en appliquant une force suffisante, le remplissage du verre dans les cavités est total. Dans notre cas, même en bornant les paramètres tels que la température ou le temps, le matériau possède un comportement non-Newtonien et cristallise, ce qui influe partiellement sur l'écoulement à tout instant. La viscosité et donc la vitesse de déformation du ZrCoAl lors d'un essai de thermoformage varient, ce qui rend la prédiction de la longueur d'infiltration difficile. Ainsi, nous effectuons des essais expérimentaux dont les résultats sur la longueur  $L$  permettent ensuite de remonter à la viscosité du matériau lors de l'essai en utilisant l'équation d'Hagen-Poiseuille.

Nous choisissons d'effectuer tous les essais sous air à 490°C. Cette température est choisie car la viscosité du matériau est relativement faible, les longueurs d'infiltration sont donc attendues pour être plus élevées qu'en effectuant des tests à plus basse température. En revanche sous vide, le contrôle de la température est plus difficile avec l'équipement utilisé, les essais sont donc réalisés à une température estimée entre 475°C et 485°C environ. Les conditions des essais réalisés sont résumées dans le Tableau 5. 2.

Tableau 5. 2 : Paramètres utilisés pour les essais de thermoformage réalisés sous air et sous vide

Essai	Environnement	Temps	Pression	Diamètre du motif
1	Sous air 490°C	10 min	120 MPa	140 $\mu\text{m}$
2		6 min	150 MPa	
3		16 min		
4		10 min		100 $\mu\text{m}$
5			200 $\mu\text{m}$	
6				
7	Sous vide 475°C - 458°C	10 min	150 MPa	100 $\mu\text{m}$
8				200 $\mu\text{m}$

La majorité des essais sont réalisés à 150 MPa et l'essai 1 est effectué à plus basse pression (120 MPa). Le rôle du temps est étudié à travers les essais 2, 3 et 4 sur un même diamètre de motif de 140  $\mu\text{m}$ . On rappelle que le changement de régime de déformation en compression à 490°C est attendu à un  $t_r = 6$  min. Lors de ces essais, on se place ainsi au changement (6

min), légèrement au-delà (10 min) et bien après (16 min). L'influence de la taille des motifs est étudiée par les essais 4, 5 et 6 tous effectués à 150 MPa pendant 10 min. Les essais 7 et 8 effectués sous vide à une température différente des essais sous air, sont considérés comme des essais préliminaires car ce procédé de thermoformage sous vide doit encore être amélioré. Les longueurs d'infiltration ne sont donc pas comparées entre les deux environnements, nous cherchons uniquement à étudier le rôle de l'oxyde dans la reproduction des motifs. L'oxydation n'est cependant pas le seul paramètre variable entre les deux essais, car la thermique diffère par la vitesse de refroidissement en fin de compression. Ce critère n'influe pas sur le thermoformage en soit mais uniquement sur la structure interne du matériau.

### 5.II-2- Premières constatations sur les pièces thermoformées

En réalisant le thermoformage sur les moules aux motifs cylindriques de grandes profondeurs, les motifs obtenus en surface de verre métallique sont en forme de plots à l'extrémité bombée. La Figure 5. 5 présente la surface de l'échantillon issu de l'essai 5.

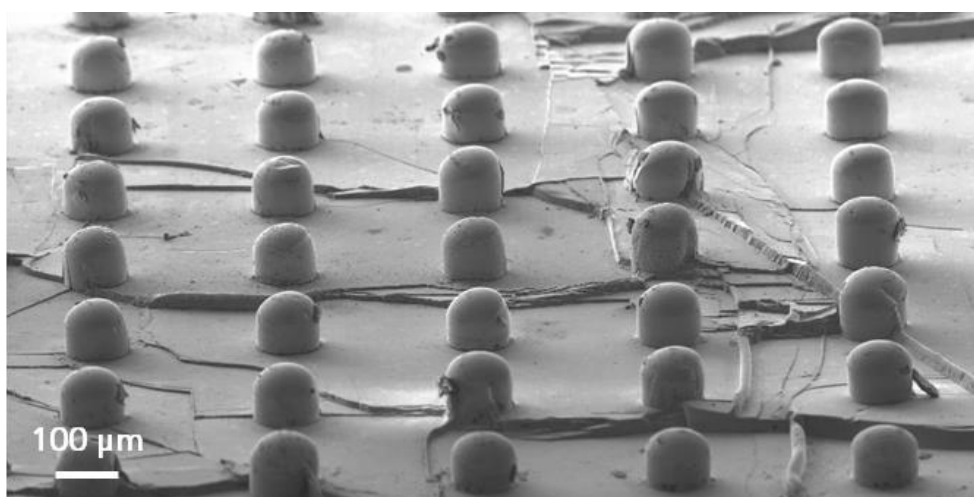


Figure 5. 5 : Cliché MEB de la surface du verre métallique thermoformé à 490°C pendant 10 min à 150 MPa sur des motifs cylindriques de diamètre 100 µm, correspondant à l'essai 5

L'infiltration du verre dans la cavité du moule génère une forme de dôme en haut du motif, forme attendue dans le cas de remplissage partiel des moules (Hasan et al., 2018) (Hervier, 2017). Plus le coefficient de frottement entre le verre et le moule est grand, plus le sommet du motif est bombé. Il existe donc un gradient de vitesse de déformation au sein même d'un plot, avec les plus grandes vitesses au centre, là où la longueur d'infiltration est la plus importante.

Les essais étant effectués à haute pression, la rupture du moule Si est importante comme en témoignent les nombreuses fissures reproduites entre les motifs comme le montre la Figure 5. 5. Le ZrCoAl se déformant de manière homogène à cette température, il n'est lui pas soumis à la fissuration pour les temps d'essais réalisés.

Cette image met aussi en avant l'inhomogénéité du thermoformage sur la surface de l'échantillon. En effet, les plots de la rangée en bas du cliché sont moins hauts que les plots au centre de la plaque. Les autres essais réalisés présentent également des différences de longueur d'infiltration et d'orientation des motifs en fonction de leur position sur la plaque. La Figure 5. 6 montre un exemple de plots désorientés dont la hauteur varie également.

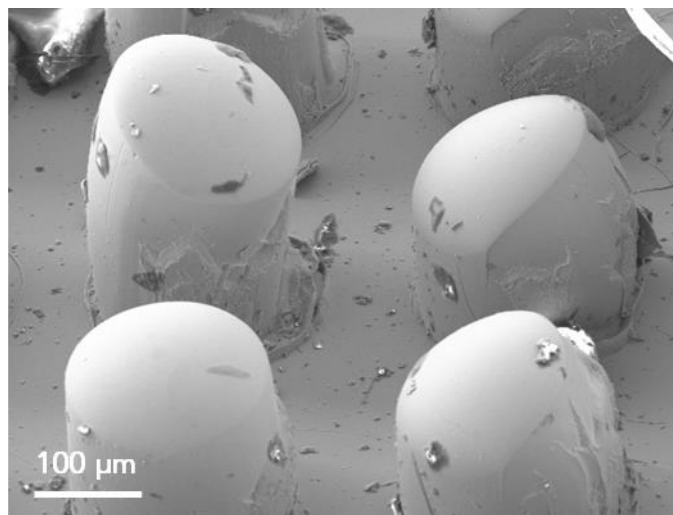


Figure 5. 6 : Cliché MEB de plots désorientés suite à un thermoformage sous vide sur des motifs de diamètres 200 μm, correspondant à l'essai 8

La désorientation est provoquée par la déformation et/ou le déplacement du moule lors de l'essai. Cette constatation est particulièrement marquée lors d'essais sur des moules déformables comme des polymères par exemple (Hu et al., 2015), comme le montre la Figure 5. 7. Le verre métallique employé est le  $Pt_{57,3}Cu_{14,6}Ni_{5,3}P_{22,8}$  et le polymère utilisé est du polydiméthylsiloxane.

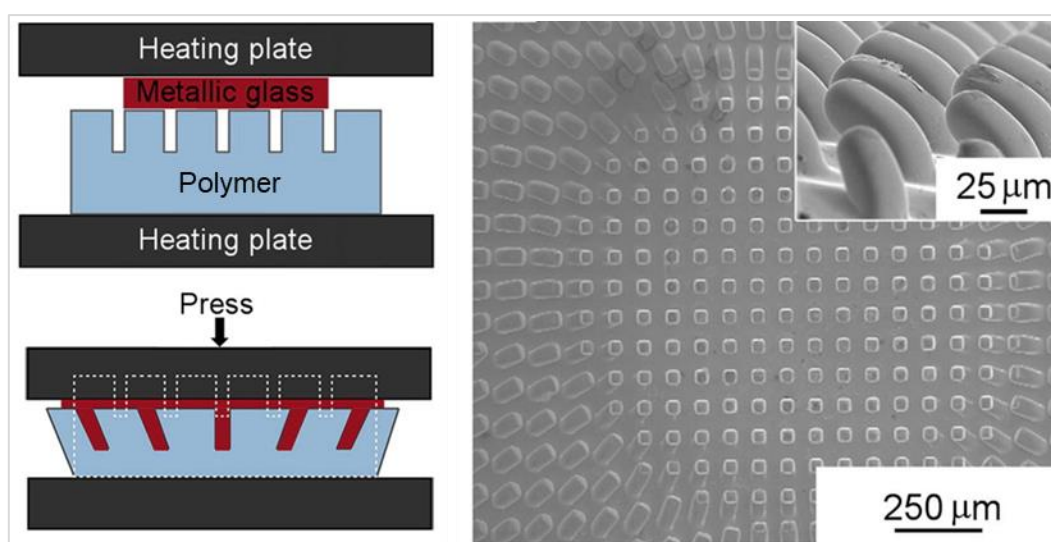


Figure 5. 7 : Schéma 2D représentant la déformabilité du verre métallique et du polymère lors de l'essai et images MEB de la désorientation des plots, d'après (Hu et al., 2015)

L'image MEB montre une désorientation des plots particulièrement marqué à mesure que l'on s'éloigne du centre de la plaque. La forme des plots indique que le thermoformage a lieu

dans un premier temps, puis la déformation du moule. Ceci explique également que tous les plots ont la même taille. Dans notre cas en utilisant des moules en Si, la fissuration et rupture de ce dernier intervient au cours du temps pendant la compression. La forme des plots de ZrCoAl est donc droite sur la base, puis désorientée progressivement, ce qui peut générer des différences de tailles. Le système n'étant pas confiné au niveau de ses bords (comme ce peut être le cas dans un essai d'extrusion), l'étalement du verre induit des déplacements de matière du centre vers les bords de l'échantillon. Cela crée un cisaillement entre le moule et l'échantillon, causant localement des désorientations vers l'extérieur de la pièce principalement, même si des mouvements plus complexes sont constatés comme vu en Figure 5. 6 où les désorientations de plots voisins semblent opposées. La différence d'infiltration dans les cavités est également due à l'étalement du verre métallique lors de l'essai, induisant une longueur plus importante au centre de l'échantillon, là où la matière ne subit qu'un déplacement vertical. Pour mesurer les longueurs d'infiltration, nous nous plaçons au centre des plaques, en considérant L comme la longueur maximale sur un plot, donc de la base du plot jusqu'à son sommet.

Afin d'étudier l'état du matériau post-thermoformage, des analyses chimiques et structurales sont réalisées.

### 5.II-3- Caractérisation chimique et structurale des pièces thermoformées

Une analyse chimique par EDX est effectuée sur un échantillon thermoformé sous air et présenté en Figure 5. 8. L'échantillon issu de l'essai 3 est cassé accidentellement durant les manipulations post-thermoformage et quelques plots sont coupés en deux. L'analyse est faite sur la surface d'un plot (noir) et en l'intérieur du plot, à quelques micromètres sous la surface (rose). Cet essai est privilégié car étant celui ayant passé le plus de temps à chaud (16 min – 490°C), donc comprenant potentiellement la plus grande quantité d'oxyde.

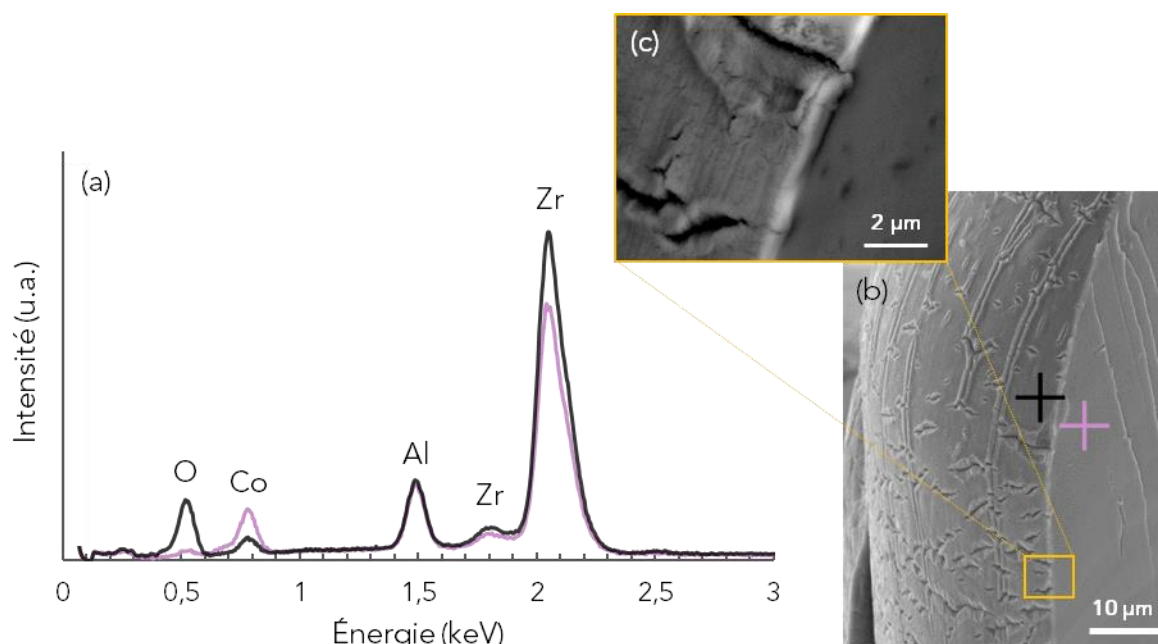


Figure 5. 8 : Spectre EDX d'analyse chimique d'un plot thermoformé issu de l'essai 3 (16 min à 490°C) en surface et sous la surface (a), clichés MEB associés aux positions des pointés (b) et zoom sur l'épaisseur d'oxyde (c)

L'analyse EDX (a) confirme que l'oxydation n'atteint que la surface de l'échantillon. L'épaisseur de la couche oxydée visible en (c) mesure moins de 0,5 µm et peut notamment être associée à la phase  $ZrO_2$ .

Le cliché MEB (b) montre des fissures verticales au plot en son cœur et partant du sommet. Même si cet essai est réalisé pendant un temps relativement long, il semble peu probable que les fissures apparaissent lors du thermoformage car elles sont issues du sommet du plot, cette zone subit principalement des contraintes mécaniques en début d'essai, on verrait donc les mêmes fissures sur d'autres échantillons ce qui n'est pas le cas. Il semble donc plus cohérent de considérer l'apparition des fissures au moment de la rupture accidentelle de l'échantillon à température ambiante lors de la manipulation.

Pour les pièces thermoformées sous vide, la composition chimique est également analysée par EDX et confirme l'absence d'O en surface et en cœur des plots thermoformés. Les plots ne présentent ainsi pas de couche d'oxyde craquelée comme vu précédemment. La Figure 5. 9 présente un plot thermoformé sous vide issu de l'essai 7.



