



HAL
open science

Comportement dynamique sous choc laser de verres métalliques base zirconium : D'une étude macroscopique pour des impacts hypervéloces à une étude microscopique sur la piste de changements structuraux

Yoann Raffray

► **To cite this version:**

Yoann Raffray. Comportement dynamique sous choc laser de verres métalliques base zirconium : D'une étude macroscopique pour des impacts hypervéloces à une étude microscopique sur la piste de changements structuraux. Matériaux. Université de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023URENS100 . tel-04583920

HAL Id: tel-04583920

<https://theses.hal.science/tel-04583920>

Submitted on 22 May 2024

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.

COLLEGE SCIENCES DE LA MATIERE

DOCTORAL DES MOLECULES

BRETAGNE ET MATERIAUX



Université
de Rennes

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 638

Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

Yoann RAFFRAY

Comportement dynamique sous choc laser de verres métalliques base zirconium : D'une étude macroscopique pour des impacts hypervéloces à une étude microscopique sur la piste de changements structuraux

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 20/12/2023

Unité de recherche : Département Mécanique et Verres, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251

Rapporteurs avant soutenance :

Laurent VIDEAU, Directeur de Recherche – CEA, DAM, DIF
Jean-Marc CHEVALIER, Directeur de Recherche – CEA, DAM, CESTA

Composition du Jury :

Président : Laurent VIDEAU, Directeur de Recherche – CEA, DAM, DIF
Examineurs : Jean-Marc CHEVALIER, Directeur de Recherche – CEA, DAM, CESTA
Anne TANGUY, Professeur des Universités – INSA Lyon
Stéphanie BRYGOO, Ingénieur de Recherche – CEA, DAM, DIF
Rémi DAUDIN, Chargé de Recherche – CNRS, Université Grenoble Alpes, SIMaP
Didier LOISON, Maître de Conférences – Université de Rennes, IPR
Dir. de thèse : Jean-Christophe SANGLEBOEUF, Professeur des Universités – Université de Rennes, IPR
Co-dir. de thèse : Alessandra BENUZZI-MOUNAIX, Directeur de Recherche – CNRS, École Polytechnique, LULI

Invités :

Laurent BERTHE, Directeur de Recherche – CNRS, ENSAM Paris Tech

Remerciements

Il est grand temps de mettre un terme à la rédaction de ce manuscrit avec les incontournables remerciements. Retraçons ensemble ces trois dernières années mais en mettant cette fois les sciences de côté.

Pour commencer, un grand merci à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux et, surtout, de m'écouter parler pendant 45 minutes. Merci à vous Stéphanie Brygoo, Anne Tanguy et Rémi Daudin. Mention spéciale à Jean-Marc Chevalier et Laurent Videau qui ont eu la lourde tâche de rapporter mon manuscrit et même de présider ce jury pour Laurent. Enfin, merci à Laurent Berthe d'avoir accepté l'invitation à ma soutenance. Tu as suivi l'avancée de ma thèse pendant ces trois années et, surtout, m'as beaucoup aidé. T'inviter à ma soutenance était la moindre des choses.

Pour m'avoir accompagné tout au long de ces trois années, je tiens maintenant à remercier mes encadrants. Merci à Jean-Christophe Sangleboeuf et Alessandra Benuzzi-Mounaix d'avoir dirigé cette thèse. Les réunions n'étaient, certes, pas régulières mais vous vous êtes toujours montrés disponibles lorsque j'avais besoin de vous. Jean-Christophe, tu m'as beaucoup aidé à prendre de la distance sur certains résultats et à me recentrer quelques fois sur le sujet. C'était toujours très agréable d'échanger avec toi que ce soit sur la thèse ou sur les dernières sorties Marvel pendant les pauses déjeuner. Je ne crois pas connaître un plus grand aficionado que toi. Quant à toi, Alessandra, tu es en grande partie responsable des résultats expérimentaux incroyables présentés dans cette thèse (t'as vu je suis positif, j'ai retenu ce que tu m'as dit !). Ton expertise en choc laser et sur l'ensemble des phénomènes physiques associés a permis d'orienter les analyses et campagnes expérimentales, notamment celle sur la diffraction X sous choc laser. Enfin, à ton tour Didier de passer à la casserole. C'est toi qui m'a le plus suivi pendant ces trois années. Merci tout d'abord de m'avoir fait confiance après mon stage de fin d'études pour continuer l'aventure ensemble et de m'avoir accompagné dans cette longue expérience pour devenir chercheur (ça fait drôle de dire ça). Merci de m'avoir laissé autant de liberté que ce soit sur les différents sujets à aborder, sur la rédaction de ce manuscrit ou encore lors de la préparation de ma soutenance. Pour une thèse qui n'a pas du tout pris le chemin initialement prévu¹, on a quand même trouvé pas mal de choses à raconter !

1. En effet, le titre initial était : "Étude des liens entre composition/microstructure des verres métalliques et leur propriétés mécaniques sous choc laser". Mais tout ceci reposait sur une campagne expérimentale qui devait arriver en début de thèse et nous guider pour la suite. Spoiler alert : cette campagne

Place désormais à tout ceux qui, sans faire partie de mes encadrants, ont tout de même grandement contribué aux travaux que vous vous apprêtez à lire. Merci à Tommaso Vinci pour ton efficacité et ton expérience lors des deux campagnes expérimentales au LULI et pour toute l'aide que tu m'as apportée tout au long de la thèse sur le post-traitement des données du VISAR ligne. Merci à Étienne Barraud pour ta bonne humeur pendant les manip. Très hâte de remettre ça sur HERA ou au GCLT (je viens au GCLT seulement s'il y a des tartes au chocolat..) ! Merci également à Adrien Denoeud d'avoir participé à la manip DRX sous choc, d'avoir apporté ton expertise et, surtout, probablement sauvé la campagne en proposant de changer de collimateur en dernier recours après une semaine et demie sans résultats. Pour rester sur cette campagne, je finis par remercier Marie-Hélène Carron pour son investissement sans faille dans cette campagne et dans l'analyse des résultats. Ce n'est pas évident de commencer un stage par des expériences aussi complexes mais tu as très vite pris tes marques, si bien que je n'avais parfois plus rien à faire entre deux tirs. Merci aux équipes du LULI pour l'aide pendant les différentes campagnes LULI et HERA : Sophie, Émilie, Fred (merci beaucoup pour les collages de qualité sans quoi la manip DRX sous choc n'aurait clairement pas donné les mêmes résultats ou tout simplement n'aurait pas pu avoir lieu), Joanna et Cyril... Merci à Emilien Lescoute pour m'avoir proposé de venir faire une campagne sur le GCLT (je pourrais venir te le dire en face étant donné qu'on est désormais dans le même couloir mais il est très long ce couloir). Et merci également à Raffaella Torchio, Jean-Alexis Hernandez et Nicolas Sevelin Radiguet pour ces quelques jours (et nuits) sur ID24.

Paragraphe spécial pour Benjamin Jodar. Merci infiniment pour tout ce que tu as fait pendant ces trois années. Que ce soit lors des campagnes expérimentales, lors de la rédaction de l'article ou tout simplement à n'importe quel autre moment où je voulais partager quelque chose avec toi. Tu as toujours répondu présent. Prendre la suite des recherches que tu as initiées était un réel plaisir. Tu n'as pas arrêté de me dire que j'ai eu beaucoup de résultats pendant ma thèse mais c'est évidemment grâce à tout le travail que tu avais accompli pendant la tienne. Et toi tu n'avais personne pour t'aider comme tu as pu le faire pour moi. Merci beaucoup pour tout ça. Je te dirais bien, pour finir, que j'en ai plein le cul de rédiger ces remerciements mais en plus d'être faux c'est pas le genre de phrase qu'on a envie de lire dans un manuscrit de thèse n'est-ce pas ?

Je parle beaucoup des campagnes expérimentales jusque-là mais j'ai passé la majeure partie de mon temps dans le bâtiment 10B de l'Institut de Physique de Rennes². Je remercie l'ensemble des collègues du DMV : Yann Gueguen et Fabrice Celarie (pas merci pour les recommandations films par contre), Jean-Pierre Guin, Patrick Houizot, Éric Robin mon 4^{ème} co-bureau préféré (et oui, j'ai vu Green Lantern..), Tanguy Rouxel, Romain Laniel (merci pour la formation sur le profilo!)... Tu n'es plus au 10B mais merci aussi à toi Mariette Nivard.

a finalement bien eu lieu mais une semaine avant ma soutenance.