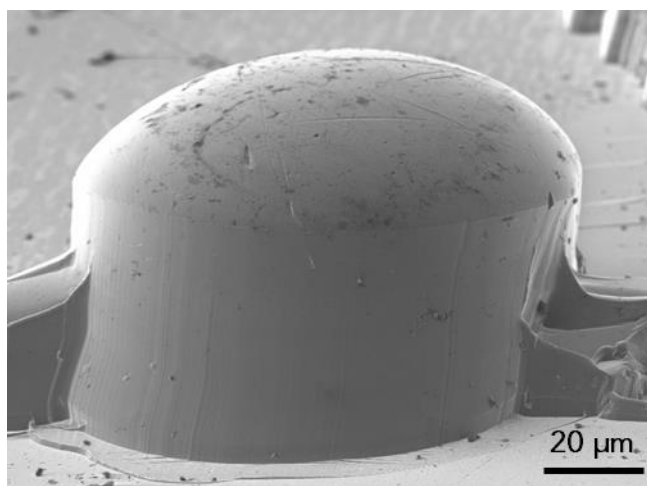


Figure 5. 9 : Cliché MEB d'un plot thermoformé en suivant l'essai 7 montrant l'absence de craquelures provenant d'une couche d'oxyde

Si ces essais témoignent de la qualité du vide secondaire de l'équipement, permettant la non oxydation du matériau, la température reste un paramètre clé qu'il est plus difficile de contrôler via notre équipement. Cela nécessiterait plus de travail sur la machine pour améliorer les contacts thermiques et garantir une homogénéité de température lors des tests. Il n'est ainsi pas possible d'analyser plus en détails les essais 7 et 8.

Une mesure en DSC d'un échantillon thermoformé pendant 15 min à 490°C sous air (issu de l'étude préliminaire) est effectuée pour être comparée à un échantillon traité thermiquement pendant 20 min à la même température. Les courbes sont présentées en Figure 5. 10 et mises en regard de la courbe DSC d'un échantillon brut d'élaboration.

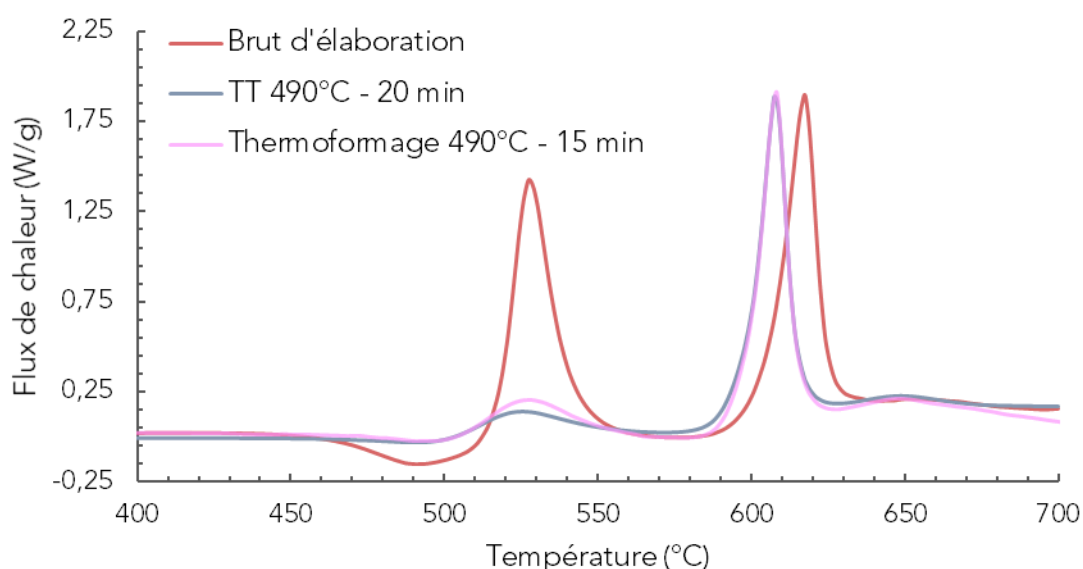


Figure 5. 10 : Diagramme DSC d'un échantillon brut d'élaboration, d'un échantillon traité thermiquement à 490°C pendant 20 min et d'un échantillon thermoformé à 490°C pendant 15 min

Les deux échantillons ayant subi un traitement thermique à 490°C possèdent une réponse thermique quasiment identique. Seule l'intégrale du premier pic exothermique est légèrement différente, mais cohérente car l'échantillon traité thermiquement sans



déformation a subi 5 min supplémentaires à chaud, par rapport à l'échantillon thermoformé. À partir de ces données, un taux de première transformation de 70 % est mesuré sur l'échantillon thermoformé, contre 80 % sur l'échantillon traité thermiquement (soit une fraction nanocristallisée de  $42 \pm 10$  % et  $48 \pm 12$  %), ce qui est en accord avec les études structurales faites à 490°C. Ce résultat confirme une nouvelle fois que les transformations structurales ne sont pas influencées par la déformation à cette température. Les mesures de microdureté sont également en accord avec cette conclusion, car il n'existe pas de différences significatives entre un échantillon traité thermiquement et un échantillon compressé pendant les mêmes temps et températures. Pour des traitements thermiques avec ou sans déformation autour de 15 min à 490°C, la microdureté Vickers est mesurée à environ 560 HV.

L'état structural du matériau compressé ou thermoformé peut être étudié en ne prenant en compte que le temps et la température d'essai, sans s'interroger sur la pression subie ou les motifs thermoformés, afin de prédire sa fraction nanocristallisée et sa microdureté. Une analyse au MET pourrait être réalisée pour vérifier la microstructure de l'alliage partiellement cristallisée et la comparer à des échantillons ayant subi des traitements thermiques identiques sans déformation.

En revanche pour les essais sous vide, même si les analyses structurales ne sont pas effectuées, il est attendu un taux de première transformation supérieur au taux prévu au temps d'essai. La vitesse de refroidissement est bien plus lente car l'échantillon n'est pas trempé comme pour les essais sous air, mais refroidi sans convection de gaz. L'évolution structurale ne s'arrête donc pas directement en fin d'essai comme pour le thermoformage sous air, le temps passé à chaud est alors supérieur au temps d'essai. Des analyses en DSC pourraient être effectuées pour vérifier l'influence du taux de refroidissement sur la fraction nanocristallisée et estimer le temps passé à chaud.

### 5.II-4- Analyse des essais sous air

En observant finement la surface des plots thermoformés, deux constats sont faits : le craquellement de la couche d'oxyde formée et la rugosité en base de plots. La Figure 5. 11 met en avant ces constatations faites sur l'échantillon issu de l'essai 3 (16 min à 490°C). La gravure du silicium étant réalisée couche par couche, les moules possèdent une rugosité propre à cette méthode de fabrication comme évoqué précédemment.

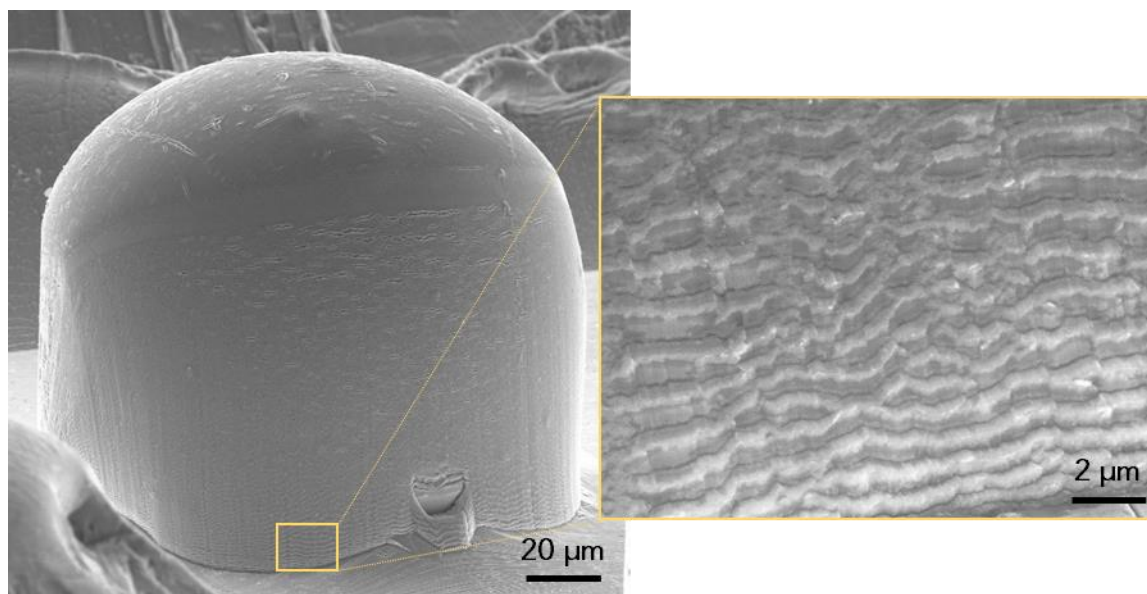


Figure 5. 11 : Cliché MEB d'un plot thermoformé en suivant l'essai 3 et zoom sur sa base mettant en avant la reproduction de la rugosité du moule

Des craquelures sont observées sur la surface de l'ensemble des plots des différents échantillons thermoformés. Des contraintes de traction sont ainsi appliquées sur l'oxyde ce qui induit sa fissuration tout au long du thermoformage. Les craquelures indiquent que la déformation du verre métallique se poursuit après son oxydation de surface. Par une observation faite sur la base des motifs thermoformés, on constate une certaine aspérité de surface également repérée chez d'autres auteurs (Kumar & Schroers, 2008). Ceci correspond au thermoformage de la surface interne des cavités des moules comme vu en Figure 5. 1, dont la précision de réplique est ici de l'ordre de 600 nm, correspondant aux dimensions de la rugosité des moules. Cette rugosité est principalement marquée en haut des cavités cylindriques du Si, ce qui est donc reproduit sur le bas du plot indiquant une reproduction fidèle. Nous pouvons de plus noter grâce à ces détails de la base des plots qu'ils ne semblent pas présenter d'effet de sillon (abordés en Chapitre 1) ou défauts de remplissage sur les bords des motifs comme cela peut parfois être le cas avec un matériau déformé en conditions non-Newtoniennes (Li et al., 2013).

Les longueurs d'infiltration maximales obtenues pour chaque essai sont répertoriées dans le Tableau 5. 3 et peuvent être considérées à  $\pm 3 \mu\text{m}$  en comprenant les incertitudes de mesures au MEB.

Tableau 5. 3 : Résultats des longueurs d'infiltration associées à chaque essai sous air

Essai	Environnement	Temps	Pression	Diamètre du motif	Longueur d'infiltration
1	Sous air 490°C	10 min	120 MPa	140 µm	110 µm
2		6 min	150 MPa		108 µm
3		16 min			137 µm
4		10 min			135 µm
5				100 µm	85 µm
6		200 µm	190 µm		

Afin de comprendre l'influence de chaque paramètre indépendamment, les résultats des longueurs d'infiltration pour les essais sous air sont représentés dans la Figure 5. 12 en fonction de la pression (a), du diamètre du motif (b) et du temps d'essai (c). Le numéro de l'essai associé à chaque résultat est également indiqué.

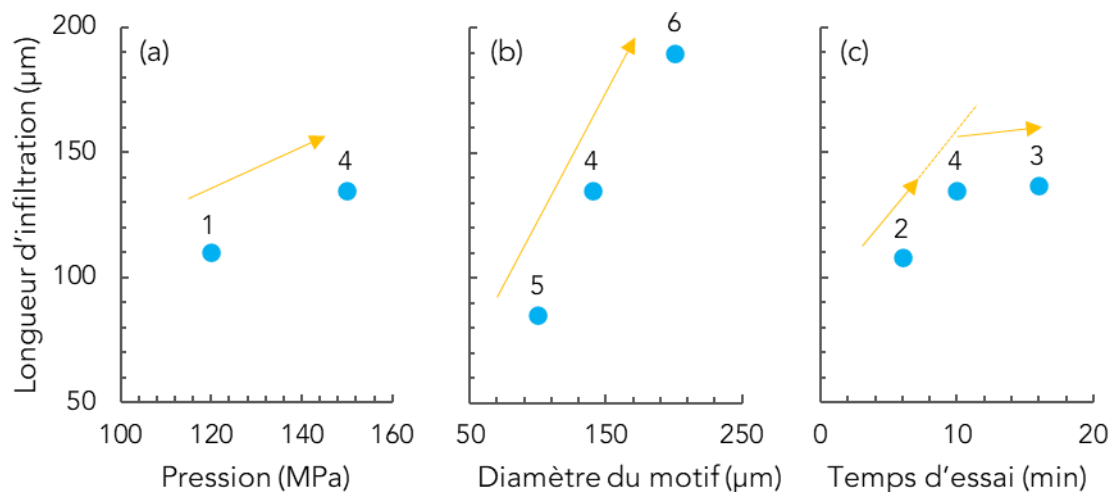


Figure 5. 12 : Longueurs d'infiltration obtenues suites aux essais de thermoformage, en fonction de la pression (a), du diamètre du motif (b) et du temps d'essai (c)

D'après la relation d'Hagen-Poiseuille, il est attendu une valeur de longueur d'infiltration croissante avec la pression (a), le diamètre du motif (b) et le temps (c). Tous les résultats obtenus sont donc en accord avec cette prédiction. La relation ne prend cependant pas en compte l'évolution structurale du matériau, impliquant pour le ZrCoAl un durcissement structural avec le temps comme le montre le graphe (c). Ainsi, au-delà de 6 min d'essai à 490°C, la longueur d'infiltration supplémentaire à chaque instant diminue. Seuls 2  $\mu\text{m}$  supplémentaires sont thermoformés entre 10 min et 16 min d'essai, indiquant une infiltration de plus en plus difficile du matériau dans ces conditions du procédé. Ces résultats sont en accord avec l'étude structurale et mécanique de l'alliage qui prévoit un ralentissement de la vitesse d'infiltration au cours du temps, jusqu'à saturer à une certaine valeur de longueur d'infiltration. Le régime non-Newtonien et l'oxydation de surface du ZrCoAl n'empêchent pas son infiltration dans les cavités du moule et il est même possible de thermoformer des motifs avec une précision de réplification importante sur des longueurs pouvant être supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . La structure des pièces en fin d'essai, c'est-à-dire la microdureté ou la fraction nanocristallisée peuvent être connues en connaissant uniquement le temps passé à la température de l'essai, sans réaliser de caractérisation complémentaire.

Nous cherchons maintenant à faire le lien entre les résultats sur les longueurs d'infiltration pour les essais sous air et l'évolution de la viscosité du ZrCoAl pendant le thermoformage.

## 5.III- Modèle prédictif pour le ZrCoAl

À partir des essais expérimentaux effectués et des longueurs d'infiltration mesurées, nous cherchons à établir l'évolution des paramètres matériau en fonction du temps d'essai. Cette relation permet par la suite de créer un modèle prédictif pour les futurs essais de thermoformage et de donner des conditions optimales entre taille des motifs thermoformés et propriétés du verre métallique.

### 5.III-1- Correspondance à la relation d'Hagen-Poiseuille

Pour faire apparaître un terme temporel dans l'équation (1. 7), la vitesse d'infiltration  $v$  est considérée équivalente au rapport entre la longueur thermoformée  $L$  et le temps d'essai  $t$ . Il est ainsi possible de réécrire la relation pour exprimer la viscosité en fonction du temps comme :

$$\eta(t) = \frac{P t d^2}{32 L(t)^2} \quad (5.1)$$

La valeur de pression choisie pour le calcul correspond à la contrainte macroscopiquement appliquée au système. Il est également possible de choisir une pression calculée par rapport à un rapport d'extrusion, ce qui revient à considérer une nouvelle surface équivalente aux cavités. Les détails des calculs sont proposés en annexes et les valeurs de viscosités calculées sont ainsi plus grandes mais restent dans le même ordre de grandeur qu'en choisissant la pression macroscopique. La viscosité peut alors être calculée avec les longueurs d'infiltration mesurées une fois l'essai de thermoformage réalisé et correspond à la viscosité moyenne obtenue lors de l'essai, les valeurs sont ainsi comprises entre  $2,8 \cdot 10^9$  Pa.s et  $4,7 \cdot 10^9$  Pa.s. La vitesse de déformation moyenne des essais calculée par la relation (1. 6) est comprise entre  $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . À titre de comparaison, la viscosité mesurée lors d'un essai de compression à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  est de  $2,0 \cdot 10^{10}$  Pa.s.

La déformation du ZrCoAl dans sa zone de liquide surfondu induit un comportement non-Newtonien pour toutes les conditions envisageables discutées précédemment. L'équation d'Hagen-Poiseuille, traduit le fait qu'une diminution de la viscosité engendre à des longueurs d'infiltration plus importantes, ce qui tend à penser qu'il est préférable pour notre alliage non-Newtonien de réunir des conditions pour lesquelles la viscosité est la plus faible possible, s'éloignant alors plus encore du régime Newtonien. Ce constat va à l'encontre des études de thermoformage des verres métalliques dans lesquelles les conditions d'essais sont réunies pour que l'alliage possède un comportement Newtonien et ne cristallise pas. Nous constatons finalement que dans nos conditions d'essais, la viscosité est relativement proche de celles des alliages utilisés pour le thermoformage avec par exemple entre  $10^9$  Pa.s et  $10^6$  Pa.s pour le  $\text{Pt}_{57,5}\text{Cu}_{14,3}\text{Ni}_{5,7}\text{P}_{22,5}$  en fonction de la température dans la zone de liquide surfondu (Hasan et al., 2015). Il apparaît donc que malgré les difficultés pour contrôler les paramètres matériau lors du procédé à cause de ses transformations structurales, le thermoformage reste une méthode de mise en forme possible. Nous cherchons maintenant à étudier l'évolution de la viscosité lors de l'essai.

### 5.III-2- Évolution de la viscosité lors de l'essai

Pour étudier l'évolution de la viscosité en fonction du temps d'essai, nous nous appuyons sur les mesures des essais 2, 4 et 3 à respectivement  $t = 6 \text{ min}$ ,  $10 \text{ min}$  et  $16 \text{ min}$  et les longueurs d'infiltration mesurées associées, comme vues dans le Tableau 5. 3. Ces essais sont réalisés à  $150 \text{ MPa}$  sur des diamètres de motifs de  $140 \mu\text{m}$ . En ajoutant le point à  $t = 0 \text{ min}$ , soit une longueur d'infiltration nulle, on peut représenter l'allure des points par une relation de type :

$$L(t) = A \exp(-k t) \quad (5.2)$$

$A$  représente la longueur d'infiltration limite, obtenue à des temps d'essai longs. Nous considérons que la longueur obtenue au bout de  $16 \text{ min}$ , soit l'essai 3 est la valeur limite pouvant être obtenue dans ces conditions, il vient alors  $A = 137 \mu\text{m}$ . Par une étude paramétrique, le coefficient cinétique représentant le plus fidèlement l'allure des points est  $k = 0,0048$ . La courbe issue de cette étude paramétrique est tracée en Figure 5. 13, superposée aux valeurs expérimentales.

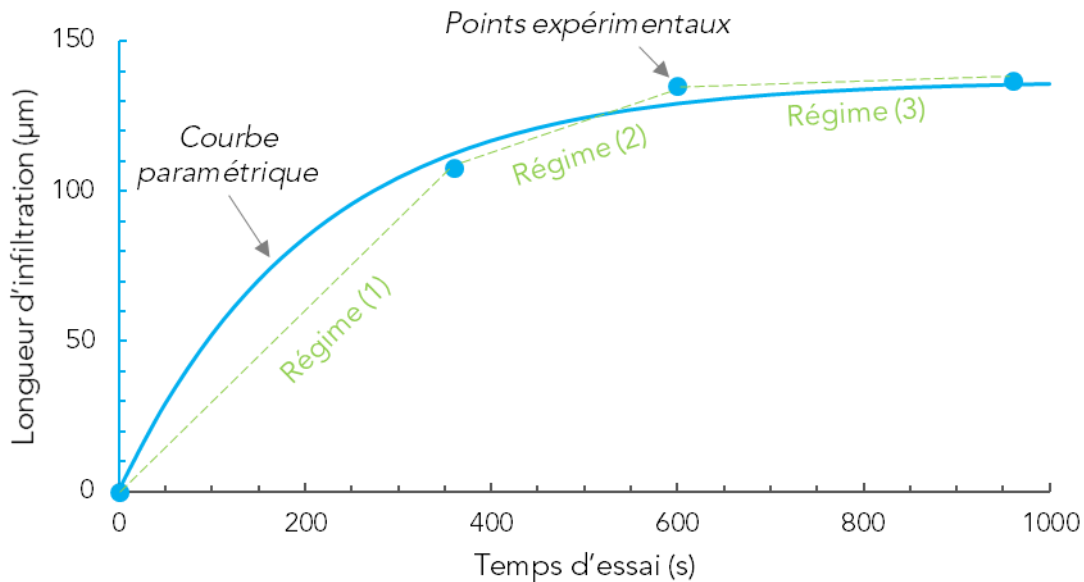


Figure 5. 13 : Longueur d'infiltration mesurée expérimentalement (points) et courbe paramétrique (trait plein) mettant en avant trois régimes d'infiltration. Essais à  $150 \text{ MPa}$  sur diamètres de motif  $140 \mu\text{m}$

Trois régimes d'infiltration en fonction du temps sont mis en avant : infiltration rapide jusqu'au temps à changement de régime de déformation (1), ralentissement (2) puis stagnation de l'infiltration (3). Nous pouvons ainsi estimer la viscosité moyenne  $\bar{\eta}$  relevée à chaque étape par la relation adaptée de (5. 1) :

$$\bar{\eta}(\Delta t) = \frac{P \Delta t d^2}{32 (\Delta L)^2} \quad (5.3)$$

Seule la viscosité moyenne pendant un essai durant un temps  $t$  ou ici un intervalle de temps  $\Delta t$  peut être calculée et non la viscosité instantanée à  $t$ . Les résultats pour les valeurs de viscosités moyenne dans chaque régime sont présentés en Tableau 5. 4 et nous présentons

également des valeurs de vitesses de déformation moyennes ( $\bar{\dot{\epsilon}}$ ) calculées par la relation (1.7).

Tableau 5. 4 : Viscosité et vitesse de déformation moyennes calculées pour chaque régime d'infiltration

Régime	$\Delta L$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta t$ (s)	$\bar{\eta}$ (Pa.s)	$\bar{\dot{\epsilon}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
(1)	108	360	$2,84.10^9$	$5.10^{-2}$
(2)	27	240	$3,02.10^{10}$	$5.10^{-3}$
(3)	2	360	$8,27.10^{12}$	$2.10^{-5}$

L'augmentation de la viscosité pendant le thermoformage est bien représentative d'un durcissement structural provoqué par la nanocrisallisation. La vitesse de déformation moyenne est ainsi fortement ralentie avec une valeur de  $2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pendant le dernier régime de déformation soit près de trois ordres de grandeurs plus faible qu'en début de thermoformage, ce qui confirme qu'une longueur d'infiltration seuil est atteinte lorsque la pression appliquée au système est fixée.

Dans cette partie, l'évolution de la longueur d'infiltration est évaluée à partir des mesures expérimentales sur les essais réalisés à trois temps à pression de 150 MPa et diamètre de motif de 140  $\mu\text{m}$ , soit les essais 2, 4 et 3. Les autres essais expérimentaux faisant varier le diamètre de motif et la pression, mais étant effectués à un seul temps d'essai, nous cherchons à extrapoler l'étude paramétrique sur d'autres conditions du procédé.

### 5.III-3- Extrapolation de l'étude

L'étude paramétrique est jusqu'à présent effectuée sur les essais réalisés à une pression de 150 MPa. Seul un essai est réalisé à une pression différente de 120 MPa (essai 1), sur un diamètre de motif de 140  $\mu\text{m}$ . En considérant que le paramètre  $k$  est constant et en extrapolant la valeur de  $A$  comme étant de 2  $\mu\text{m}$  supplémentaire à la valeur de la longueur d'infiltration obtenue au bout de 10 min d'essai, comme c'est le cas pour l'essai 4 à 150 MPa, la Figure 5. 14 est obtenue.

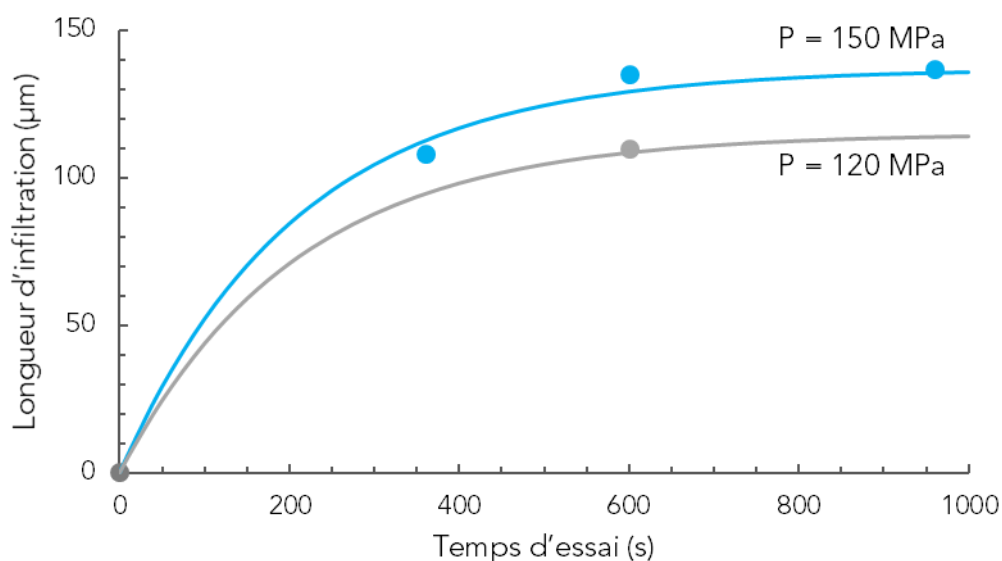


Figure 5. 14 : Longueur d'infiltration mesurée expérimentalement avec superposition à la courbe paramétrique en fonction du temps d'essai pour des essais à 150 MPa et 120 MPa sur des diamètres de motifs de 140 µm

L'étude paramétrique passe par la valeur expérimentale associée à l'essai 1. Des essais complémentaires à 120 MPa sur différents temps d'essais sont à effectuer pour confirmer le choix des paramètres. Il est également possible d'envisager des tests sur davantage de pressions pour évaluer une relation entre pression et longueur d'infiltration.

Pour tracer l'évolution de la viscosité lors des essais sur les motifs 100 µm et 200 µm (essais 5 et 6), nous reprenons la relation (5. 2). Les essais sont effectués à 150 MPa et pendant 10 min. Une nouvelle fois l'hypothèse est faite sur le paramètre  $k$  constant et non dépendant du diamètre de motifs thermoformés. La valeur de longueur d'infiltration seuil correspondant au paramètre  $A$  est déterminée par extrapolation à partir des valeurs expérimentales après 10 min d'essai. Le Tableau 5. 5 résume les valeurs des paramètres  $A$  et  $k$  pour les trois diamètres étudiés.

Tableau 5. 5 : Valeurs des paramètres  $A$  et  $k$  pour le tracé de la longueur d'infiltration en fonction du temps d'essai, pour une pression 150 MPa sur des motifs de 100 µm, 140 µm et 200 µm de diamètre

Diamètre des motifs (µm)	100	140	200
L (10 min) (µm)	85	135	190
A (µm)	87	137	200
k	0,0048		

Les courbes paramétriques peuvent finalement être tracées en superposition des points associés aux mesures expérimentales. La Figure 5. 15 représente les longueurs d'infiltration en fonction du temps d'essai pour les trois diamètres thermoformés à pression constante de 150 MPa.

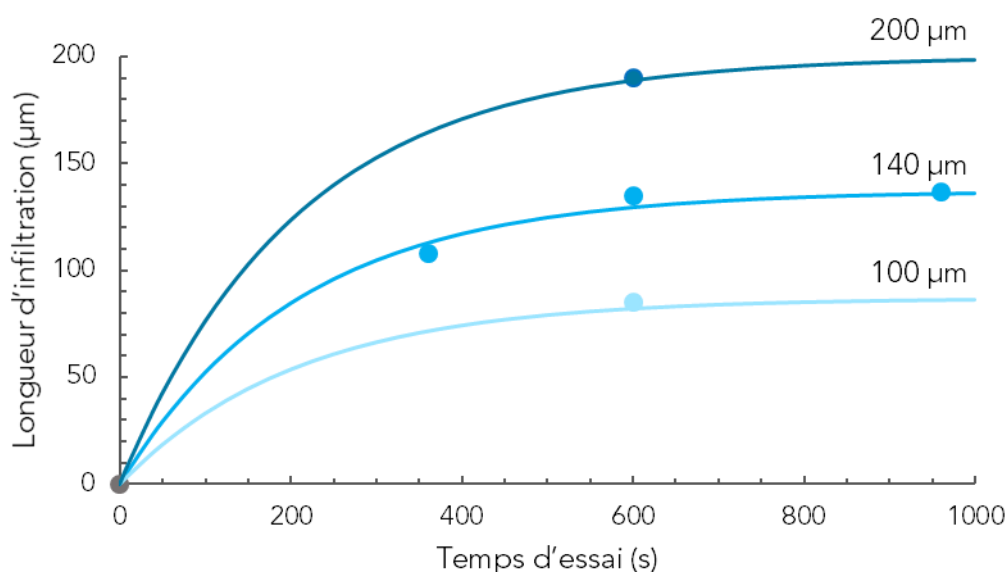


Figure 5. 15 : Longueur d'infiltration mesurée expérimentalement avec superposition à la courbe paramétrique en pointillés en fonction du temps d'essai pour des essais sur des diamètres de motifs de 100 µm, 140 µm et 200 µm à 150 MPa

Les études paramétriques pour les motifs 100 µm et 200 µm passent bien par les points expérimentaux à 10 min d'essai, ce qui indique un choix de paramètre pouvant *a priori* représenter le comportement du matériau lors du thermoformage. La valeur du facteur cinétique  $k$  constante confirme l'absence d'influence de la vitesse de déformation sur le durcissement structural du matériau. Des études sur davantage de temps d'essais, notamment aux temps courts (< 6 min) doivent cependant être réalisées pour valider ou non l'étude paramétrique.

Enfin, nous pouvons faire correspondre les temps des essais de thermoformage à la fraction nanocristallisée déterminée au Chapitre 3 et chercher les conditions paramétriques optimisées pour mettre en forme le ZrCoAl.

#### 5.III-4- Conditions d'essais optimisées

Le paramètre de température est choisi jusqu'à présent à 490°C, ce qui permet d'avoir un matériau avec une viscosité relativement faible et une bonne reproduction des motifs. Cette température est conservée, nous cherchons à présent le compromis entre temps d'essai, longueur d'infiltration et propriétés de la pièce. Un échantillon traité thermiquement à 575°C contient environ 60 % de nanocristaux en volume et possède en compression à température ambiante une limite à rupture très basse, de 350 MPa contre 1850 MPa pour un échantillon brut d'élaboration. L'hypothèse d'une diminution de la contrainte à rupture avec la fraction nanocristallisée est évoquée en Chapitre 4, même si davantage d'essais sont à réaliser pour la confirmer. Il semble donc que les nanocristaux ont tendance à fragiliser le matériau tout en augmentant sa dureté. L'objectif de cette section est de trouver des conditions où la fraction nanocristallisée et donc le temps d'essai est le plus faible possible.

Il est envisageable d'augmenter la pression d'essai au-delà de 150 MPa (voire au-delà de 180 MPa en utilisant un autre équipement) afin d'obtenir des longueurs d'infiltration plus élevées.



En revanche, l'augmentation de la pression s'accompagne d'une détérioration du moule plus importante, pouvant causer des motifs plus désorientés et globalement moins homogènes sur la surface de l'échantillon. La pression peut également être choisie plus basse, mais la rupture du moule reste tout de même inévitable pour permettre de déformer le verre métallique. Il apparaît donc que diminuer la pression peut permettre d'augmenter l'homogénéité de remplissage et d'orientation des motifs sur la surface, mais induit aussi des longueurs thermoformées plus faibles. Aussi, selon les applications envisagées, la pression peut être adaptée selon le critère à privilégier : homogénéité ou hauteur des motifs. La pression de 150 MPa semble finalement comme un bon compromis et est conservée par la suite.