2. Pour ceux qui ne voient pas de quel bâtiment je parle, je vous invite à taper dans votre moteur de recherche "Top 12 des facs les plus moches de France, celles qu'il faudrait raser" et vous tomberez sur un classement réalisé par le grand média Topito. Le 10B est le bâtiment choisi pour représenter l'université de Rennes qui arrive en 6^{ème} position (pas si mal non ?).

Je tiens maintenant à remercier l'ensemble des non-permanents de l'IPR qui ont fortement contribué à l'incroyable ambiance de ces dernières années. Merci à vous Romain, Amélie, Julien, l'autre Julien, Théo, Alberto, Ambroise, Myriam, Marion, Elliot, Maxime (ouais ouais t'es bien dans le paragraphe avec les NPs), Gaël, Yasser, Grégoire, Valentin, Maria, Rémi... J'ai forcément oublié du monde et je m'en excuse. Mention particulière pour Adrien et son caoutchoutchou. Je ne compte plus les fous rires qu'on a pu avoir mais ça doit correspondre (à peu de choses près) au nombre de kangourous en Australie. La colocation avec Alexis aurait, certes, été une bonne idée, mais je ne suis pas convaincu que le doctorat aurait été à son terme, et je ne serais donc pas là à rédiger ces remerciements. Je termine ce paragraphe en remerciant les meilleurs co-bureaux du monde Marie et Kimhong. J'avais entendu dire que la dernière année de thèse n'est pas la plus agréable mais je ne partage définitivement pas cet avis et vous en êtes en grande partie responsables.

Sortons complètement du cadre de la thèse maintenant. Un grand merci à ma famille et à mes amis avec qui j'ai pu partager en partie cette expérience. Merci d'être venu assister à ma soutenance et surtout de m'avoir accompagné jusqu'au bout avec le pot (le meilleur moment pas vrai?). Merci à Mich et Marie, Mathis et Mathilde et à Gabzouz pour toutes ces soirées à Rennes. Merci à Romano pour cette semaine de vacances incroyable avec Mich et Mathis dans le Puy-de-Dôme puis à Figeac. Vivement la prochaine rando! Merci à Quentin et Paupau pour l'hébergement pendant les manips et l'expérience toute particulière de votre logement atypique (c'est comme ça qu'on dit quand un logement est mal foutu non?). Et enfin, merci aux copains d'escalade Rom1, JM, Léna, Alex, Raf, Rom2 et Alena. Je ne venais clairement pas au Roof seulement pour grimper mais surtout pour passer un moment avec vous. Les sessions du lundi soir étaient de loin les meilleures, pas forcément d'un point de vue performance mais ce n'est pas le plus important. Je ne t'ai pas oubliée Emma! Mais toi je dois également te remercier pour tout le soutien et l'accompagnement pendant la (très) longue période de rédaction de mon manuscrit. Je n'aurais jamais été aussi efficace sans nos semaines de révision pour toi et de rédaction pour moi (pas merci les travaux par contre...). D'une manière plus générale, merci de m'avoir accompagné pour toutes ces sorties vélo, course à pied, piscine et escalade.

Enfin, voici le dernier paragraphe de ces remerciements. C'était difficile de ne pas vous mentionner plus tôt tellement vous avez été important dans le bon déroulement de ces trois dernières années et - dans une moindre mesure due naturellement à l'éloignement - je l'espère des prochaines. Merci à vous deux Alexis et Jérémy (aka Kratos). Merci pour la bonne humeur, le soutien, les sauvetages de ma thèse, l'aide sur à peu près tout et n'importe quoi... je crois bien que je ne peux pas tout lister parce qu'on a eu le temps de partager un paquet de choses ces dernières années. Merci infiniment à vous deux ♥

Table des matières

Introduction	1
1 De la définition d'un verre à un verre métallique de composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	7
1.1 Qu'est-ce qu'un verre?	8
1.1.1 État vitreux	8
1.1.2 Quelques grandes familles de verres	10
1.2 Et les verres métalliques dans tout ça?	11
1.2.1 Différentes méthodes de synthèse	12
1.2.2 Notion de GFA et optimisation des procédés de synthèse	13
1.2.3 Fragiles ou ductiles?	15
1.2.4 Quelques domaines d'application	17
1.3 Pourquoi le système $ZrCuAl$? Et pourquoi dans les proportions $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$?	20
2 Préparation aux campagnes expérimentales de chocs laser	23
2.1 Moyens expérimentaux	24
2.1.1 Installations laser	24
2.1.1.1 LULI2000	24
2.1.1.2 HERA	25
2.1.1.3 GCLT	27
2.1.1.4 Récapitulatif des caractéristiques des installations laser	28
2.1.2 Diagnostics <i>in-situ</i>	28
2.1.2.1 VISAR point	28
2.1.2.2 VISAR ligne du LULI2000	32
2.2 Caractérisation des verres métalliques "as-cast"	36
2.2.1 Mesure de la masse volumique et contrôle de l'épaisseur	36
2.2.2 Échographie ultrasonore	38
2.2.3 DSC	39
2.2.3.1 Choix du creuset	39
2.2.3.2 Nature du gaz	40
2.2.3.3 Débit d'azote	41
2.2.3.4 Loi de chauffe	42
2.2.3.5 Méthode de mesure de T_g , T_x et T_m	43
2.2.3.6 Récapitulatif des mesures	44
2.2.4 DRX	47
2.2.5 LECO	50
2.2.6 Bilan des paramètres matériaux	51

2.3	Mise en forme des échantillons	52
2.3.1	Tronçonnage et polissage	52
2.3.2	Dépôt en face arrière	54
2.3.3	Élaboration d'une marche	54
3	Courbes d'Hugoniot, limite à rupture et isentrope des verres métalliques sous choc laser	59
3.1	Courbes d'Hugoniot	60
3.1.1	Théorie des chocs	60
3.1.1.1	Des ondes de compression à une onde de choc	61
3.1.1.2	Ondes de détentes et amortissement hydrodynamique	63
3.1.1.3	Polaire unique et adiabatique unique	64
3.1.1.4	Réflexion et transmission à une interface	65
3.1.2	Résultats expérimentaux	67
3.1.2.1	État de l'art sur des verres métalliques base zirconium	67
3.1.2.2	Contribution de ces travaux de thèse	70
3.1.2.3	Comparaison avec la littérature	74
3.1.2.4	Rubans : binaire vs ternaire	76
3.2	Écaillage sous choc laser : Limite à rupture et vitesse de déformation	79
3.2.1	Théorie et méthode d'analyse utilisée	80
3.2.1.1	Limite à rupture	80
3.2.1.2	Vitesse de déformation	84
3.2.2	Évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation	85
3.2.2.1	État de l'art sur des verres métalliques base zirconium par impact de plaques	85
3.2.2.2	Contribution de nos données expérimentales	88
3.2.2.3	Cohérence de nos résultats et remise en contexte	93
3.3	Isentrope	96
3.3.1	Théorie	96
3.3.1.1	Méthode des caractéristiques	99
3.3.1.2	Limites de la méthode des caractéristiques et dimensionnement de la campagne expérimentale	101
3.3.2	Résultats expérimentaux	102
3.3.2.1	Cas pratique d'un échantillon à marche	104
3.3.2.2	Comparaison entre les isentropes et l'Hugoniot	106
3.3.2.3	Discussion / Analyse	108
3.4	Synthèse et perspectives	109
3.4.1	Hugoniot	109
3.4.2	Limite à rupture et vitesse de déformation	109
3.4.3	Isentrope	110
4	Diffraction par rayons X sous choc laser : Mise en évidence d'une cristallisation	111
4.1	Signes d'un changement structurel ou d'une cristallisation	112
4.1.1	Sous compression quasi-isentropique	112
4.1.2	Sous choc	114

4.1.3	Que dit la littérature à ce sujet ?	115
4.2	Campagne expérimentale de DRX sous choc laser	119
4.2.1	Présentation du dispositif expérimental	119
4.2.2	Méthode d'analyse des résultats	121
4.2.3	Préparation de la campagne expérimentale de mars 2023	126
4.2.3.1	Dimensionnement des cibles	126
4.2.3.2	Mesure DRX en statique d'une cible cristallisée avec un diffractomètre "classique"	128
4.2.3.3	Choix du backlighther	130
4.2.3.4	Alignement de la boîte de diffraction	131
4.2.3.5	Mesures DRX dans la boîte de diffraction d'une cible cristallisée	131
4.2.4	Résultats expérimentaux	132
4.2.5	Méthodes pour estimer la pression	138
4.2.6	Conclusion et perspectives	140
5	Modélisation et simulation numérique : enfin une équation d'état pour les verres métalliques ZrCuAl ?	141
5.1	Équation d'état de Mie-Gruneisen référencée à une isotherme	142
5.1.1	Étude paramétrique sur K_0 , K'_0 et Γ_0 pour l'isotherme de Birch	146
5.1.2	Détermination des coefficients K_0 , K'_0 et Γ_0	148
5.1.2.1	Avec un algorithme d'optimisation	148
5.1.2.2	Avec des formules issues de la littérature	150
5.1.2.3	Comparaison de ces modèles avec les données expérimentales	154
5.2	Simulation numérique	155
5.2.1	Implémentation de l'équation d'état sous forme polynomiale pour correspondre aux modèles proposés sur ESTHER et RADIOSS	155
5.2.2	Validation de l'équation d'état avec les résultats expérimentaux	156
5.2.2.1	Méthode	156
5.2.2.2	Résultats	158
5.3	Perspectives	162
	Conclusion	163
	Bibliographie	167
A	Détails des calculs des différentes incertitudes présentes dans le manuscrit	177
B	Calcul de la limite à rupture σ_R avec une fenêtre en face arrière	187