Comme vu avec les essais à différents temps sur des motifs à 140  $\mu\text{m}$  à 150 MPa, prolonger l'essai au-delà de 10 min n'est pas pertinent car la longueur d'infiltration augmente relativement peu, tandis que la fraction cristallisée continue de croître, ce qui peut détériorer les propriétés mécaniques. La Figure 5. 16 présente les courbes issues de l'étude paramétrique sur différents diamètres d'échantillons, ainsi que la fraction nanocristallisée en fonction du temps jusqu'à 10 min d'essai (600 s).

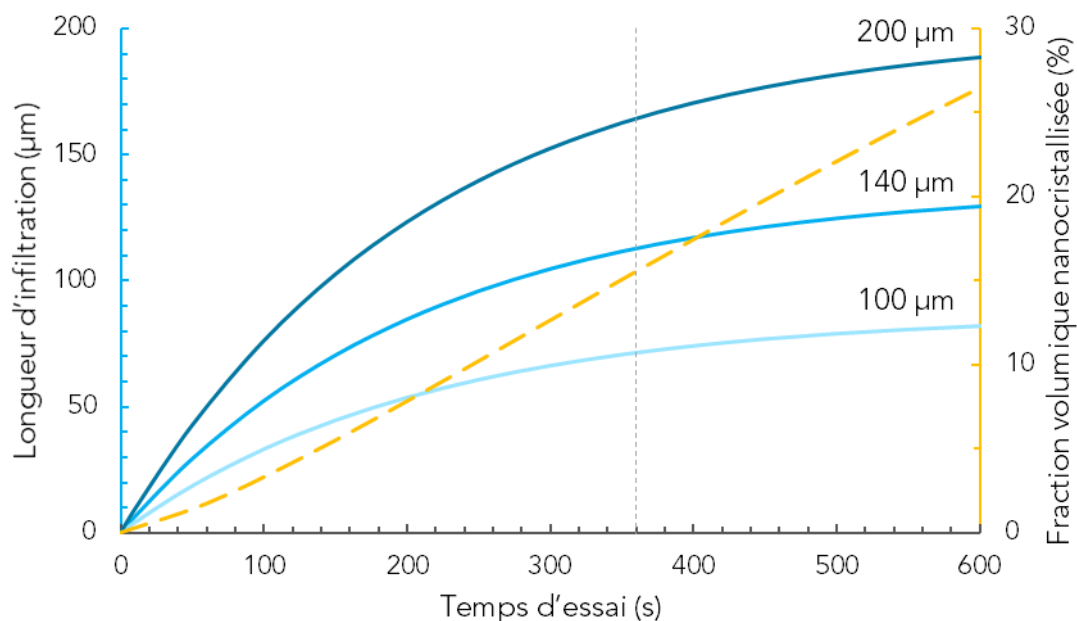


Figure 5. 16 : Longueur d'infiltration issue de l'étude paramétrique pour des diamètres de motifs de 100  $\mu\text{m}$ , 140  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  et fraction nanocristallisée en fonction du temps d'essai à 490°C et 150 MPa

La droite verticale indique le moment où le durcissement structural devient de plus en plus marqué, donc que les nanocristaux impactent davantage les propriétés d'écoulement du verre et potentiellement ses propriétés mécaniques. Cette droite indique le  $t_r$  défini précédemment, correspondant à 6 min (360 s) d'essai. À ce temps, les motifs de diamètres 100  $\mu\text{m}$ , 140  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  sont estimés respectivement à une longueur d'environ 70  $\mu\text{m}$ , 110  $\mu\text{m}$  et 160  $\mu\text{m}$ , pour une pression de 150 MPa et une température de 490°C.

Nous souhaitons à présent élargir les études à des paramètres non étudiés expérimentalement. Dans un premier temps, les valeurs de A correspondant à la longueur

limite sont tracées en fonction du diamètre de cavité des motifs et présentées en Figure 5. 17.

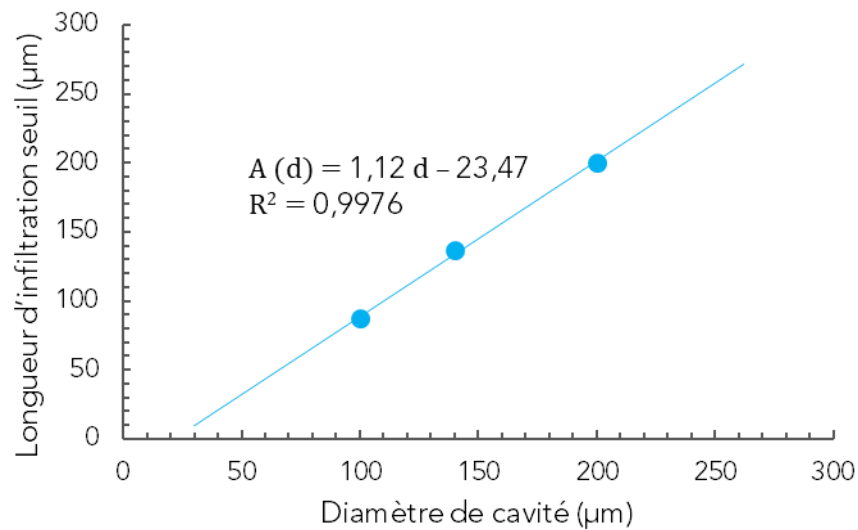


Figure 5. 17 : Relation entre longueur d'infiltration maximale (paramètre A) accessible et diamètre de cavité à 150 MPa et 490°C, points expérimentaux et courbe de tendance linéaire

La longueur d'infiltration limite correspond au paramètre A de la relation (5. 2), soit les longueurs d'infiltration obtenues à des temps d'essai de 16 min voire plus. Les points ci-dessus peuvent être reliés par une droite pour obtenir une relation en A(d). Cela permet, toujours en considérant le paramètre cinétique k constant, d'étudier les allures des courbes L(t) pour une plage de diamètres de motifs plus larges que ceux testés expérimentalement. Il faudrait cependant réaliser d'autres essais sur des diamètres de cavités inférieurs à 100 µm pour vérifier l'allure de la courbe. Aux diamètres de cavités de quelques µm, il est probable que les forces capillaires deviennent non-négligeables et que l'allure de la courbe L(t) présentée jusqu'à présent ne soit pas adaptée à décrire les dimensions micrométriques. Aussi, nous nous intéressons à l'intervalle de diamètres de motifs en cavités entre 30 µm et 300 µm et jusqu'à 6 min d'essai pour limiter la dégradation des propriétés mécaniques, avec une pression de 150 MPa et une température de 490°C.

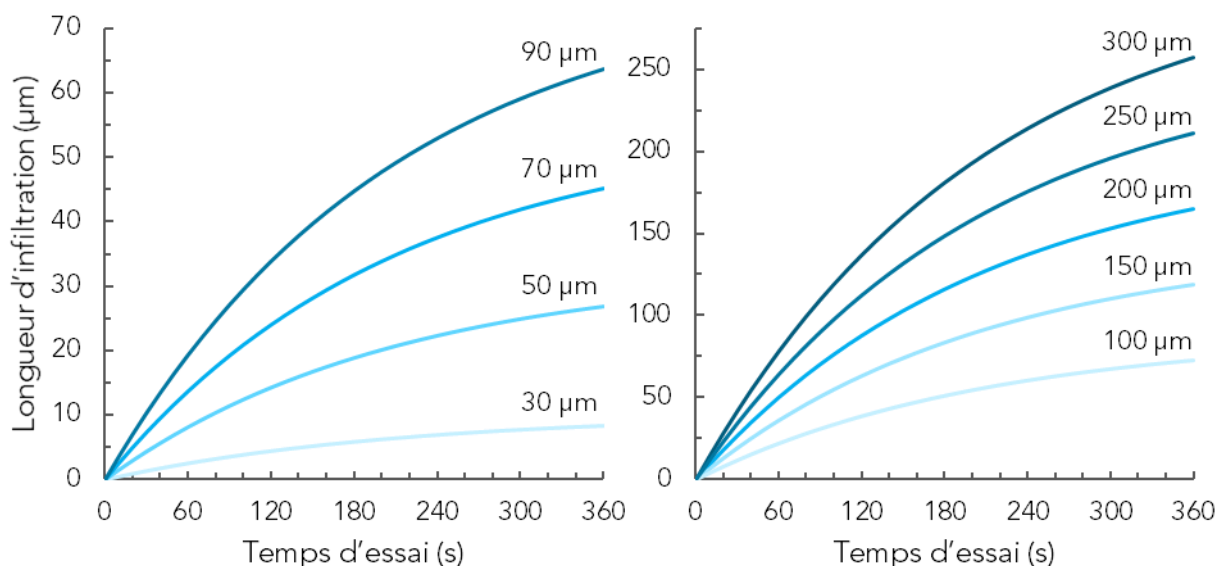


Figure 5. 18 : Longueurs d'infiltration estimées par l'étude paramétrique en fonction du temps d'essai pour des diamètres de motifs compris entre 30 µm et 300 µm, à 150 MPa et 490°C

Ces courbes représentent finalement des abaques à suivre pour connaître les temps de thermoformage nécessaires en fonction des longueurs d'infiltration souhaitées par rapport aux applications. Généralement pour les différentes applications possibles grâce au thermoformage, plus les motifs sont larges, plus les hauteurs donc les longueurs d'infiltration nécessaires sont grandes et inversement. Il est également envisageable d'étudier l'influence de la pression en fonction des diamètres des motifs en ajoutant des tests à pressions et diamètres de cavités variables.

Cette étude est uniquement valable dans le cas d'un remplissage de cavités cylindriques, ce qui constitue finalement une des configurations les plus difficiles à remplir car les frottements contre les parois du moule sont importants. Dans le cas de remplissages de motifs type nid d'abeilles comme présentés en Chapitre 1, les longueurs d'infiltration accessibles par le ZrCoAl dépasseraient celles prédites par ce modèle.

## Conclusion

---

Les études sur le thermoformage de verres métalliques portent généralement sur des matériaux très stables thermiquement, possédant une déformation homogène dans un régime Newtonien, avec des niveaux de viscosité relativement faibles, inférieurs à  $10^9$  Pa.s. Le nombre d'alliages utilisés pour le thermoformage est à première vue limité. Dans ce chapitre, nous cherchons à mettre en avant les possibilités de cette méthode de mise en forme d'un plus grand spectre d'alliage.

L'étude du ZrCoAl dans sa zone de liquide surfondu montre une **transformation structurale inévitable** de nanocristallisation, impactant progressivement les propriétés mécaniques du verre et agissant comme **durcissant structural** à partir d'un certain temps à une température donnée. Dans ce chapitre, nous montrons qu'il est finalement possible de déformer le matériau selon certains motifs, en se concentrant en particulier sur des **motifs cylindriques** de taille comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ , permettant d'utiliser l'équation d'**Hagen-Poiseuille** et de remonter aux propriétés du matériau lors du procédé. Cette relation permet de déduire une allure de la **longueur d'infiltration en fonction du temps** pour des paramètres procédés données (490°C – 150 MPa) grâce à une **étude paramétrique**. À partir de cela, nous étudions l'évolution de la **viscosité en fonction du temps** d'essai, qui confirme l'impact de la nanocristallisation comme durcissant structural. Il est une nouvelle fois montré que la vitesse de déformation ne semble pas avoir d'influence sur la nanocristallisation. Il est donc possible de **connaître la quantité de nanocristaux** présents dans la plaque après thermoformage à partir uniquement de son temps et de la température de l'essai, **sans effectuer de caractérisation complémentaire**. L'étude paramétrique permet finalement de créer les premiers **abaques** utilisables en fonction des applications souhaitées, afin de **prédire la longueur d'infiltration** en fonction de la taille des motifs cylindriques. Finalement, nous suggérons des temps d'essais pour le ZrCoAl courts (< 6 min) à 490°C afin que la viscosité du matériau soit relativement basse, ce qui permet tout de même de thermoformer la pièce sur une hauteur de plusieurs dizaines voire centaines de micromètres en fonction du diamètre des motifs. Il est également intéressant de mettre en avant la **possibilité de mise en forme d'un alliage non-Newtonien**, ce qui est reporté dans la littérature comme une condition non idéale. Nous montrons que le ZrCoAl déformé dans ce régime parvient à remplir des cavités avec une précision de réplique importante et sans défaut de remplissage.

Nous mettons par ailleurs en avant le fait que l'équipement utilisé pour les essais **sous vide** permet bien d'**empêcher l'oxydation** du matériau grâce au vide secondaire. Par contre, par **manque de contrôle strict de la température**, il n'est pas possible de connaître l'influence de l'oxydation sur les valeurs des longueurs d'infiltration.

Une étude sur le **choix de moules plus résistants** voire réutilisables est également suggérée pour éviter les problèmes de fissuration du Si, induisant notamment une inhomogénéité de remplissage des motifs. D'autres essais peuvent être suggérés pour tester de nouvelles valeurs de paramètres et affiner les études paramétriques. Il faut également envisager

d'étudier de nouveaux motifs pour la texturation de surface qui viendront prolonger ce travail.





# Conclusion générale

---

Les travaux réalisés sur l'alliage  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  permettent d'identifier les évolutions structurales ayant lieu en fonction de la température, et leur impact sur les propriétés mécaniques. Nous mettons également en avant plusieurs spécificités de ce verre par rapport à d'autres compositions, mais également par rapport aux publications reportés sur le même alliage. Nous présentons ici les conclusions tirées de ce travail de recherche selon trois axes : les spécificités de notre alliage, ses évolutions structurales, et sa capacité à être thermoformé.

Premièrement, si plusieurs études portent sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ , il est **difficile d'établir un consensus sur le comportement du matériau** car une grande variabilité est reportée parmi les différents auteurs concernant l'allure de la signature thermique en DSC, les températures caractéristiques, la nature et la cinétique de la première transformation. Seuls les **résultats reportés par Elliott Guérin semblent en accord avec nos études**, et ceci peut notamment s'expliquer par le fait que les matières premières soient identiques aux nôtres, tout comme la méthode de fabrication du pré-alliage par arc melting. Il est alors possible que cette composition soit très influencée par la nature et la quantité d'impuretés issues des matières premières ainsi que par la méthode d'élaboration, et il s'agit là de pistes d'explications pouvant justifier de tels écarts. Ici, nous ne considérons que les spécificités relevées dans notre étude. Le ZrCoAl est reporté pour avoir un diamètre critique de taille relativement importante, il doit donc posséder une grande GFA. Nous constatons que sa **température de transition vitreuse est peu dépendante de la vitesse de chauffe**, ce qui indique *a priori* une bonne stabilité thermique, cohérent avec la grande GFA. En revanche, sa zone de liquide surfondu est plutôt réduite ( $58^{\circ}C$ ), et nous montrons que la transformation structurale à l'origine du premier pic exothermique se déclenche au bout de quelques minutes seulement passés dans cette gamme de température. Cette **cinétique de transformation est singulière** car le matériau à se transformer tôt mais la transformation perdure pendant un temps très long, ce qui peut sembler contradictoire avec une grande stabilité thermique.

Par des analyses structurales diversifiées, nous sommes en mesure de proposer un **chemin de transformations** au cours du temps au sein du ZrCoAl. Deux pics exothermiques sont présents dans la signature en DSC. Nous associons le premier à une **formation de nanocristaux de taille inférieure à 3 nm**, en faisant l'hypothèse qu'il s'agit de la phase  $Zr_6CoAl_2$ , atteignant environ 60 % du volume et impactant la composition chimique de l'amorphe résiduel. L'hypothèse donnée est que ces nanocristaux germent dans des zones initialement moins denses, et sont entourées en plus grande quantité de zones denses organisées par clusters icosaédres, gênant la mobilité atomique, et donc la croissance cristalline. Le second pic exothermique correspond à la **formation de cristaux de taille plus importante**, et majoritairement de composition  $Zr_6CoAl_2$  et ZrCo. Nous étudions la déformation de l'alliage dans la zone de liquide surfondu, et donc au cours de la nanocristallisation. Les niveaux de viscosité atteints sont relativement élevés, par exemple à  $490^{\circ}C$  de  $3 \cdot 10^{10}$  Pa.s à  $9 \cdot 10^{11}$  Pa.s en fonction du temps pour une vitesse de déformation constante à  $1 \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Les **nanocristaux agissent comme durcissants structuraux** venant freiner la déformation au cours du temps et rendant le matériau non-Newtonien, quelques



soient les conditions étudiées. Cette transformation implique aussi qu'il est difficile de relier la déformation du verre à des modèles théoriques car **nous ne caractérisons pas le même matériau à tout instant**.

Le temps est ainsi un paramètre important pour la mise en forme du matériau, notamment pour le thermoformage. En connaissant les propriétés du matériau, et en extrapolant les essais de thermoformage menés, nous pouvons **proposer des conditions idéales sur l'alliage pour recréer des motifs** de certaines tailles. Malgré les spécificités du matériau, ses transformations structurales, ainsi que ses propriétés mécaniques, il est possible de reproduire fidèlement des motifs par thermoformage.

Ces travaux permettent finalement de **compléter les études** d'Eliott Guérin sur le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  en ajoutant l'étude du comportement à chaud et des transformations exothermiques. En prenant comme objectif le thermoformage du verre métallique, nous montrons que **l'étude mécanique à haute température peut permettre de comprendre et de compléter les connaissances sur la structure d'un verre**.

## Perspectives

---

Suite à l'étude du comportement à chaud du ZrCoAl, nous proposons deux types de perspectives : celles concernant le ZrCoAl, et celles s'ouvrant à d'autres alliages.

À court terme, pour prolonger l'étude du  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ , il serait intéressant d'étudier **l'impact de la nanocristallisation sur ses propriétés**. Si nous montrons qu'à des taux importants de fraction nanocristallisée, le matériau devient plus fragile, nous ne connaissons pas l'influence des fractions plus faibles. Comme c'est le cas dans certains alliages, il est envisageable qu'une faible quantité de cristaux dans la matrice amorphe puisse renforcer le matériau, c'est-à-dire qu'elle augmente sa limite à rupture. Plusieurs essais de compression à température ambiante peuvent donc être envisagés sur des échantillons possédant différentes fractions volumiques nanocristallisées. Si nous montrons l'effet avantageux d'une faible quantité de cristaux dans l'alliage, les essais de thermoformage peuvent alors être adaptés par rapport à ces propriétés, en texturant et en renforçant le matériau grâce à ce procédé.

Le **thermoformage** sur le ZrCoAl peut également être approfondi par des **études sur des paramètres et motifs** à reproduire plus larges, ce qui permettrait notamment de confirmer les prédictions faites par les abaques proposés en fin de Chapitre 5. Des tests sur des motifs à faibles dimensions permettraient de connaître **l'influence des forces capillaires** sur les longueurs d'infiltrations accessibles.

Discutons à présent des perspectives plus larges incluant d'autres alliages. En ce qui concerne le thermoformage, **le choix des moules doit être revu** car nous montrons les limites dans l'utilisation du Si. Les critères suivant sont à respecter :

- Bonne tenue en température ;
- Contrainte à rupture la plus élevée possible ;

## Conclusion générale et perspectives

- Déformation plastique limitée ;
- Possibilité d'y créer des motifs.

Dans l'idéal les moules seraient réutilisables, pour imaginer par exemple un système à moule fixé sur un mors chauffant afin que des essais puissent être enchaînés dans une optique industrielle. Des problématiques de démoulage peuvent cependant intervenir. Les pistes de moules en **Ni électro formés**, ou en matériaux réfractaires gravés peuvent par exemple être exploitées en premier lieu. L'avantage d'utiliser des moules aux limites à rupture très élevées est leur versatilité par rapport aux gammes de viscosités des alliages pouvant être utilisées, induisant des contraintes élevées pour les matériaux les plus visqueux.

Une fois les moules sélectionnés, nous pouvons *a priori* envisager d'effectuer le **thermoformage sur tout type d'alliage**. Pour ce faire, la stabilité thermique, ainsi que le comportement mécanique à chaud doivent être étudiés. La cinétique de transformation doit en particulier être connue, ainsi que l'impact des éventuelles transformation sur l'écoulement, et les niveaux de viscosité accessibles par le matériau. Comme vu sur le ZrCoAl, il n'est pas nécessairement problématique d'utiliser un alliage qui évolue structuralement lors de l'essai, mais en veillant aux conséquences de ces évolutions sur les propriétés finales de la pièce mise en forme. Il n'est pas non plus limitant d'avoir un matériau au comportement non-Newtonien comme montré avec le ZrCoAl.

Enfin, la dernière perspective vise à étendre la connaissance du comportement mécanique des verres métalliques. Nous proposons pour cela une étude initiée à la suite des caractérisations mécaniques à chaud, pour comprendre le **comportement du matériau aux températures intermédiaires**, c'est-à-dire entre la température ambiante et  $T_g$ . Nous constatons que ces températures sont généralement **peu étudiées** dans la littérature, mais permettent d'identifier des **mécanismes spécifiques de déformation**.

Des essais de compression à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sont réalisés pour des températures entre  $20^\circ\text{C}$  et  $460^\circ\text{C}$ . La Figure 1 présente les résultats de ces essais de compression. Les courbes s'achèvent à la rupture du matériau, sauf pour les essais entre  $380^\circ\text{C}$  et  $460^\circ\text{C}$  pour lesquels la suite de la déformation est représentée par des flèches.

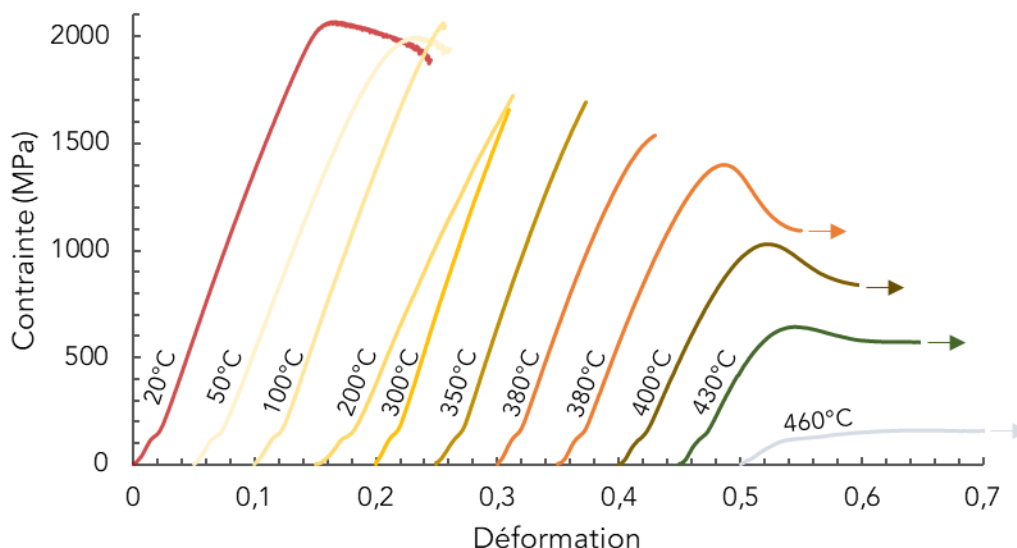


Figure 1 : Courbes de contrainte/déformation pour des échantillons compressés à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  entre  $20^\circ\text{C}$  et  $460^\circ\text{C}$

Pour la majorité des verres métalliques testés en compression, une faible plasticité est attendue à température ambiante avant rupture du matériau (Trexler & Thadhani, 2010). Il est également attendu que pour des températures se rapprochant de la température de transition vitreuse, l'échantillon se déforme plastiquement de manière homogène et sans rupture, car la température initie la mobilité atomique, ce qui implique une déformation homogène de l'échantillon (Huang et al., 2010). Dans ce cas-là, plus la température est élevée, plus la viscosité du matériau est faible et les niveaux de contrainte atteints sont bas, tout comme la hauteur de l'overshoot comme expliqué dans le Chapitre 1. Dans le cas du ZrCoAl, on observe un comportement de déformation homogène à partir de  $380^\circ\text{C}$ , soit  $80^\circ\text{C}$  sous  $T_g$  ( $0,89 T_g$ ). On relève cependant qu'à cette température en particulier, un des deux essais réalisés présente une rupture avec très peu de déformation plastique, tandis que le second présente un overshoot marqué mais se déforme plastiquement de manière homogène, ce cas est étudié plus particulièrement par la suite.

Le matériau atteint une limite d'élasticité d'environ 2000 MPa à  $20^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , mais la déformation plastique diminue avec la température passant de 0,073 à 0,015 entre la température ambiante et  $100^\circ\text{C}$ . À  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ , le matériau rompt sans présenter de ductilité, et atteint des niveaux de contrainte d'environ 1400 MPa. Il est également constaté un changement de pente dans le domaine élastique entre les essais jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , et les essais à  $300^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ , le module élastique en compression augmente. Il est généralement attendu des métaux une diminution du module élastique avec la température (Tepperneegg et al., 2016). Son augmentation dans le cas de nos essais peut être associée au fait que la raideur de la machine puisse varier avec la température, car celle-ci n'est pas corrigée comme ce peut être le cas en adaptant la pente de la zone élastique en fonction du module d'Young. Ici, nous ne connaissant pas l'évolution du module d'Young avec la température du matériau, nous choisissons pour toutes les courbes, de ne pas corriger la compressibilité de la machine, ce qui peut induire des perturbations dans la valeur de la pente du régime élastique, comme on peut le voir à partir de  $300^\circ\text{C}$ .

## Conclusion générale et perspectives

La Figure 2 montre l'évolution de la déformation plastique en fonction de la température relativement à  $T_g$ . Les mesures de déformation plastique sont obtenues à partir des courbes de la Figure 1, en mesurant l'étendue du domaine plastique avant rupture. Pour les températures supérieures à  $0,9 T_g$ , les flèches symbolisent l'idée que la déformation théoriquement accessible est bien plus élevée que celle obtenue, car la fin de l'essai est marquée par l'arrêt de la compression et non par la rupture du matériau comme c'est le cas pour les autres essais.

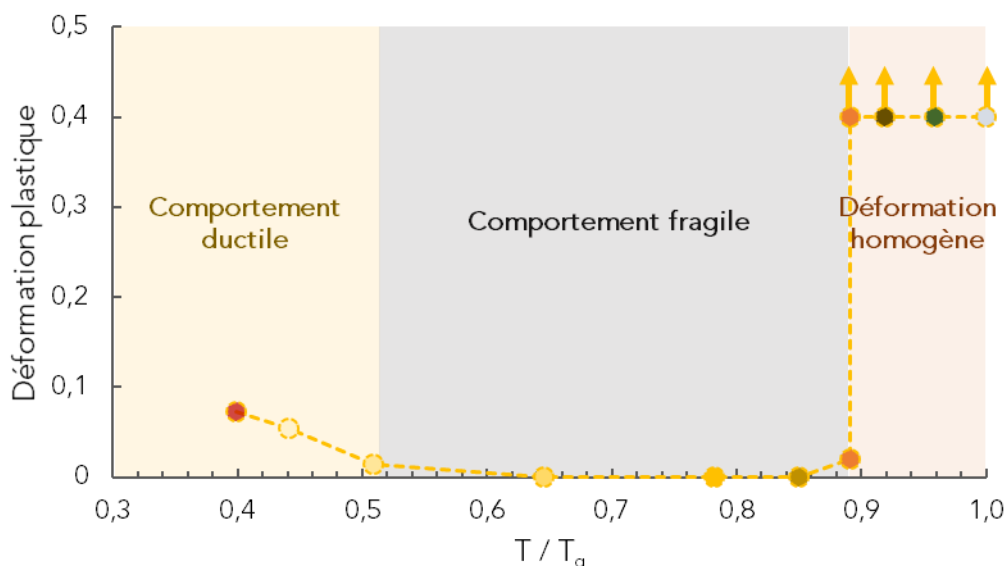


Figure 2 : Déformation plastique mesurée sur les courbes contrainte/déformation à partir des échantillons comprimés à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  en fonction de la température relative à  $T_g$

La capacité de déformation plastique est variable selon les températures d'essais. Il est ainsi possible de définir trois types de comportement avec la température, délimités par les droites en pointillés. Dans le cas à gauche aux températures les plus faibles jusqu'à environ  $0,5 T_g$ , le matériau se déforme jusqu'à sa limite élastique puis présente un comportement ductile avant de rompre. Dans la seconde zone, la plasticité du matériau est nulle, puis réaugmente à  $0,9 T_g$ . Au-delà, l'échantillon se déforme de manière homogène sans rupture, c'est ce qui définit la troisième zone.

Des observations similaires sont faites par quelques auteurs (Wang et al., 2017) (Asadi Khanouki et al., 2019). Leurs études permettent par ailleurs de prolonger les données aux valeurs cryogéniques jusqu'à  $0,1 T_g$ . La Figure 3 montre l'évolution du déplacement plastique en fonction de la température, pour trois alliages de différentes bases : le  $\text{Zr}_{46}(\text{Cu}_{4,5/5,5}\text{Ag}_{1/5,5})_{46}\text{Al}_8$ , le  $(\text{Ti}_{36,1}\text{Zr}_{33,2}\text{Ni}_{5,8}\text{Be}_{24,9})_{76}\text{Cu}_{24}$  et le  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ . Les essais mécaniques réalisés sont des essais de flexions trois points, ce qui diffère de nos compressions uniaxiales. En faisant l'hypothèse que les phénomènes observés sont issus des mêmes mécanismes, la comparaison de nos résultats avec ceux-ci reste fiable. L'ordonnée dans la Figure 3 est le déplacement plastique, il est pertinent pour des essais de flexion, mais moins adaptée pour nos essais de compression.

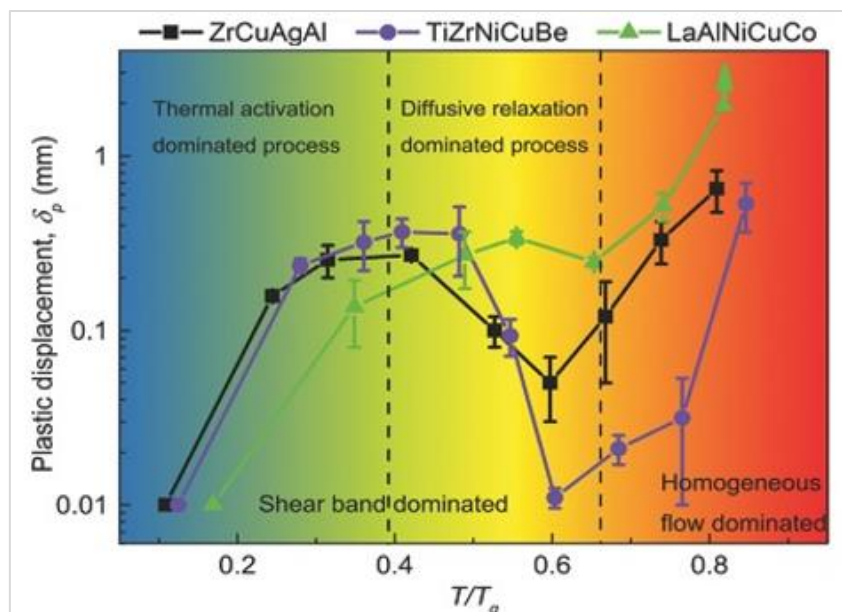


Figure 3 : Évolution du déplacement plastique en fonction de la température pour trois alliages testés en flexion trois points d'après (Wang et al., 2017)

On retrouve le même type de comportements que ceux obtenus sur notre alliage, pour le ZrCuAgAl et le TiZrNiCuBe pour lesquels on observe une diminution importante de la plasticité respectivement entre 0,4 et 0,6  $T_g$ , et 0,5 et 0,6  $T_g$ , puis une remontée au-delà de 0,6  $T_g$ . Dans le cas du LaAlNiCuCo, une très légère diminution de plasticité est observée entre 0,55 et 0,65  $T_g$ . Hormis cette valeur, l'allure générale du déplacement plastique est croissant avec la température. La composition du verre joue donc un rôle essentiel dans sa capacité à se déformer plastiquement dans le domaine des températures intermédiaires. Les domaines de températures, ainsi que la valeur relative du minimum de déplacement plastique varient d'un alliage à l'autre, tout comme la largeur de la zone de chaque type de comportement. Les auteurs définissent ainsi plusieurs régions où les comportements en déformation varient avec la température, et l'interprétation sur la présence de ces différentes régions est discutée plus loin.