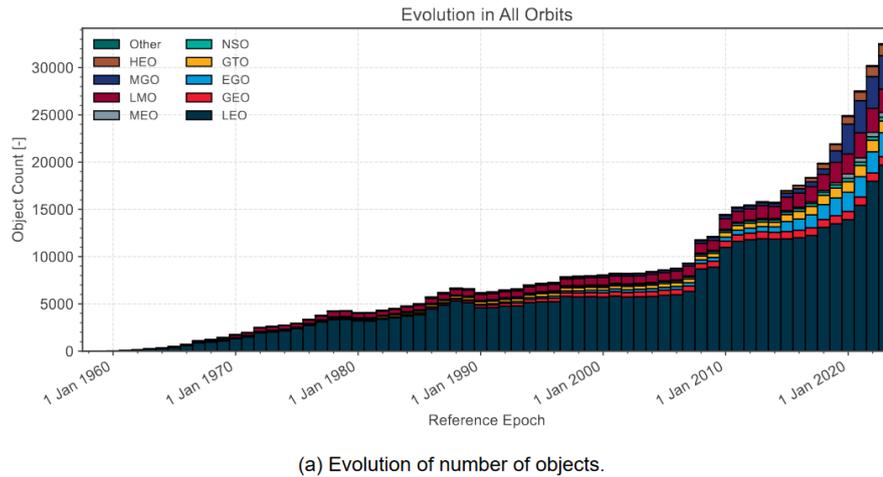
Introduction

Me voila enfin à rédiger les dernières lignes de ce manuscrit avec cette introduction³. Pourquoi étudier le comportement de matériaux sous choc ? Qu'est-ce que le syndrome de Kessler ? Quel rapport avec la station spatiale internationale et Thomas Pesquet ? Pourquoi utiliser un laser comme générateur de choc ? Et enfin, pourquoi les verres métalliques ? C'est pour répondre à ces quelques questions que je vous emmène avec moi pour vous présenter ce qui a occupé la majeure partie de mon temps ces trois dernières années au sein de l'Institut de Physique de Rennes (IPR - UMR CNRS 6251).

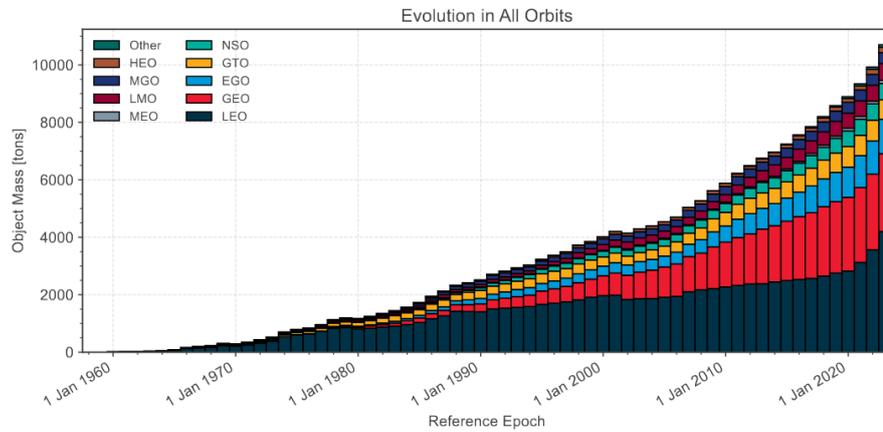
Il existe tout un tas de raisons d'étudier le comportement de matériaux sous choc. Trois thématiques de recherche se démarquent cependant des autres : les géosciences et la planétologie pour étudier l'intérieur des planètes (solaires et extra-solaires) [1,2], la défense et l'aérospatiale, pour des applications de blindage. C'est dans cette dernière thématique que s'inscrivent ces travaux de thèses. Plus précisément, on s'intéresse ici aux impacts dits "hypervéloces", autrement dit avec des vitesses d'impact supérieures à 7 km/s. Dans cette gamme de vitesses, on retrouve notamment les débris spatiaux. Ces derniers, dont le nombre ne cesse d'augmenter depuis le début de la conquête spatiale dans les années 60, comme le rapporte l'Agence Spatiale Européenne dans leur rapport annuel sur les débris spatiaux [3] (Figure 1), représentent une réelle menace pour les satellites sur les différentes orbites. En effet, de par leur grand nombre et leur petite taille qui les rendent difficilement détectables, les risques d'impact de débris avec des satellites augmentent de plus en plus. Il est donc primordial d'améliorer leurs blindages pour les rendre plus résistants en cas d'impact et ainsi éviter la création de nouveaux débris qui, à leur tour, deviennent des projectiles potentiels. Cette réaction en chaîne ainsi initiée est également appelée le syndrome de Kessler.

Expérimentalement, pour étudier le comportement sous choc de matériaux pour des applications de blindage, il existe deux méthodes particulièrement adaptées : l'impact de plaques et le choc laser. La première méthode consiste à envoyer un projectile à l'aide d'un lanceur pour générer un impact plan avec une cible constituée, au moins en partie, du matériau étudié. Il existe plusieurs types de lanceurs en fonction des vitesses d'impacts souhaitées : simple ou double étage, à gaz ou à poudre. Le choc par impact de plaques est très largement utilisé dans la littérature car, en plus de pouvoir reproduire plus fidèlement

3. Tout doctorant qui se respecte termine la rédaction de son manuscrit par l'introduction, n'est-ce pas ?



(a) Evolution of number of objects.



(b) Evolution of mass.

FIGURE 1 – Évolution du nombre de débris (a) et de leur masse (b) depuis le début des années 60 jusqu'en 2023 en fonction de l'orbite associée : HEO (Highly Eccentric Earth Orbit), MEO (Medium Earth Orbit), GEO (Geostationary Orbit), MGO (MEO-GEO Crossing Orbits), LEO (Low Earth Orbit), LMO (LEO-MEO Crossing Orbits), NSO (Navigation Satellites Orbit), GTO (GEO Transfer Orbit), EGO (Extended Geostationary Orbit). Figure tirée du rapport annuel de l'ESA sur les débris spatiaux [3].

des impacts réels, cette méthode permet également de travailler avec des échantillons de taille millimétrique voire centimétrique et permet d'atteindre des pressions supérieures à 100 GPa. Cependant, cette méthode est également limitée par de nombreux aspects ce qui justifie le choix du laser comme générateur de choc pour ces travaux de thèse. En effet, peu de lanceurs permettent d'atteindre des vitesses hypervéloces et, pour ceux qui le permettent, les cadences de tirs sont très faibles (de l'ordre d'un tir par jour). De plus, si les pressions atteintes dans la littérature sont de l'ordre de celles souhaitées ici (≈ 100 GPa), les vitesses de déformation générées dans la cible semblent limitées à $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, bien inférieures donc aux vitesses de déformation générées lors d'impacts hypervéloces de débris spatiaux (autour de 10^7 s^{-1}). Par ailleurs, les cadences de tirs bien plus importantes des installations laser permettent d'obtenir l'équation d'état de nos matériaux en un temps réduit.

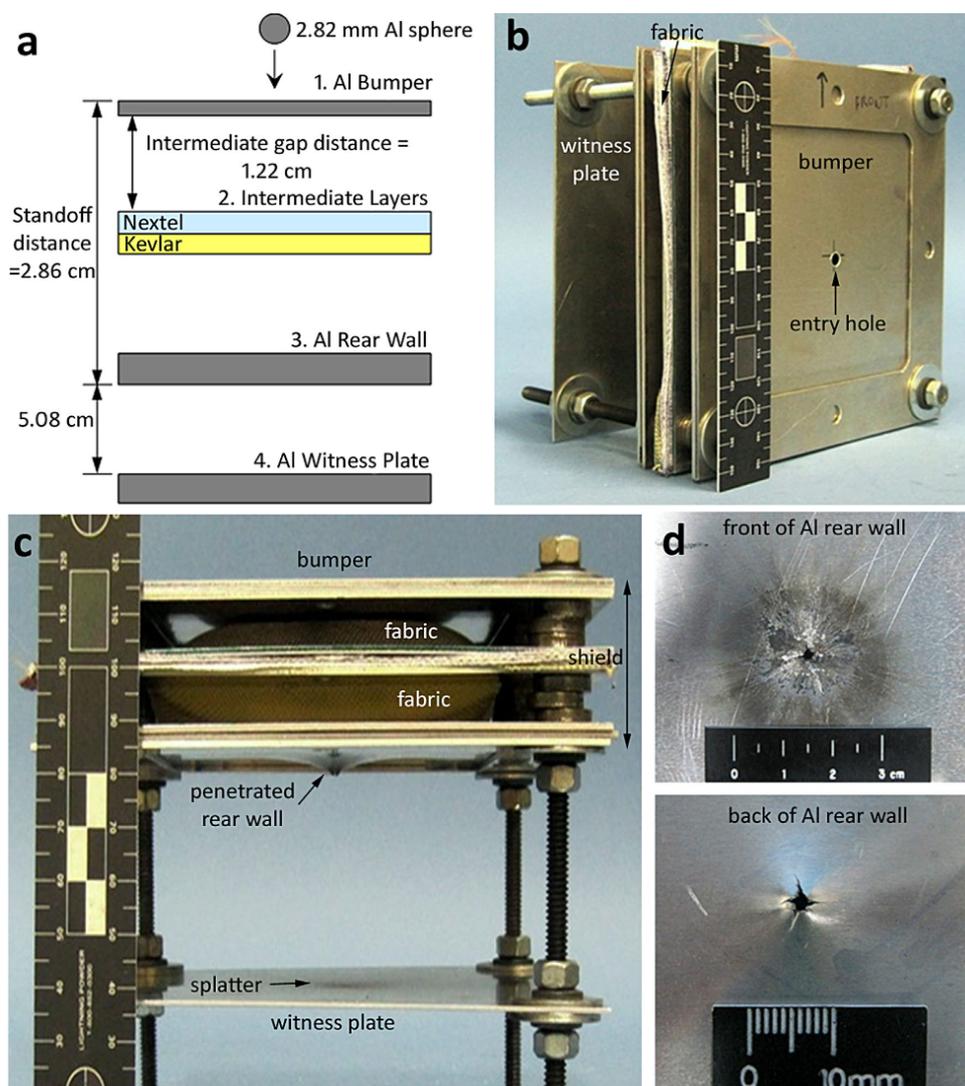


FIGURE 2 – Impact d'une bille en aluminium de 2,82 mm de diamètre lancée à 6,97 km/s sur un assemblage correspondant, à échelle réduite, au bouclier Whipple. L'image (d) montre la 3^{ème} et dernière couche du bouclier perforée. Figure tirée des travaux de Hofmann *et al.* [4].

Enfin, plusieurs études ont contribué à l'intérêt porté sur les verres métalliques comme matériau de blindage : les travaux de Huang *et al.* [5] publiés en 2012, ceux de Hamill *et al.* [6] publiés en 2014 et ceux de Hofmann *et al.* [4] publiés en 2015. Dans ces trois études, des expériences d'impact hypervélocité ont été menées sur des boucliers Whipple, assemblage actuellement utilisé sur la Station Spatiale Internationale (ISS). Comme schématisé sur la Figure 2 tirée des travaux de Hofmann *et al.* [4], cet assemblage est composé de trois couches : une première couche en aluminium dont l'objectif est de fragmenter le projectile en plusieurs morceaux et également de piéger ces derniers suite aux rebonds sur la deuxième couche ; une deuxième couche en Nextel et Kevlar qui est quant à elle censée bloquer les fragments ; enfin, une troisième couche en aluminium, plus épaisse, qui constitue la paroi interne de l'ISS et doit donc bloquer les quelques fragments qui seraient

parvenus à traverser la deuxième couche. Du verre métallique a également été intégré dans ces assemblages afin de tester leur efficacité comme élément de blindage. Dans le cas de la [Figure 3](#) tirée de [4], par exemple, c'est la seconde couche en Nextel et Kevlar qui est remplacée par 11 feuilles de verre métallique pour une masse totale équivalente. Alors que la troisième couche du bouclier original est perforée suite à l'impact d'une bille en aluminium de 2,82 mm de diamètre lancée à 6,97 km/s ([Figure 2](#)), celle de l'assemblage modifié est seulement déformée pour des conditions expérimentales équivalentes ([Figure 3](#)).

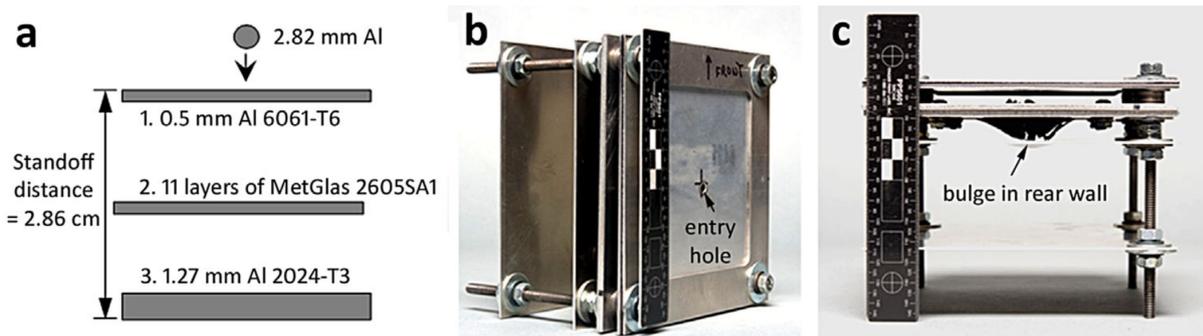


FIGURE 3 – Impact d'une bille en aluminium de 2,82 mm de diamètre lancée à 6,97 km/s sur un assemblage correspondant à celui de la [Figure 2](#) dont la 2^{ème} couche (en Nextel et Kevlar) a été remplacée par 11 feuilles de verre métallique. L'image (c) montre cette fois que la 3^{ème} et dernière couche du bouclier est seulement déformée. Figure tirée des travaux de Hofmann *et al.* [4].

Le contexte de l'étude désormais établi, il est temps de s'aventurer dans ce manuscrit découpé en cinq chapitres :

- Un premier chapitre bibliographique évoquant les spécificités de ces nouveaux matériaux que sont les verres métalliques et plus particulièrement ceux du système ZrCuAl.
- Un deuxième chapitre centré sur la préparation des campagnes expérimentales en commençant par une présentation des moyens expérimentaux (installations laser et diagnostics *in-situ*), avant de passer à la caractérisation de nos compositions de verres métalliques et enfin à la préparation des échantillons.
- Un troisième chapitre présentant une première partie des résultats expérimentaux de ces travaux de thèse. Ce chapitre est lui même découpé en trois sections respectivement centrées sur l'obtention des courbes d'Hugoniot de nos matériaux, l'évolution de leur limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation et, enfin, sur l'obtention d'une isentrope avec des chargements laser progressifs pour des compressions quasi-isentropiques.
- Un quatrième chapitre porte sur l'étude d'un éventuel changement de phase - voire d'une cristallisation - de nos verres métalliques après le passage de l'onde de choc. Cette étude s'appuie sur des mesures de diffraction par rayons X réalisées sous choc laser. Ceci constitue une première pour des verres métalliques. Ce chapitre présente ainsi la seconde partie des résultats expérimentaux obtenus lors de ces travaux de thèse.

- Enfin, un cinquième chapitre est centré sur la construction d'un modèle d'équation d'état, à partir des données sous choc du troisième chapitre, dans le but d'intégrer ce modèle dans des codes de simulations numériques. Des premiers résultats issus de ce modèle sont discutés et comparés aux expériences.

De la définition d'un verre à un verre métallique de composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$

Si c'est marqué sur internet c'est p't-être faux mais c'est p't-être vrai (simple).

Oreisan, 2017.