Pour le ZrCoAl, le cas d'une déformation à 380°C semble être un point de bascule entre deux types de comportement. Afin de vérifier cette hypothèse, des essais sont reproduits à la même température en modifiant la vitesse de déformation, les courbes obtenues sont présentées en Figure 4.

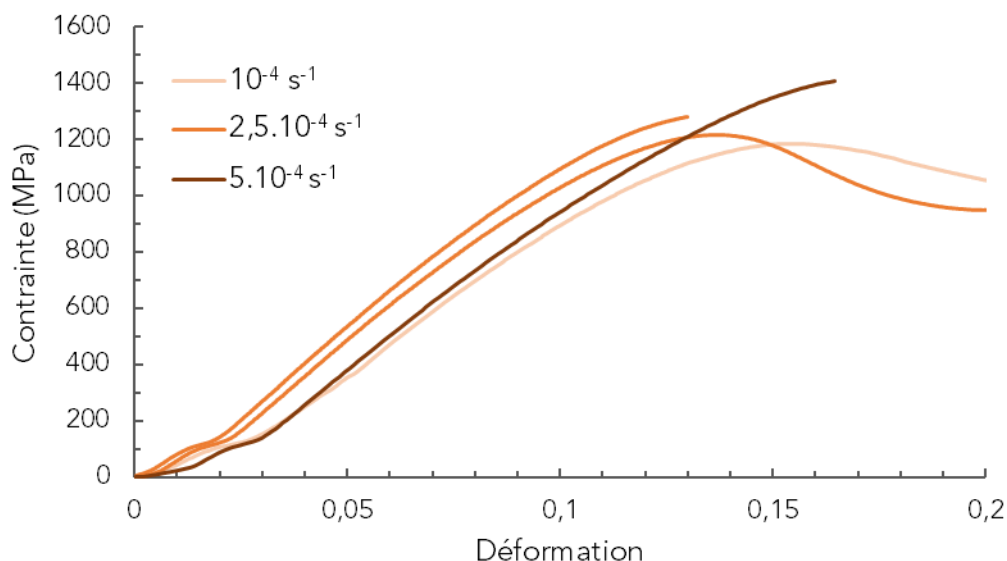


Figure 4 : Comparaison d'essais de compression à 380°C pour trois vitesses de déformation :  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Pour la vitesse de déformation la plus faible testée ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), l'échantillon se déforme de manière homogène, sans rupture de l'échantillon. À l'inverse pour la vitesse de déformation la plus élevée ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), l'échantillon rompt après une très faible déformation plastique. Les essais réalisés à une vitesse de déformation intermédiaire  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  semblent marquer une transition entre deux régimes pour cette température.

La condition d'essai à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour 380°C marque une transition entre deux régimes de déformation. En réduisant la température, la vitesse de déformation de transition entre les régimes serait également abaissée, et inversement en augmentant la température. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait multiplier les essais dans cette zone de transition et qualifier pour une température donnée, la vitesse de déformation intermédiaire aux deux comportements en déformation. Le passage d'un régime à un autre dans ces paramètres de transition est déterminé par la structure interne à chaque échantillon, générant la fissuration par une bande de cisaillement ou lui permettant de passer dans le régime de déformation homogène.

D'après une étude de flexion trois points sur le  $\text{Zr}_{46}(\text{Cu}_{4,5/5,5}\text{Ag}_{1/5,5})_{46}\text{Al}_8$  (Asadi Khanouki et al., 2017) (même alliage que présenté par Wang et al.), il est mis en avant la même constatation en fonction des vitesses de déplacement. La Figure 5 présente l'évolution de la plasticité en fonction de la température obtenues pour quatre vitesses de déplacement différentes.

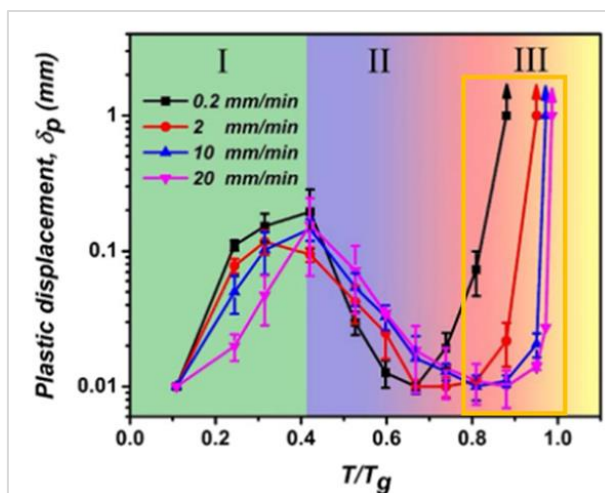


Figure 5 : Comparaison du déplacement plastique en fonction de la température relative à  $T_g$  pour 0,2, 2, 10 et 20 mm/min, pour un essai de flexion trois points sur le  $Zr_{46}(Cu_{4.5/5.5}Ag_{1/5.5})_{46}Al_8$ , d'après (Asadi Khanouki et al., 2017)

Pour une même température proche de  $T_g$  ( $T > 0,8 T_g$ ), plus la vitesse de déplacement est faible, plus la déformation plastique accessible est grande, jusqu'à passer dans le régime de déformation homogène et sans rupture. À  $0,9 T_g$ , pour une vitesse de déplacement de 0,2 mm/min, le déplacement plastique se fait sans rupture, pour 2 mm/min le déplacement plastique atteint est d'environ 0,1 mm, contre 0,01 mm à 10 mm/min.

La transition des régimes notés II et III se fait donc à des températures plus basses pour des vitesses de déformation faibles (ou vitesses de déplacement dans le cas de l'essai de flexion). Plus on laisse le temps au matériau d'activer ses mécanismes de déformation plastique, plus la déformation accessible est grande. Cette constatation est particulièrement valable pour des températures suffisamment importantes comme montré par l'encadré jaune de la Figure 5, en revanche entre  $0,4$  et  $0,7 T_g$ , les vitesses de déplacement influent de façon moins importante sur la déformation plastique. Il semblerait donc que les mécanismes mis en jeu dans la déformation aux températures intermédiaires ne soient pas les mêmes que ceux apparaissant à plus haute température, ainsi, la vitesse joue un rôle moins important à basse température c'est-à-dire sous  $0,8 T_g$  environ. Entre  $0,8 T_g$  et  $T_g$  la viscosité du matériau est directement reliée aux vitesses de déformation, donc il est plus aisé de déformer plastiquement un matériau déformé lentement car sa viscosité est plus grande.

Les températures relatives à  $T_g$  délimitant les différentes régions sont dépendantes du matériau d'étude et de la vitesse de déformation. Le décalage apparent des régions pour le ZrCoAl n'est donc pas nécessairement relié à un comportement particulier. De plus, nous réalisons des essais de compression contrairement aux résultats présentés où les auteurs étudient la flexion trois points. Pour les valeurs des températures relatives des différentes zones, la comparaison du ZrCoAl aux autres alliages reportés n'est pas directe, mais l'observation des mêmes phénomènes est constatée, ce qui illustre une similarité des mécanismes mis en jeu.

La rupture des échantillons après les essais de compression est nette, le faciès de rupture et la face latérale des plots sont observés. La Figure 6 présente deux plots après compression,



## Conclusion générale et perspectives

à gauche le plot testé à température ambiante, et à droite l'essai à 300°C. Ces échantillons sont choisis car considérés comme représentatifs des ruptures avec et sans plasticité.

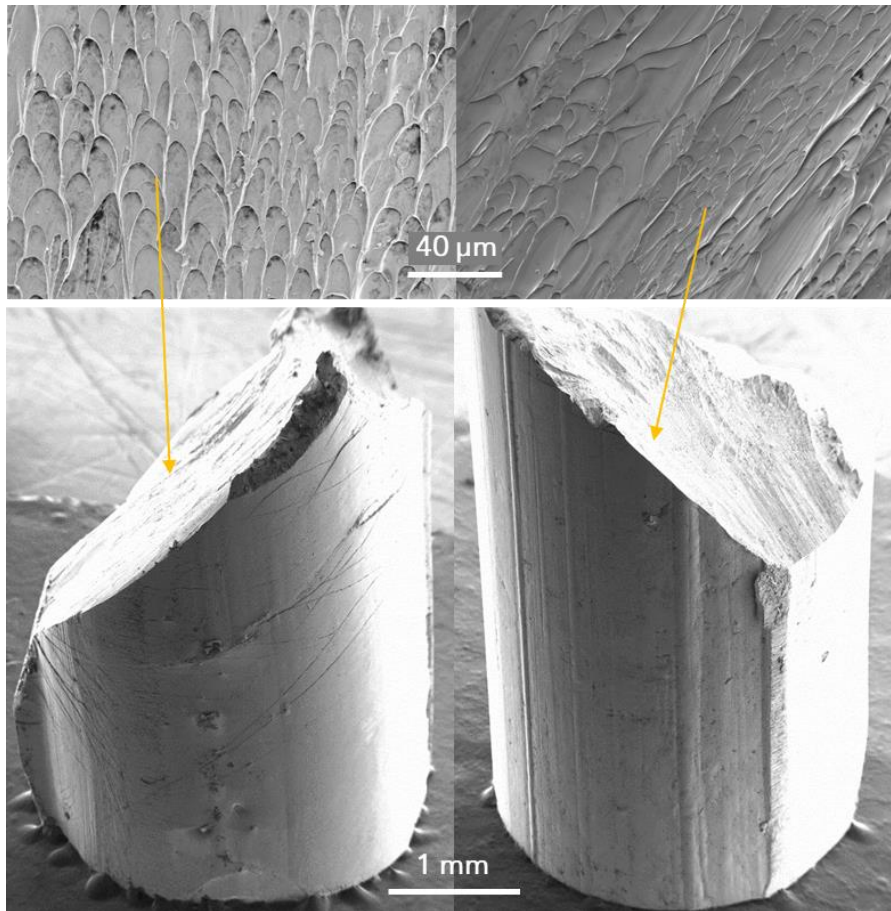


Figure 6 : Image MEB de plots après rupture suite à des essais en compression à température ambiante (gauche) et à 300°C (droite), avec faciès de rupture associé

Dans les deux cas, le plan de rupture est obtenu à environ 45° de la surface latérale, et présente des motifs en forme de veines, comme attendu lors de la rupture de matière par cisaillement. Dans le cas à température ambiante, des lignes parallèles à la rupture sont observées sur la face latérale de l'échantillon, elles correspondent à des bandes de cisaillement. Elles sont présentes uniquement pour les plots ayant rompu après être entrés en plasticité (essais à température ambiante, 50°C et 100°C), et ne sont pas observées dans les autres cas comme par exemple l'échantillon testé à 300°C à droite sur la figure. Une image des bandes de cisaillement observées au microscope optique est présentée en Figure 7.



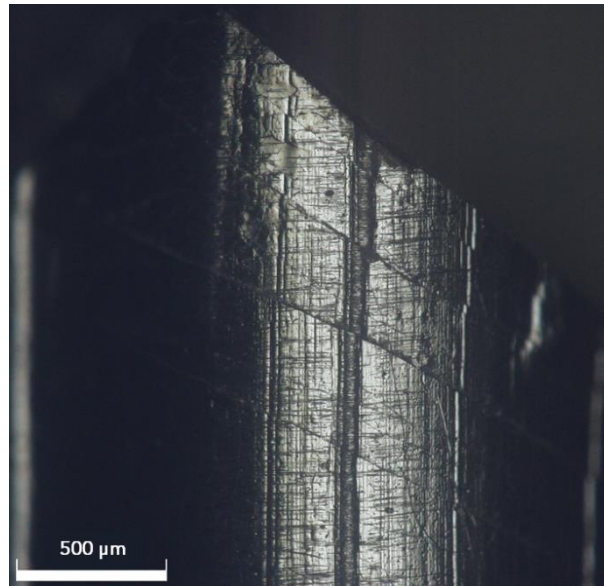


Figure 7 : Image au microscope optique d'un plot après rupture en compression à température ambiante – observation des bandes de cisaillement parallèle au plan de rupture

L'image présente la face latérale d'un plot après rupture en compression à température ambiante. Les lignes verticales sont des rayures obtenues après polissage grossier de la surface du plot, afin de retirer les aspérités, étant discontinues, elles mettent en avant le déplacement plastique du matériau par propagation des bandes de cisaillement.

Les différents modes de déformation en fonction de la température peuvent se résumer suivant cinq types de comportement, et illustrés par la Figure 8.

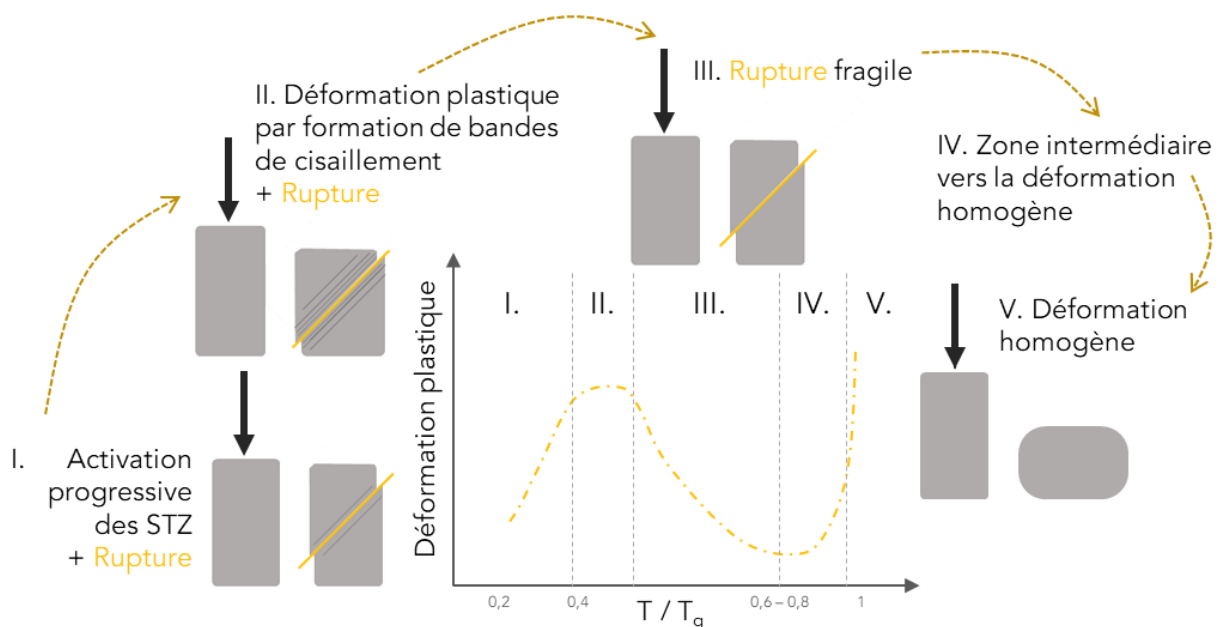


Figure 8 : Schéma de la déformation plastique en fonction de la température et différenciation des comportements en cinq zones schématisées – d'après les résultats sur le ZrCoAl et extrapolation aux températures cryogéniques selon les études sur d'autres alliages

La **région I** correspond à la gamme des températures cryogéniques, non étudiées dans notre cas mais dont les résultats sont issus des études bibliographiques présentées plus haut. Les échantillons déformés autour de  $0,3 T_g$  présentent une rupture fragile, et l'augmentation de la température permet une déformation plastique de plus en plus importante. Cette observation, et notamment la plasticité nulle aux températures les plus faibles, pour les trois alliages considérés par (Wang et al., 2017) montre la nécessité d'activer thermiquement les phénomènes de déformation plastique.

Une fois l'activation thermique des STZ enclenchée, un plateau de déformation plastique est atteint, généralement autour de la température ambiante, comme le présente alors la **région II**. Les bandes de cisaillement sont présentes uniquement lorsque l'alliage atteint sa limite élastique puis entre en plasticité, ce qui confirme l'activation des STZ dans cette région.