Sommaire

1.1	Qu'est-ce qu'un verre?	8
1.1.1	État vitreux	8
1.1.2	Quelques grandes familles de verres	10
1.2	Et les verres métalliques dans tout ça?	11
1.2.1	Différentes méthodes de synthèse	12
1.2.2	Notion de GFA et optimisation des procédés de synthèse	13
1.2.3	Fragiles ou ductiles?	15
1.2.4	Quelques domaines d'application	17
1.3	Pourquoi le système ZrCuAl? Et pourquoi dans les proportions $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$?	20

Comme le veut la tradition, nous commençons ce manuscrit par un état de l'art. Celui-ci sera centré sur les verres métalliques base zirconium, notamment le système ZrCuAl, et plus particulièrement sur la composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (en pourcentage atomique) qui a été la plus étudiée lors de ces travaux de thèse. Pour un état de l'art bien plus général sur les verres métalliques dans leur ensemble et sur leurs propriétés mécaniques, j'invite le lecteur à se référer au premier chapitre du manuscrit de Benjamin Jodar [7] dont les travaux sur le comportement dynamique des verres métalliques massifs ont précédés ceux que vous êtes en train de lire. Concernant l'état de l'art sur le comportement dynamique des verres métalliques base zirconium, j'ai fait le choix d'inclure la bibliographie spécifique en début des chapitres concernés.

1.1 Qu'est-ce qu'un verre ?

1.1.1 État vitreux

Pour rendre compte de ce qu'est l'état vitreux, considérons par exemple trois grandes familles de matériaux que sont : les cristaux (comprenant les monocristaux et les polycristaux), les matériaux amorphes aussi appelés verres, et les vitrocéramiques qui sont des matériaux composés de cristaux au sein d'une matrice amorphe. Le mot verre fait donc directement référence à la structure du matériau étudié et non à sa composition. Ainsi, comme on peut le voir sur la [Figure 1.1](#) tirée des travaux de thèse d'Alexis Duval [8], à partir d'une même composition SiO_2 il est possible d'obtenir un matériau complètement cristallisé comme la tridymite pour lequel on peut identifier une maille cristalline qu'il suffit de translater suivant les deux directions du plan pour reconstituer le matériau dans son ensemble ; contrairement à une silice amorphe pour lequel il est impossible de réduire l'étude à un motif élémentaire. Cela nous permet d'introduire ce qu'on appelle l'ordre à longue distance au sein d'un matériau. Pour un verre, la matière peut, certes, être organisée à l'échelle de quelques liaisons atomiques, mais ne présente pas d'ordre à longue distance. Nous venons ainsi de voir une première caractéristique essentielle d'un verre.

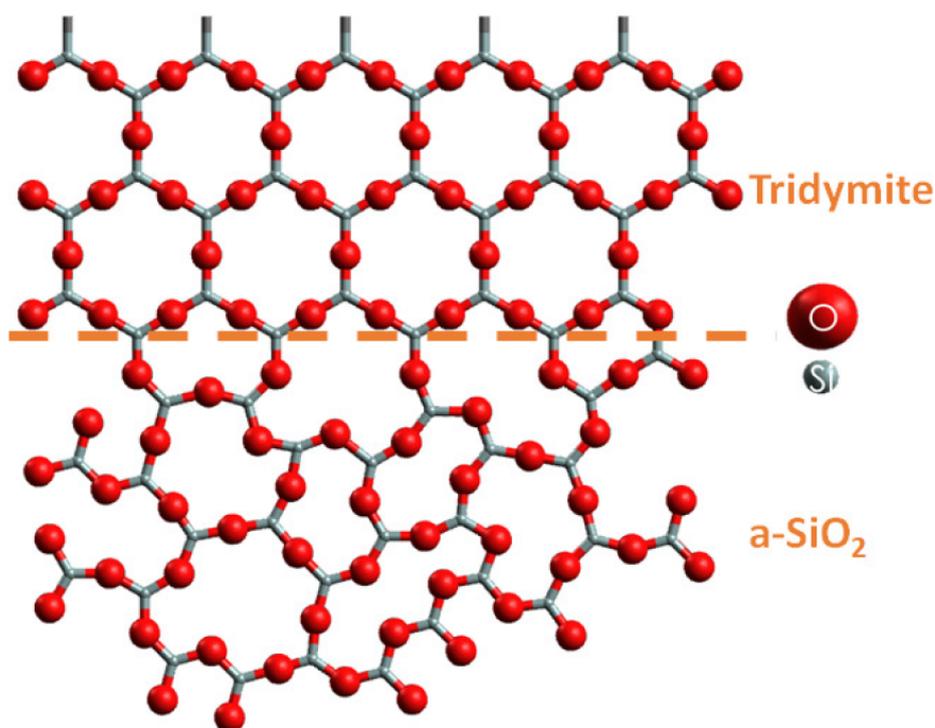


FIGURE 1.1 – Comparaison entre la structure de la tridymite (polymorphe de la structure cristallisée) et une silice amorphe. Schéma tiré des travaux de thèse d'Alexis Duval [8].

Cet exemple permet également de montrer que ce ne sont pas tant les ingrédients qui sont importants dans la préparation d'un verre, mais davantage le protocole de synthèse. Pour le comprendre, référons nous à la [Figure 1.2](#), tirée cette fois des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7]. Cette figure montre l'évolution de l'enthalpie H ou du volume

V en fonction de la température lors du refroidissement d'un mélange liquide. Lorsque le refroidissement est suffisamment lent, les atomes constituant le mélange s'organisent dans la configuration la plus stable - qui est aussi celle qui minimise l'énergie du système - et on observe ainsi un saut de volume entre le mélange liquide et le matériau cristallisé. En augmentant la vitesse de refroidissement, on empêche cette organisation d'avoir lieu. Les atomes sont alors piégés dans un état métastable et on obtient ce que l'on peut également appeler un "liquide figé". Cette fois, aucun saut de volume n'est observé. La température à partir de laquelle le mélange est figé dans cet état métastable est la température de transition vitreuse T_g . On remarque sur la figure que cette dernière évolue en fonction de la vitesse de refroidissement, également appelée trempe thermique. Lorsque cette dernière augmente, la température de transition vitreuse augmente également. Ce phénomène de transition vitreuse est ainsi la deuxième caractéristique essentielle d'un verre.

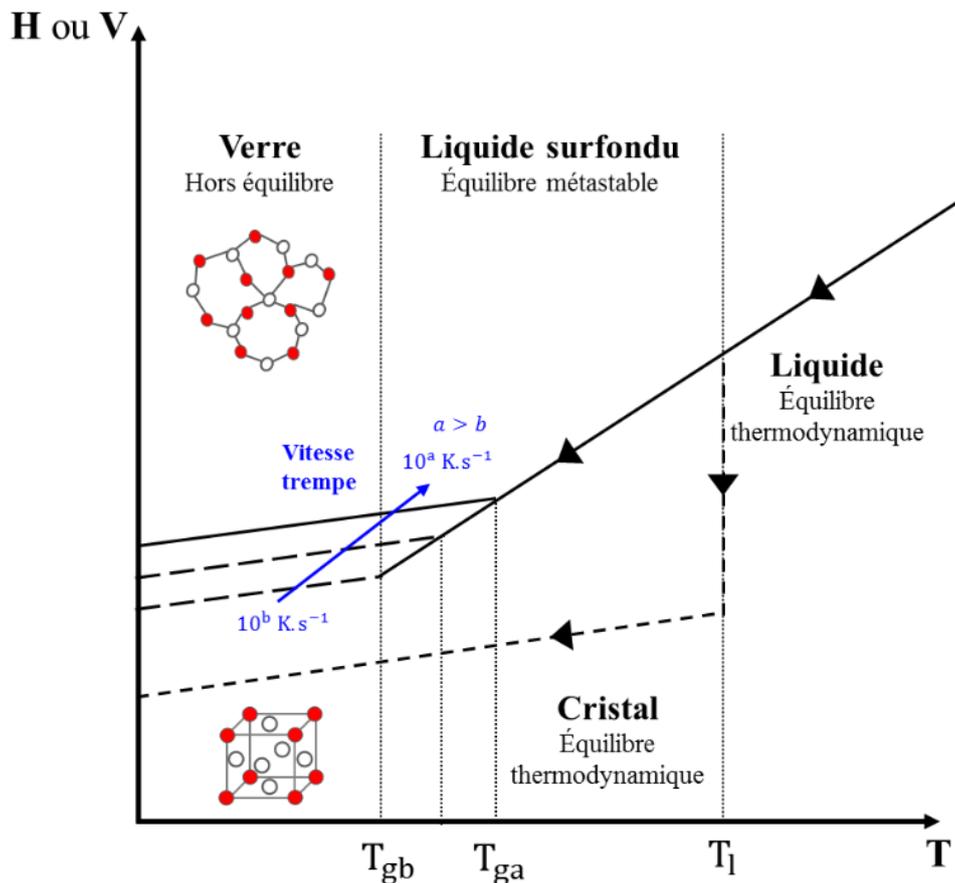


FIGURE 1.2 – Évolution de l'enthalpie H ou du volume V en fonction de la température lors du refroidissement d'un mélange liquide. En fonction de la vitesse de refroidissement, la matériau final sera un cristal (pour des vitesses de refroidissement faibles), un verre (pour des vitesses de refroidissement élevées) ou bien une vitrocéramique qui correspond à un état intermédiaire. T_g et T_l représentent respectivement la température de transition vitreuse et la température de fusion des cristaux. Schéma tiré des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7]).