L'interprétation de la **région III** s'appuie sur une étude portée par (Ngai & León, 2002) mettant en avant la présence zones relaxées très localement dans les verres. Il s'agit d'une relaxation locale par diffusion mise en compétition de la déformation locale. La déformation plastique par bandes de cisaillement provenant de l'activation des STZ n'est plus possible, ce qui est confirmé par leur absence sur les plots après rupture dans cette région (Figure 6– droite). Le matériau ne présente alors pas de plasticité, et rompt dès sa sortie du domaine élastique par propagation d'une unique bande de cisaillement.

La **région IV** est une zone de transition dans laquelle la mobilité atomique croît avec l'augmentation de la température, la déformation se globalise à l'ensemble du volume, les échantillons présentent ainsi un début de capacité de déformation plastique mais finissent par rompre pour des valeurs de déformation plastique relativement faibles. Cette région se situe dans notre cas entre  $350^\circ\text{C}$  et  $380^\circ\text{C}$ , et marque une transition entre une déformation locale avec rupture fragile, vers le régime de déformation homogène.

Enfin, la **région V** marque le début de la déformation homogène, pour laquelle la mobilité atomique et donc la viscosité du matériau sont suffisamment grandes pour permettre aux échantillons de se déformer plastiquement de manière très importante. Pour une vitesse de déformation donnée, il faut atteindre une certaine température proche de  $T_g$  pour déformer un échantillon sans rupture.

Nous montrons dans ces travaux de thèse la spécificité du ZrCoAl sur des aspects de stabilité thermique à haute température notamment. Cependant au travers de ces quelques résultats préliminaires, le comportement aux températures intermédiaires semble être attendu, vis-à-vis des quelques études réalisées sur d'autres alliages dans la littérature. Il serait alors complémentaire d'effectuer des études similaires sur davantage de verres métalliques, pour comprendre le lien entre des phénomènes de réorganisation structurale, le comportement mécanique et la composition chimique.



Dans cette étude, nous cherchons à remplacer les pressions appliquées macroscopiquement en thermoformage par des pressions locales vues par chaque motif. Nous appliquons les calculs effectués pour des essais d'extrusion en proposant la méthode suivante.

Les moules Si utilisés pour le thermoformage comportent des cavités cylindriques, l'espacement entre deux centres de motifs est de  $300 \mu\text{m}$ , et l'on définit un diamètre  $d$  des motifs. Chaque plaque comportant une seule taille de motif. Le rapport d'extrusion  $r_e$  se calcule par le rapport d'une surface considérée  $A_0$  sur la surface occupée par les motifs  $A_f$ . Pour simplifier les calculs, nous prenons une surface carrée de  $600 \mu\text{m}$  de côté comportant quatre motifs comme illustré par la Figure a.1. Cette surface est reproduite sur l'ensemble du moule mais le rapport d'extrusion reste le même.

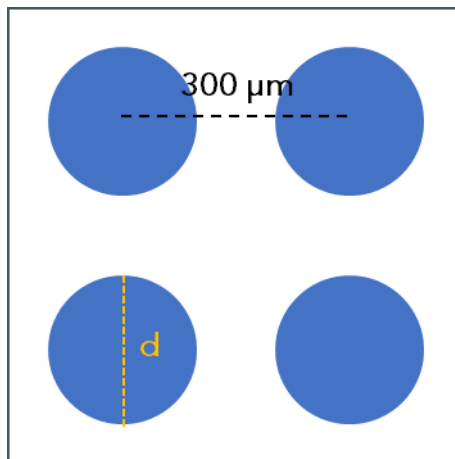


Figure a.1 : Schéma des surfaces considérées pour le calcul des rapports d'extrusion

La surface  $A_0 = 600^2 \mu\text{m}^2$ , et  $A_f = 4 \pi (d/2)^2 = \pi d^2$ . Le rapport d'extrusion  $r_e$  devient :

$$r_e = \frac{A_0}{A_f} = \frac{600^2}{\pi d^2}$$

La pression appliquée localement  $P$  est mesurée à partir de la pression moyenne appliquée macroscopiquement  $\bar{\sigma}$ , et sont reliées par la relation :

$$P = \bar{\sigma} \ln(r_e)$$

La plupart de nos essais sont effectués à une pression moyenne de 150 MPa. Les résultats sur les pressions vues au-dessus du motif sont présentés dans le Tableau a.1.

Tableau a.1 : Rapport d'extrusion et pression locale en fonction des diamètres de motifs pour une pression macroscopique de 150 MPa

$d (\mu\text{m})$	100	140	200
$r_e$	11,46	5,85	2,86
$P (\text{MPa})$	366	265	158

Les pressions calculées sont jusqu'à 2,4 fois plus importantes dans le cas des motifs les plus fins. Cela implique pour le calcul de la viscosité une valeur également 2,4 fois plus importante.

Nous mettons cependant en avant deux différences par rapport à des essais d'extrusion. Dans un premier temps, le matériau n'est pas confiné latéralement sur le moule ce qui induit un étalement pendant la compression. Cela signifie que la pression calculée par cette méthode serait en réalité surestimée. Ensuite, le moule fragile se casse lors des essais créant des forces de cisaillement entre le moule et le verre, la pression appliquée n'est donc pas uniformément répartie sur toute la surface de l'échantillon. Pour ces raisons, pour les différentes études réalisées dans le Chapitre 5, nous conservons la pression macroscopiquement appliquée dans les calculs.



## Références

# Références

---

- ANTONOWICZ, J., PIETNOCZKA, A., DROBIAZG, T., ALMYRAS, G. A., PAPAGEORGIOU, D. G. & EVANGELAKIS, G. A. (2012). Icosahedral order in Cu-Zr amorphous alloys studied by means of X-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine* **92**, 1865–1875.
- ARGON, A. S. (1979). Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica* **27**, 47–58.
- ASADI KHANOUKI, M. T., TAVAKOLI, R. & AASHURI, H. (2017). Effect of the strain rate on the intermediate temperature brittleness in Zr-based bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **475**, 172–178.
- (2019). On the origin of intermediate temperature brittleness in La-based bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **770**, 535–539.
- AUDOUIARD, É. (2011). Lasers à impulsions ultrabrèves: applications. *Optique Photonique*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/e6455> (Accessed September 9, 2022).
- BLETRY, M. (2004). 'Deformation in the glass transition range of zirconium based bulk metallic glasses'. Theses, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00009893> (Accessed July 27, 2020).
- BLETRY, M., GUYOT, P., BLANDIN, J. J. & SOUBEYROUX, J. L. (2006). Free volume model: High-temperature deformation of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Materialia* **54**, 1257–1263.
- CHAMPION, Y. (2011). Alliages métalliques amorphes. 31.
- CHAMPION, Y. & BLETRY, M. (2009). Propriétés mécaniques des verres métalliques. 25.
- CHATTERJEE, R. (2017). Manufacturing of Metallic Glasses. 6.
- CHAUDHARI, P. & TURNBULL, D. (1978). Structure and Properties of Metallic Glasses. *Science* **199**, 11–21.
- CHEN, H. S. (1974). Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica* **22**, 1505–1511.
- CHEN, H. S. (1976). Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses. *Materials Science and Engineering* **23**, 151–154.
- CHEN, Q., LIU, L. & CHAN, K. C. (2006). Crystallization kinetics of the Zr<sub>55.9</sub>Cu<sub>18.6</sub>Ta<sub>8</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub> bulk metallic glass matrix composite under isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **419**, 71–75.
- CHEN, Y. & JIANG, J.-Z. (2020a). A novel strategy to design Zr–Co–Al BMG composites containing only B2–ZrCo phase. *Intermetallics* **123**, 106821.



## Références

- (2020b). Formation of the B2–ZrCo phase and micro-hardness evolution in Zr–Co–Al BMGs via conventional and flash annealing. *Journal of Alloys and Compounds* **834**, 154230.
- CHEN, Y., TANG, C. & JIANG, J.-Z. (2020). Recent development of ZrCo-based BMGs and their composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **546**, 120288.
- CHENG, Y. T., HAO, Q., PELLETIER, J. M., PINEDA, E. & QIAO, J. C. (2021). Modelling and physical analysis of the high-temperature rheological behavior of a metallic glass. *International Journal of Plasticity* **146**, 103107.
- COHEN, M. H. & GREY, G. S. (1979). Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Physical Review B* **20**, 1077–1098.
- DONG, Q., PAN, Y. J., TAN, J., QIN, X. M., LI, C. J., GAO, P., FENG, Z. X., CALIN, M. & ECKERT, J. (2019). A comparative study of glass-forming ability, crystallization kinetics and mechanical properties of Zr<sub>55</sub>Co<sub>25</sub>Al<sub>20</sub> and Zr<sub>52</sub>Co<sub>25</sub>Al<sub>23</sub> bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **785**, 422–428.
- DONG, W., GE, J., KE, Y., YING, H., ZHU, L., HE, H., LIU, S., LU, C., LAN, S., ALMER, J., REN, Y. & WANG, X.-L. (2020). In-situ observation of an unusual phase transformation pathway with Guinier-Preston zone-like precipitates in Zr-based bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **819**, 153049.
- DONNADIEU, P. (2008). Measuring the particle density of a nanocrystal deposit using DF images and a reciprocal space analysis. In *EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany*, Luysberg, M., Tillmann, K. & Weirich, T. (Eds.), pp. 187–188. Berlin, Heidelberg: Springer.
- DU, Q., LIU, X., FAN, H., ZENG, Q., WU, Y., WANG, H., CHATTERJEE, D., REN, Y., KE, Y., VOYLES, P. M., LU, Z. & MA, E. (2020). Reentrant glass transition leading to ultrastable metallic glass. *Materials Today* **34**, 66–77.
- DUBACH, A., DALLA TORRE, F. H. & LÖFFLER, J. F. (2007). Deformation kinetics in Zr-based bulk metallic glasses and its dependence on temperature and strain-rate sensitivity. *Philosophical Magazine Letters* **87**, 695–704.
- EVENSON, Z., NALEWAY, S. E., WEI, S., GROSS, O., KRIZIC, J. J., GALLINO, I., POSSART, W., STOMMEL, M. & BUSCH, R. (2014).  $\beta$  relaxation and low-temperature aging in a Au-based bulk metallic glass: From elastic properties to atomic-scale structure. *Physical Review B* **89**, 174204.
- FALK, M. L. & LANGER, J. S. (1998). Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. **14**.
- GAO, Q., JIAN, Z., XU, J., ZHU, M., CHANG, F. & HAN, A. (2016). Crystallization kinetics of the Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> metallic glass under isothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry* **244**, 116–119.
- GLORANT, T. (2003). Microhardness and abrasive wear resistance of metallic glasses and nanostructured composite materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **316**, 96–103.

## Références

- GRAVIER, S. (2006). 'Comportement mécanique des verres métalliques massifs - Effet d'une cristallisation partielle'. phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00124650> (Accessed June 12, 2020).
- GREER, A. L., CHENG, Y. Q. & MA, E. (2013). Shear bands in metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **74**, 71–132.
- GRUENWALD, G. (2018). Thermoforming: A Plastics Processing Guide. May 4 <https://www.taylorfrancis.com/books/9781351408295> (Accessed August 23, 2021).
- GUÉRIN, E. (2022). 'Processing and properties of a Zr-Co-Al BMG for biomedical applications'. Theses, Université Grenoble Alpes <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03685387> (Accessed August 17, 2022).
- GUN, B., LAWS, K. J. & FERRY, M. (2006). Superplastic flow of a Mg-based bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 3896–3902.
- HASAN, M., SCHROERS, J. & KUMAR, G. (2015). Functionalization of Metallic Glasses through Hierarchical Patterning. *Nano Letters* **15**, 963–968.
- HASAN, M., WARZYWODA, J. & KUMAR, G. (2018). Decoupling the effects of surface texture and chemistry on the wetting of metallic glasses. *Applied Surface Science* **447**, 355–362.
- HE, J. J., LI, N., TANG, N., WANG, X. Y., ZHANG, C. & LIU, L. (2012). The precision replication of a microchannel mould by hot-embossing a Zr-based bulk metallic glass. *Intermetallics* **21**, 50–55.
- HERVIER, P. (2017). 'Surface functionalization of zirconium based metallic glasses.' phdthesis, Instituto superior técnico (Lisbonne) <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01737465> (Accessed June 12, 2020).
- DE HEY, P., SIETSMA, J. & VAN DEN BEUKEL, A. (1998). Structural disordering in amorphous Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> induced by high temperature deformation. *Acta Materialia* **46**, 5873–5882.
- HU, Z., GORUMLU, S., AKSAK, B. & KUMAR, G. (2015). Patterning of metallic glasses using polymer templates. *Scripta Materialia* **108**, 15–18.
- HUANG, Y., SHEN, J., SUN, Y., SUN, J. & CHEN, J. J. J. (2010). High temperature deformation behaviors of Ti<sub>40</sub>Zr<sub>25</sub>Ni<sub>3</sub>Cu<sub>12</sub>Be<sub>20</sub> bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds* **504**, S82–S85.
- INOUE, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia* **48**, 279–306.
- INOUE, A., NEGISHI, T., KIMURA, H. M., ZHANG, T. & YAVARI, A. R. (1998). High Packing Density of Zr- and Pd-Based Bulk Amorphous Alloys. *Materials Transactions, JIM* **39**, 318–321.
- IVANOV, YU. P., MEYLAN, C. M., PANAGIOTOPOULOS, N. T., GEORGARAKIS, K. & GREER, A. L. (2020). In-situ TEM study of the crystallization sequence in a gold-based metallic glass. *Acta Materialia* **196**, 52–60.
- JAGDALE, S., HU, Q., ECKER, M. & KUMAR, G. (2021). Biocompatibility and thermoplastic formability of Pt-based metallic glasses. *Materials Letters* **295**, 129870.

## Références

- JIANG, H. Y., LUO, P., WEN, P., BAI, H. Y., WANG, W. H. & PAN, M. X. (2016). The near constant loss dynamic mode in metallic glass. *Journal of Applied Physics* **120**, 145106.
- JIAO, Y., BROUSSEAU, E., SHEN, X., WANG, X., HAN, Q., ZHU, H., BIGOT, S. & HE, W. (2020). Investigations in the fabrication of surface patterns for wettability modification on a Zr-based bulk metallic glass by nanosecond laser surface texturing. *Journal of Materials Processing Technology* **283**, 116714.
- JUNG, H. Y. & YI, S. (2013). Effect of Cu addition on nanocrystallization behaviors and magnetic properties of the Fe<sub>76.5-x</sub>C<sub>6.0</sub>Si<sub>3.3</sub>B<sub>5.5</sub>P<sub>8.7</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0–3at.%) bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds* **561**, 76–81.
- KAWAMURA, Y. & INOUE, A. (1999). Flow Stress and Elongation of Superplastic Deformation in La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> Metallic Glass. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **601**, 303.
- KAWAMURA, Y., NAKAMURA, T., KATO, H., MANO, H. & INOUE, A. (2001). Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A* **304–306**, 674–678.
- KAZEMI, H., CATTIN, C., HODEL, G., PACHOVA, T. & WEBER, L. (2017). Effects of partial crystallization in Pt-Si-B-based bulk metallic glasses on glass transition and crystallization of the remaining amorphous matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids* **460**, 66–73.
- KISSINGER, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry* **29**, 1702–1706.
- KLEMENT, W., WILLENS, R. H. & DUWEZ, P. (1960). Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. *Nature* **187**, 869–870.
- KRIEGER, I. M. (1972). Rheology of monodisperse latices. *Advances in Colloid and Interface Science* **3**, 111–136.
- KRIEGER, I. M. & DOUGHERTY, T. J. (1959). A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology* **3**, 137–152.
- KUMAR, G. & SCHROERS, J. (2008). Write and erase mechanisms for bulk metallic glass. *Applied Physics Letters* **92**, 031901.
- KYEONG, J. S., KIM, D. H., LEE, J. I. & PARK, E. S. (2012). Effects of alloying elements with positive enthalpy of mixing in Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>10</sub> bulk-forming metallic glasses. *Intermetallics* **31**, 9–15.
- LAN, S., REN, Y., WEI, X. Y., WANG, B., GILBERT, E. P., SHIBAYAMA, T., WATANABE, S., OHNUMA, M. & WANG, X.-L. (2017). Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in Pd-Ni-P metallic glasses. *Nature Communications* **8**, 14679.
- LEE, K. S., JUN, H.-J., KIM, D. W., ECKERT, J. & CHANG, Y. W. (2007). Structural Relaxation and Crystallization of a Zr<sub>44</sub>Ti<sub>11</sub>Cu<sub>9.8</sub>Ni<sub>10.2</sub>Be<sub>25</sub> Bulk Metallic Glass. *MATERIALS TRANSACTIONS* **48**, 1722–1728.
- LI, C., ZHU, F., ZHANG, X., DING, J., YIN, J., WANG, Z., ZHAO, Y. & KOU, S. (2018). The rheological behavior and thermoplastic deformation of Zr-based bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **492**, 140–145.