Puisqu'on n'observe pas de saut de volume lors de la synthèse d'un verre, sa masse volumique est inférieure à celle du matériau cristallisé de même composition. Ceci est dû à la quantité de volume libre bien plus importante pour un verre. On note également que plus la vitesse de trempe est grande, plus la quantité de volume libre est importante. Cependant, il est tout à fait possible d'effectuer un recuit du verre pour relaxer l'ensemble et réduire le volume libre tout en conservant le caractère amorphe du matériau. Pour cela, on le chauffe jusqu'à une température proche de la température de transition vitreuse en fonction des éléments composant le verre.

Enfin, toujours en fonction des composants utilisés, le mélange aura tendance à cristalliser plus ou moins rapidement et demandera par conséquent des procédés de synthèse adaptés pour être vitrifié. Si la vitesse de trempe n'est pas suffisamment élevée, il est tout à fait possible d'obtenir un matériau à majorité amorphe dans lequel on peut observer des parties cristallisées : il s'agit alors d'une vitrocéramique. Des mesures en DRX permettront de s'assurer du caractère amorphe du matériau étudié (cf 2.2.4) mais il est parfois difficile d'observer de la cristallisation s'il s'agit de nanocristallisation.

Pour conclure cette première partie, un verre est donc un matériau ne possédant pas d'ordre à longue distance et présentant le phénomène de transition vitreuse [9].

1.1.2 Quelques grandes familles de verres

De manière évidemment non-exhaustive, passons en revue les principales familles de verres et les principaux domaines d'application associés en fonction de leurs caractéristiques.

Commençons par la famille de verre que nous rencontrons le plus au quotidien : les verres d'oxydes. Les verres d'oxydes, bien que déjà très largement utilisés, continuent de montrer de l'intérêt dans des domaines d'applications moins répandus en tant que matériaux bioactifs pour la régénération osseuse par exemple, ou encore comme électrolytes dans les batteries tout-solide. Concernant l'étude de ces verres comme matériaux bioactifs, j'invite le lecteur curieux à consulter les travaux de thèse de Louis Chaigneau sur la fabrication additives de biomatériaux par les procédés de fusion sur lit de poudre et dépôt de filament fondu pour des applications en régénération osseuse [10].

Les verres oxyazotés sont une sous-famille des verres d'oxydes dont une partie des atomes d'oxygène a été remplacée par des atomes d'azote. Le principal intérêt de cette substitution est l'amélioration des propriétés mécaniques du verre. En effet, d'après [11], les verres oxyazotés - avec les verres métalliques - sont les verres qui présentent des modules d'élasticité et de compressibilité les plus élevés : entre 90 GPa et 150 GPa pour le module d'élasticité et entre 60 GPa et 70 GPa pour le module de compressibilité en fonction de la composition du verre. Concernant les verres oxyazotés, ce sont désormais les travaux de thèse d'Alexis Duval que je vous recommande [8].

Les verres de chalcogénures et les verres d'halogénures, sont composés, pour les premiers, d'éléments chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure, tandis que les

seconds sont composés d'éléments halogènes comme le fluor ou l'iode. Leurs propriétés optiques en font des matériaux très utilisés dans l'observation astronomique comme lentilles de télescopes ou encore comme optiques de caméras thermiques. Cette fois, ce sont vers les travaux de thèse de Claire Fourmentin sur le développement d'optiques à gradient d'indice (GRIN) de réfraction par échange ionique pour des applications à l'imagerie thermique dans le domaine 8-12 μm [12] que je vous renvoie.

Enfin, laissons place désormais à la famille des verres métalliques dans les parties suivantes. Pour finir avec une recommandation, c'est naturellement vers les travaux de thèse de Benjamin Jodar que je vous redirige [7].

1.2 Et les verres métalliques dans tout ça ?

Les verres métalliques, aussi connus sous le nom d'alliages métalliques amorphes, dont les premières compositions (système Au-Si) ont été synthétisées dans les années 1960 [13] ont la particularité d'être uniquement composés d'atomes métalliques. Un réel intérêt est porté sur ces nouveaux matériaux depuis les dernières décennies en raison de leurs propriétés mécaniques tout à fait étonnante et, surtout, généralement supérieures à celles de l'alliage cristallisé de même composition : une plus haute limite élastique, une densité (légèrement) plus faible, une plus grande ténacité et un seuil de rupture également plus élevé.

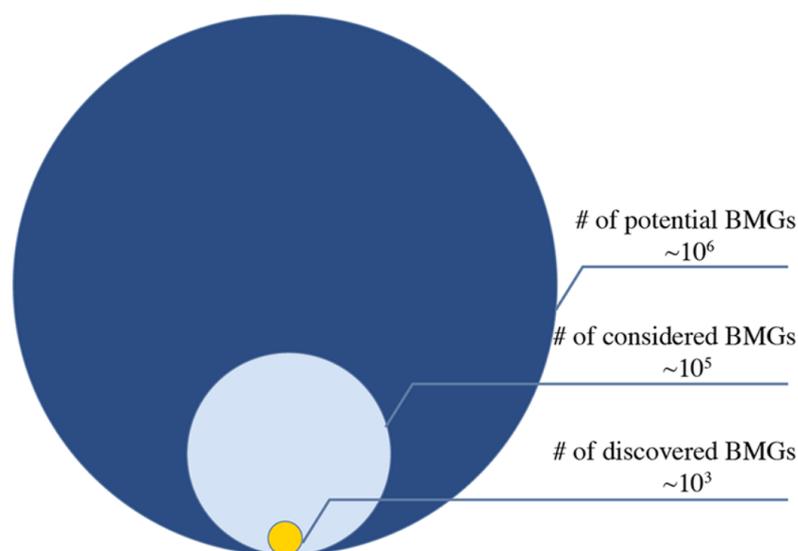


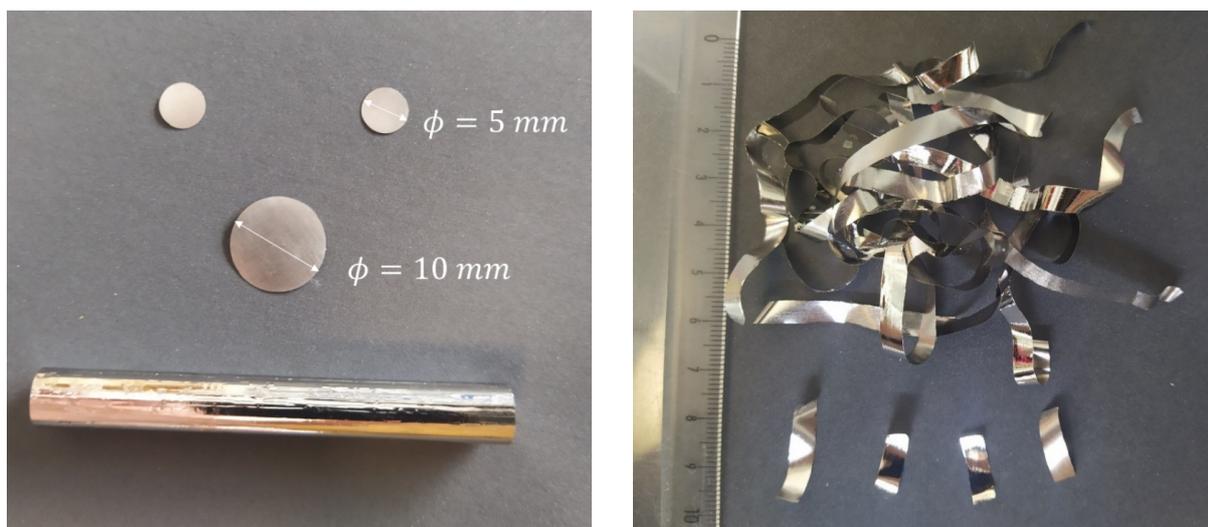
FIGURE 1.3 – Ordres de grandeur du nombre de compositions de verres métalliques découvertes (10^3), considérées (10^5) et potentielles (10^6). Figure tirée de l'étude de Li *et al.* publiée en 2017 [14].