## Références

- LI, H. F. & ZHENG, Y. F. (2016). Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* **36**, 1–20.
- LI, N., CHEN, W. & LIU, L. (2016). Thermoplastic Micro-Forming of Bulk Metallic Glasses: A Review. *JOM* **68**, 1246–1261.
- LI, N., CHEN, Y., JIANG, M. Q., LI, D. J., HE, J. J., WU, Y. & LIU, L. (2013). A thermoplastic forming map of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Materialia* **61**, 1921–1931.
- LI, N., LI, D. J. & LIU, L. (2013). Correlation between flow characteristics and interfacial friction behaviour of a Zr-based metallic glass during micro-extrusion. *Philosophical Magazine* **93**, 1859–1872.
- LI, N., XU, E., LIU, Z., WANG, X. & LIU, L. (2016). Tuning apparent friction coefficient by controlled patterning bulk metallic glasses surfaces. *Scientific Reports* **6**, 39388.
- LIU, S. T., WANG, Z., PENG, H. L., YU, H. B. & WANG, W. H. (2012). The activation energy and volume of flow units of metallic glasses. *Scripta Materialia* **67**, 9–12.
- LIU, X., HUI, X. & CHEN, G. L. (2005). Crystallization Kinetics of Zr<sub>65</sub>Ni<sub>25</sub>Ti<sub>10</sub> Metallic Glass Alloy. *Materials Science Forum* **475–479**, 3385–3388.
- LIU, X. J., HUI, X. D., CHEN, G. L. & SUN, M. H. (2008). In situ synchrotron SAXS study of nanocrystallization in Zr<sub>65</sub>Ni<sub>25</sub>Ti<sub>10</sub> metallic glass. *Intermetallics* **16**, 10–15.
- LIU, Y., LIU, J., LI, S., HAN, Z., YU, S. & REN, L. (2014). Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy. *Journal of Materials Science* **49**, 1624–1629.
- LIU, Z. & SCHROERS, J. (2015). General nanomoulding with bulk metallic glasses. *Nanotechnology* **26**, 145301.
- LONG, Y., CAO, Q. P., WANG, X. L., XU, T. D., SU, Y., WANG, X. D., DING, S. Q., ZHANG, D. X. & JIANG, J. Z. (2022). Effect of Al composition tuning on properties and structure in Zr-Co-Al metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds* **907**, 164534.
- LOU, H. B., WANG, X. D., XU, F., DING, S. Q., CAO, Q. P., HONO, K. & JIANG, J. Z. (2011). 73 mm-diameter bulk metallic glass rod by copper mould casting. *Applied Physics Letters* **99**, 051910.
- LOUZGUINE-LUZGIN, D., LOUZGUINA-LUZGINA, L. & CHURYUMOV, A. (2012). Mechanical Properties and Deformation Behavior of Bulk Metallic Glasses. *Metals* **3**, 1–22.
- LOUZGUINE-LUZGIN, D. V., NGUYEN, H. K., NAKAJIMA, K., KETOV, S. V. & TRIFONOV, A. S. (2016). A study of the nanoscale and atomic-scale wear resistance of metallic glasses. *Materials Letters* **185**, 54–58.
- LOZADA-FLORES, O., FIGUEROA, I. A., LARA, G. A., GONZALEZ, G., BORJA-SOTO, C. & VERDUZCO, J. A. (2017). Crystallization kinetics of Cu<sub>55</sub>Hf<sub>45</sub> glassy alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **460**, 1–5.
- LUAN, H., ZHANG, X., DING, H., ZHANG, F., LUAN, J. H., JIAO, Z. B., YANG, Y.-C., BU, H., WANG, R., GU, J., SHAO, C., YU, Q., SHAO, Y., ZENG, Q., CHEN, N., LIU, C. T. & YAO, K.-F. (2022). High-entropy induced a glass-to-glass transition in a metallic glass. *Nature Communications* **13**, 2183.

## Références

- MAHMOODAN, M., GHOLAMIPOUR, R. & SOHRABI, S. (2021). Tuning Glass Formation and Mechanical Properties of ZrCoAl(Nb) Bulk Metallic Glass with Nb Microalloying Process. *Transactions of the Indian Institute of Metals* **74**, 1603–1609.
- MIRACLE, D. B. (2004). A structural model for metallic glasses. *Nature Materials* **3**, 697–702.
- MOHAMMADI RAHVARD, M., TAMIZIFAR, M. & BOUTORABI, S. M. A. (2018a). The effect of Ag addition on the non-isothermal crystallization kinetics and fragility of Zr<sub>56</sub>Co<sub>28</sub>Al<sub>16</sub> bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **481**, 74–84.
- (2018b). Non-isothermal crystallization kinetics and fragility of Zr<sub>56</sub>Co<sub>28</sub>Al<sub>16</sub> and Zr<sub>56</sub>Co<sub>22</sub>Cu<sub>6</sub>Al<sub>16</sub> bulk metallic glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **134**, 903–914.
- NGAI, K. L. & LEÓN, C. (2002). Cage decay, near constant loss, and crossover to cooperative ion motion in ionic conductors: Insight from experimental data. *Physical Review B* **66**, 064308.
- NIEH, T. G., WADSWORTH, J., LIU, C. T., OHKUBO, T. & HIROTSU, Y. (2001). Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. *Acta Materialia* **49**, 2887–2896.
- NISHIYAMA, N., TAKENAKA, K., MIURA, H., SAIDOH, N., ZENG, Y. & INOUE, A. (2012). The world's biggest glassy alloy ever made. *Intermetallics* **30**, 19–24.
- OH, H. S., KIM, S. Y., RYU, C. W. & PARK, E. S. (2020). A criterion of ideal thermoplastic forming ability for metallic glasses. *Scripta Materialia* **187**, 221–226.
- PENG, C., CHEN, Z. H., ZHAO, X. Y., ZHANG, A. L., ZHANG, L. K. & CHEN, D. (2014). Crystallization kinetics of Zr<sub>60</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **405**, 7–11.
- PRATAP, A. & PATEL, A. T. (2012). Crystallization Kinetics of Metallic Glasses. *Advances in Crystallization Processes* **21**.
- QIAN, Y., HUANG, H., WANG, C., YU, P., XU, J. & ZHANG, Z. (2021). Formation of leaf-shaped microstructure on Zr-based metallic glass via nanosecond pulsed laser irradiation. *Journal of Manufacturing Processes* **72**, 61–70.
- QIAO, J. C. & PELLETIER, J. M. (2011). Enthalpy relaxation in Cu<sub>46</sub>Zr<sub>45</sub>Al<sub>7</sub>Y<sub>2</sub> and Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glasses by differential scanning calorimetry (DSC). *Intermetallics* **19**, 9–18.
- QIAO, J. C., PELLETIER, J. M., ESNOUF, C., LIU, Y. & KATO, H. (2014). Impact of the structural state on the mechanical properties in a Zr–Co–Al bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds* **607**, 139–149.
- QUEMADA, D. (1998). Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited. *The European Physical Journal Applied Physics* **1**, 119–127.
- RASHIDI, R., MALEKAN, M. & GHOLAMIPOUR, R. (2018). Crystallization kinetics of Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub> and (Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub>)<sub>99</sub>Sn<sub>1</sub> bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **498**, 272–280.

## Références

- RAUCH, E. F. & VÉRON, M. (2014). Automated crystal orientation and phase mapping in TEM. *Materials Characterization* **98**, 1–9.
- RAUCH, E. F., VÉRON, M., NICOLOPOULOS, S. & BULTREYS, D. (2012). Orientation and Phase Mapping in TEM Microscopy (EBSD-TEM Like): Applications to Materials Science. *Solid State Phenomena* **186**, 13–15.
- ROIK, O. S., SAMSONNIKOV, O. V., KAZIMIROV, V. P., SOKOLSKII, V. E. & GALUSHKO, S. M. (2010). Medium-range order in Al-based liquid binary alloys. *Journal of Molecular Liquids* **151**, 42–49.
- SAOTOME, Y., FUKUDA, Y., YAMAGUCHI, I. & INOUE, A. (2007). Superplastic nanoforming of optical components of Pt-based metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds* **434–435**, 97–101.
- SARAC, B., BERA, S., BALAKIN, S., STOICA, M., CALIN, M. & ECKERT, J. (2017). Hierarchical surface patterning of Ni- and Be-free Ti- and Zr-based bulk metallic glasses by thermoplastic net-shaping. *Materials Science and Engineering: C* **73**, 398–405.
- SCHROERS, J. (2010). Processing of Bulk Metallic Glass. *Advanced Materials* **22**, 1566–1597.
- SCHROERS, J., PHAM, Q. & DESAI, A. (2007). Thermoplastic Forming of Bulk Metallic Glass— A Technology for MEMS and Microstructure Fabrication. *Journal of Microelectromechanical Systems* **16**, 240–247.
- SERGUEEVA, A. V., MARA, N. A., KUNTZ, J. D., LAVERNIA, E. J. & MUKHERJEE \*, A. K. (2005). Shear band formation and ductility in bulk metallic glass. *Philosophical Magazine* **85**, 2671–2687.
- SONG, L., XU, W., HUO, J., WANG, J.-Q., WANG, X. & LI, R. (2018). Two-step relaxations in metallic glasses during isothermal annealing. *Intermetallics* **93**, 101–105.
- SPAEPEN, F. (1977). A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica* **25**, 407–415.
- SURYANARAYANA, C. & INOUE, A. (2017). *Bulk Metallic Glasses*. CRC Press.
- TAN, J., PAN, F. S., ZHANG, Y., SUN, B. A., HE, J., ZHENG, N., STOICA, M., KÜHN, U. & ECKERT, J. (2012). Formation of Zr–Co–Al bulk metallic glasses with high strength and large plasticity. *Intermetallics* **31**, 282–286.
- TAN, C. G., TIAN, Y. B., LI, W. & LIN, J. G. (2013). Effects of the non-newtonian deformation on the crystallization behavior in a cu-based bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering: A* **586**, 53–56.
- TAN, J., ZHANG, Y., STOICA, M., KÜHN, U., MATTERN, N., PAN, F. S. & ECKERT, J. (2011). Study of mechanical property and crystallization of a ZrCoAl bulk metallic glass. *Intermetallics* **19**, 567–571.
- TEPPERNEGG, T., KLÜNSNER, T., KREMSNER, C., TRITREMMEL, C., CZETTL, C., PUCHEGGER, S., MARSONER, S., PIPPAN, R. & EBNER, R. (2016). High temperature mechanical properties of WC–Co hard metals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **56**, 139–144.

## Références

- TREXLER, M. M. & THADHANI, N. N. (2010). Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science* **55**, 759–839.
- TURNBULL, D. & COHEN, M. H. (1961). Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics* **34**, 120–125.
- WADA, T., QIN, F., WANG, X., YOSHIMURA, M., INOUE, A., SUGIYAMA, N., ITO, R. & MATSUSHITA, N. (2009). Formation and bioactivation of Zr-Al-Co bulk metallic glasses. *J. Mater. Res.* **24**, 8.
- WANG, C., CAO, Q. P., WANG, X. D., ZHANG, D. X., RAMAMURTY, U., NARAYAN, R. L. & JIANG, J.-Z. (2017). Intermediate Temperature Brittleness in Metallic Glasses. *Advanced Materials* **29**, 1605537.
- WANG, Q., BLANDIN, J.-J., SUERY, M., VAN DE MOORTELE, B. & PELLETIER, J.-M. (2002). High temperature deformation of a fully amorphous and partially crystallized bulk metallic glass. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **27**, 19–24.
- WANG, R. (1979). Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys. *Nature* **278**, 700–704.
- YANG, L., SHEN, X., YANG, Q., LIU, J., WU, W., LI, D., DU, J., ZHANG, B. & FAN, S. (2021). Fabrication of biomimetic anisotropic super-hydrophobic surface with rice leaf-like structures by femtosecond laser. *Optical Materials* **112**, 110740.
- YAO, Z. F., QIAO, J. C., PELLETIER, J. M. & YAO, Y. (2016). High temperature deformation behaviors of the Zr<sub>63.36</sub>Cu<sub>14.52</sub>Ni<sub>10.12</sub>Al<sub>12</sub> bulk metallic glass. *Journal of Materials Science* **51**, 4079–4087.
- (2020). Effect of Zener-Hollomon parameter on the flow behavior of Zr-based metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds* **819**, 152987.
- YOKOYAMA, Y. & INOUE, A. (2007). Compositional Dependence of Thermal and Mechanical Properties of Quaternary Zr-Cu-Ni-Al Bulk Glassy Alloys. *Materials Transactions* **48**, 1282–1287.
- YU, H.-B., WANG, W.-H. & SAMWER, K. (2013). The  $\beta$  relaxation in metallic glasses: an overview. *Materials Today* **16**, 183–191.
- ZENER, C. & HOLLOWAY, J. H. (1944). Effect of Strain Rate Upon Plastic Flow of Steel. *Journal of Applied Physics* **15**, 22–32.
- ZHANG, T., YE, F., WANG, Y. L. & LIN, J. P. (2008). Structural Relaxation of La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub> Bulk Metallic Glass. *Metallurgical and Materials Transactions A* **39**, 1953–1957.





# Résumé

---

Les verres métalliques possèdent de très bonnes propriétés mécaniques à température ambiante, ainsi qu'une grande ductilité à haute température, permettant de les mettre en forme. C'est cette capacité qui est mise en avant dans ces travaux de thèse, notre objectif étant de parvenir à la mise en forme du matériau par le procédé de thermoformage. Les températures permettant la déformation des verres sont comprises dans ce que l'on nomme la zone de liquide surfondu, comprise entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation de l'alliage. L'étude porte sur l'alliage  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  dont les propriétés à température ambiante semblent prometteuses, notamment pour des applications biomédicales, mais dont l'étude du comportement à chaud n'est pas reportée dans la littérature. Nous nous intéressons à sa stabilité thermique et à son comportement mécanique à haute température en vue du thermoformage. Les analyses structurales effectuées en DSC, DRX et MET mettent en avant des comportements spécifiques au matériau, comme une apparition rapide de nanocristaux lors de traitements thermiques dans zone de liquide surfondu, se poursuivant sur des temps longs. Cette nanocristallisation impacte les propriétés mécaniques de l'alliage en agissant comme durcissant structuraux, impliquant une haute viscosité de l'alliage et un comportement non-Newtonien. Ceci étant a priori des propriétés non-idéales pour le thermoformage. Grâce aux études structurales et mécaniques, nous parvenons à définir des conditions d'essai permettant de mettre en forme le  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  par thermoformage de surface.

# Abstract

---

Metallic glasses exhibit good mechanical properties at room temperature, and great ductility at high temperature leading to the ability to be shaped. This thesis focuses on that capacity with the objective to shape the material through thermoplastic forming. Temperatures in the supercooled liquid region are studied, between the glass transition temperature and the crystallization temperature of the alloy. The  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  is chosen for its mechanical properties at room temperature that seem interesting for biomedical applications. However, its behavior at high temperature has never been reported on the literature. We study its thermal stability and its mechanical behavior at high temperature for thermoplastic forming. Structural analyses are performed with DSC, XRD and TEM and show quite specific aspects of the material like an early nucleation of nanocrystals during thermal treatment in the supercooled liquid region, that takes time to be over. This nanocrystallization changes the material deformation with a structural hardening, leading to high level of viscosity and a non-Newtonian behavior. These should be non-ideal properties for thermoplastic forming, but with our structural and mechanical studies, we perform to select process conditions to shape the  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  through surface patterning.