Ayant une plus grande propension à cristalliser, le mélange composé d'atomes métalliques nécessite des conditions plus strictes pour être transformé en verre par rapport à d'autres verres plus classiques, notamment une vitesse de trempe plus élevée. Certaines

compositions sont d'ailleurs non vitrifiables avec les méthodes de synthèse actuelles. Dans une étude publiée en 2017, Li *et al.* [14] ont cependant rapporté un très large nombre de compositions de verres métalliques : de l'ordre de 10^3 compositions découvertes, 10^5 compositions considérées et jusqu'à 10^6 compositions potentielles (cf [Figure 1.3](#) tirée de [14]).

1.2.1 Différentes méthodes de synthèse

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons travaillé avec des verres métalliques du système ZrCuAl synthétisés par le laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) faisant partie du réseau Grenoble INP-UGA. Deux procédés de synthèse distincts ont été utilisés, le premier pour obtenir des barreaux ([Figure 1.4a](#)) et le second pour d'obtenir des rubans ([Figure 1.4b](#)). Nous avons également travaillé avec les échantillons restants de la thèse précédente synthétisés par l'*Institute of Material Research* de l'université de Tohoku au Japon, sous forme de barreaux également, mais nous n'évoquerons pas dans le détail la méthode de synthèse utilisée qui est relativement proche de celle du SIMaP.



(a) Synthétisé sous forme de barreaux.

(b) Synthétisé sous forme de rubans.

FIGURE 1.4 – Principaux échantillons de verres métalliques étudiés dans ces travaux de thèse.

Pour la synthèse des barreaux, la première étape consiste à peser le zirconium, le cuivre et l'aluminium, purs à plus de 99,99 %, dans les proportions souhaitées. Le mélange est ensuite fondu par un arc électrique sous atmosphère contrôlée (argon) pour conserver au maximum la pureté des différents composants utilisés et éviter l'oxydation par exemple. Cette première étape n'a pas pour objectif de former des verres métalliques mais seulement des alliages ZrCuAl sous forme de bille. Aucune méthode de refroidissement particulière n'est utilisée pour empêcher la formation de cristaux. Ces alliages primaires ont été fondus au moins cinq fois, toujours avec un arc électrique généré par un courant sinusoïdale pour favoriser le mélange des éléments et garantir l'homogénéité de l'alliage [15]. Les billes ainsi obtenues ont donc déjà les bonnes compositions et peuvent ainsi être stockées avant la

deuxième étape. Cette deuxième étape consiste à faire fondre à nouveau l'alliage qui, une fois liquéfié, est aspiré dans un moule refroidi pour effectuer la trempe ($\approx 10^2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette méthode permet d'obtenir des barreaux de 5 mm de diamètre et d'une longueur de 70 mm mais également des plaques de dimensions $55 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$.

La synthèse des rubans, détaillée dans [16] pour du binaire $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, consiste à placer dans un injecteur l'alliage cristallisé et préalablement homogénéisé. L'alliage est ensuite fondu dans l'injecteur à l'aide d'une bobine d'induction puis déposé sur une roue en cuivre, dont la rotation s'élève à plusieurs milliers de tours par minute ($7000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pour le $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ d'après [16]), pour atteindre une vitesse de trempe bien plus élevée ($\approx 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette procédure est réalisée sous vide encore une fois pour éviter l'oxydation du mélange. Dans le cadre de ces travaux de thèse, cette méthode de synthèse a permis d'obtenir des rubans d'environ 5 mm de large pour une épaisseur comprise entre $40 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ en fonction de la composition du verre.

La méthode de synthèse n'a pas seulement un effet sur la forme du verre métallique moulé ou projeté mais également sur sa structure et, *a fortiori*, sur son comportement mécanique. En effet, les vitesses de trempe sont bien plus élevées lors de la synthèse des rubans que lors de la synthèse des barreaux. Par conséquent, d'après la Figure 1.2, une vitesse de trempe plus importante amène théoriquement à une quantité de volumes libres plus importante dans le verre.

1.2.2 Notion de GFA et optimisation des procédés de synthèse

La GFA, pour *Glass Forming Ability* rend compte de la faisabilité de synthétiser un verre. La GFA se base sur la vitesse de trempe nécessaire pour synthétiser le verre et la taille maximale atteignable tout en assurant l'absence de cristallisation. Ce n'est pour autant pas un coefficient que l'on peut calculer. Dans cette partie, on propose quelques règles empiriques pour faciliter la synthèse d'un verre métallique d'après les travaux de Inoue [17].

En comparant les vitesses de trempe nécessaires et les tailles maximales des verres synthétisés à partir de systèmes différents, Inoue observe que la capacité à synthétiser un verre augmente avec la température de cristallisation et avec le rapport T_g/T_m , respectivement la température de transition vitreuse et la température de fusion de l'alliage. Une fois le désordre établi dans l'alliage fondu, la température de transition vitreuse doit être rapidement atteinte pour figer l'ensemble avant qu'il ne cristallise. Plus le rapport T_g/T_m est grand, plus T_g est proche de T_m et donc plus il est facile de passer de l'alliage fondu au liquide figé. Ces observations amènent Inoue à établir trois règles empiriques pour faciliter la synthèse d'un verre :

- Considérer un système avec au moins trois éléments.
- Une différence de taille atomique d'au moins 12 % parmi les trois éléments principaux du système.
- Une enthalpie de mélange négative également parmi les trois éléments principaux du système.

Le schéma de la Figure 1.5 tirée de [17] détaille en quoi ces trois règles empiriques peuvent avoir une influence sur la synthèse d'un verre. Pour commencer, cela favorise les arrangements atomiques locaux tels que des icosaèdres. Cela amène à un liquide avec une nouvelle configuration atomique qui rend plus difficile les réarrangements atomiques et donc la croissance de cristaux en partie due à une viscosité plus importante. Cela a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse, donc augmenter le rapport T_g/T_m et par conséquent favoriser la synthèse du verre.

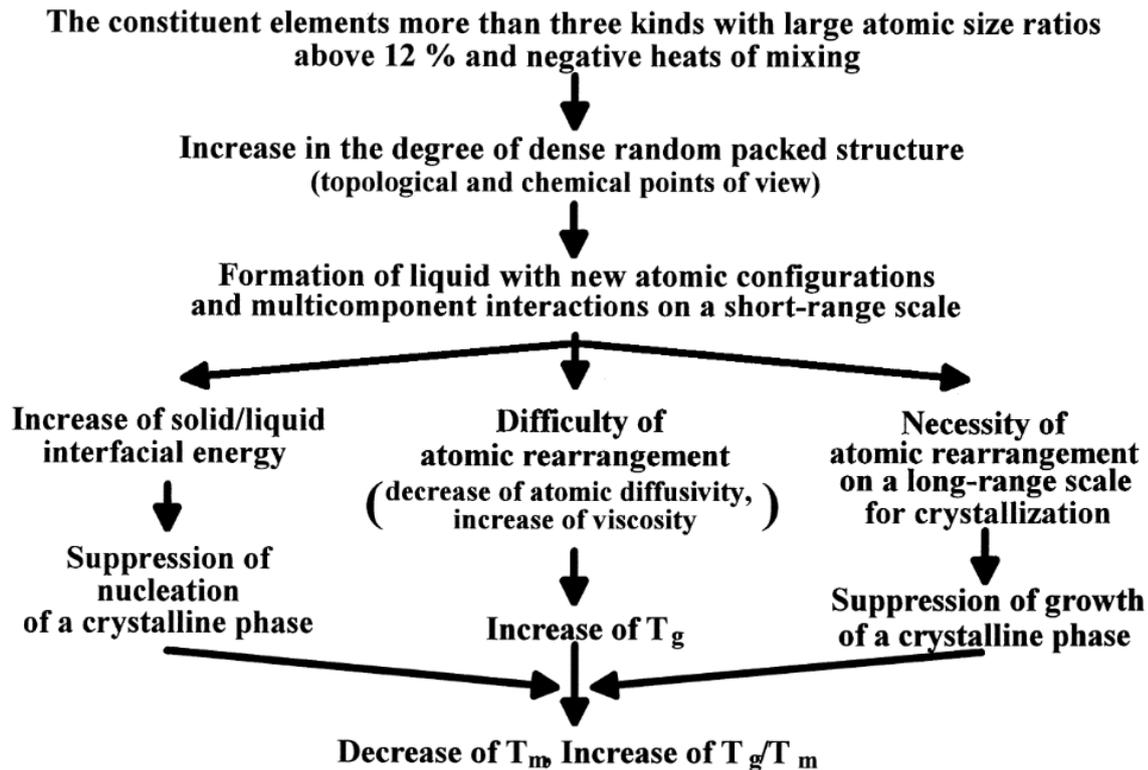


FIGURE 1.5 – Explications d'une GFA plus important à partir de l'application des trois règles empiriques. Figure tirée de [17].

Cependant, ces règles empiriques ne forment pas des conditions nécessaires à la formation d'un verre. En effet, certaines compositions telle que $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ ne respectent pas les règles 2 et 3 mais ne présentent pour autant pas de difficulté à être synthétisées car leurs compositions favorisent la formation de configurations atomiques locales qui empêchent la cristallisation du mélange.

De plus, ces règles concernent la synthèse de verres métalliques massifs, c'est à dire sous forme de barreaux dans notre cas. Pour ce qui est de la synthèse des rubans, la vitesse de trempe plus importante permet de s'affranchir de certaines règles comme la première sur le nombre minimum d'éléments et ainsi synthétiser des verres métalliques binaires. La synthèse de verres métalliques binaires représente un réel intérêt pour confronter les résultats expérimentaux à ceux issus de simulations de dynamique moléculaire par exemple. En effet, n'étant pas limité par la vitesse de refroidissement numériquement, plus le système

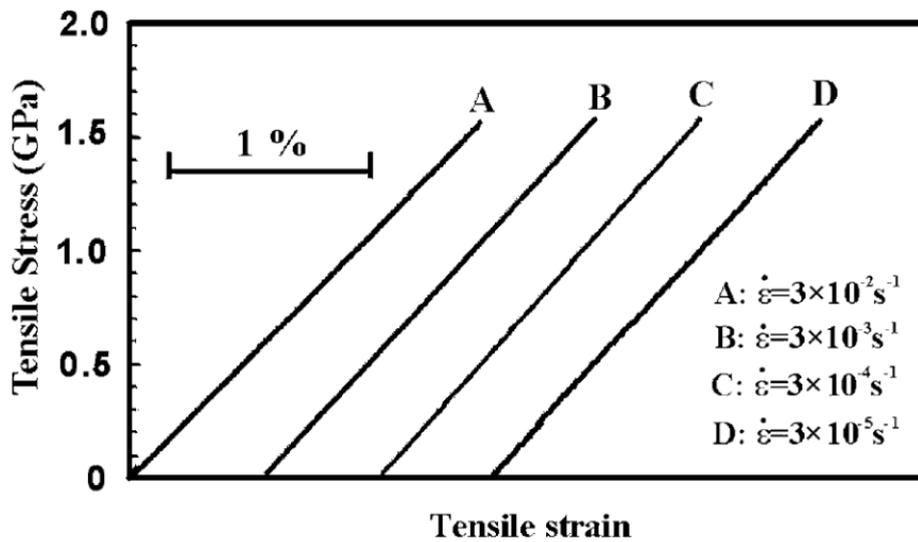
est petit, plus le verre sera facile à synthétiser. Concernant les verres métalliques base zirconium, par exemple, les travaux de dynamique moléculaire publiés jusqu'ici [18–21], ne concernent que des binaires Zr_xCu_{100-x} .

1.2.3 Fragiles ou ductiles ?

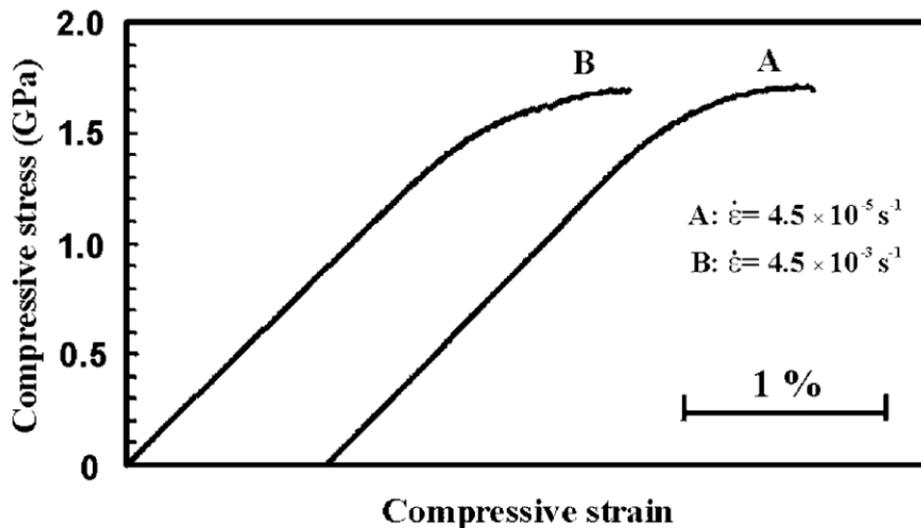
Les verres métalliques sont-ils des matériaux fragiles ou ductiles ? Nous allons voir que la réponse à cette question n'est pas aussi simple qu'on pourrait le penser. Dans un premier temps, il faut se mettre d'accord sur la définition d'un matériau fragile et d'un matériau ductile. Un matériau ductile est un matériau capable de se déformer plastiquement - c'est à dire de manière irréversible - avant la rupture. La plasticité permet de dissiper de l'énergie et ainsi de résister davantage à la contrainte exercée. À l'inverse, un matériau ne montrant aucune déformation irréversible avant la rupture sera dit fragile. Dans ce cas, la rupture interviendra soudainement, dès lors que la limite à rupture du matériau sera atteinte, par la propagation quasi-spontanée des fissures.

Commençons par les travaux de Zhang *et al.* [22] sur du $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$. Sur la [Figure 1.6a](#), des essais en traction uniaxiale montrent une rupture soudaine de l'échantillon dans le domaine élastique pour des vitesses de déformation comprises entre $3 \times 10^{-5} s^{-1}$ et $3 \times 10^{-2} s^{-1}$. Cette rupture, intervenant à une contrainte à rupture de $\sigma_R^T = 1,58$ GPa, est la signature d'un matériau fragile. Par ailleurs, dans l'intervalle d'étude, la vitesse de déformation n'a aucune influence sur la réponse du matériau. Quant aux essais en compression uniaxiale de la [Figure 1.6b](#), ils nous amènent à une toute autre conclusion. En effet, les courbes contrainte - déformation montrent un régime plastique à partir d'environ 1,5 GPa avant la rupture du matériau intervenant cette fois à une contrainte à rupture de $\sigma_R^C = 1,69$ GPa. Ce comportement est la signature d'un matériau ductile. Ce changement de comportement n'est pas la seule différence observée entre les essais en traction et en compression uniaxiale. En effet, si dans les deux cas, la rupture opère le long de bandes de cisaillement, l'orientation de ces bandes de cisaillement par rapport à la direction de la contrainte diffère. Zhang *et al.* rapportent un angle $\theta_C = 43^\circ$ pour la compression ($< 45^\circ$) et $\theta_T = 54^\circ$ pour la traction ($> 45^\circ$). Cette différence de comportement montre la dépendance de la réponse mécanique du matériau à la pression hydrostatique.

Passons aux travaux de Bei *et al.* [23] sur une composition très proche de la précédente $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5$. Dans cette étude uniquement portée sur des compressions uniaxiales et dont les résultats sont affichés sur la [Figure 1.7](#), Bei *et al.* montrent que la réponse mécanique des échantillons de verre métallique peut être ductile ou fragile en fonction de sa taille et de la vitesse de déformation considérée. Concernant la taille de l'échantillon, on parle ici du rapport de forme $A = H/D$ avec H et D respectivement la hauteur et le diamètre de l'échantillon cylindrique. Ils observent ainsi qu'un échantillon avec un faible rapport de forme ($A < 1$) montre une forte déformation plastique (80 %) lors de l'essai en compression tandis qu'une rupture fragile est observée sur un échantillon avec un rapport de forme élevé ($A > 1$) pour des conditions expérimentales équivalentes. Pour ces essais, Bei *et al.* mettent en évidence l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement du verre métallique. En effet, pour des vitesses de déformation élevées ($> 1 \times 10^{-1} s^{-1}$), la rupture est fragile même pour des rapports de forme très faibles



(a) Comportement purement élastique jusqu'à rupture lors d'essais en traction quasi-statiques, signature d'un matériau fragile.



(b) Comportement élastique puis plastique reconnaissable au plateau à partir de 1,5 GPa lors d'essais en compression quasi-statiques.

FIGURE 1.6 – Essais quasi-statiques avec différentes vitesses de déformation sur des échantillons de verre métallique de composition $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$. Figures tirée de [22].

($< 0,5$).

Pour conclure cette partie, nous ne pouvons pas réellement ranger les verres métalliques - et en particulier ceux base zirconium étudiés dans ces travaux de thèse - avec les matériaux fragiles ou ductiles. À travers ces études, nous avons vu que le verre métallique peut, à température ambiante, montrer soit un comportement fragile soit un comportement ductile en fonction de la sollicitation mécanique considérée et de sa géométrie, ce qui les différencie des autres familles de verres.

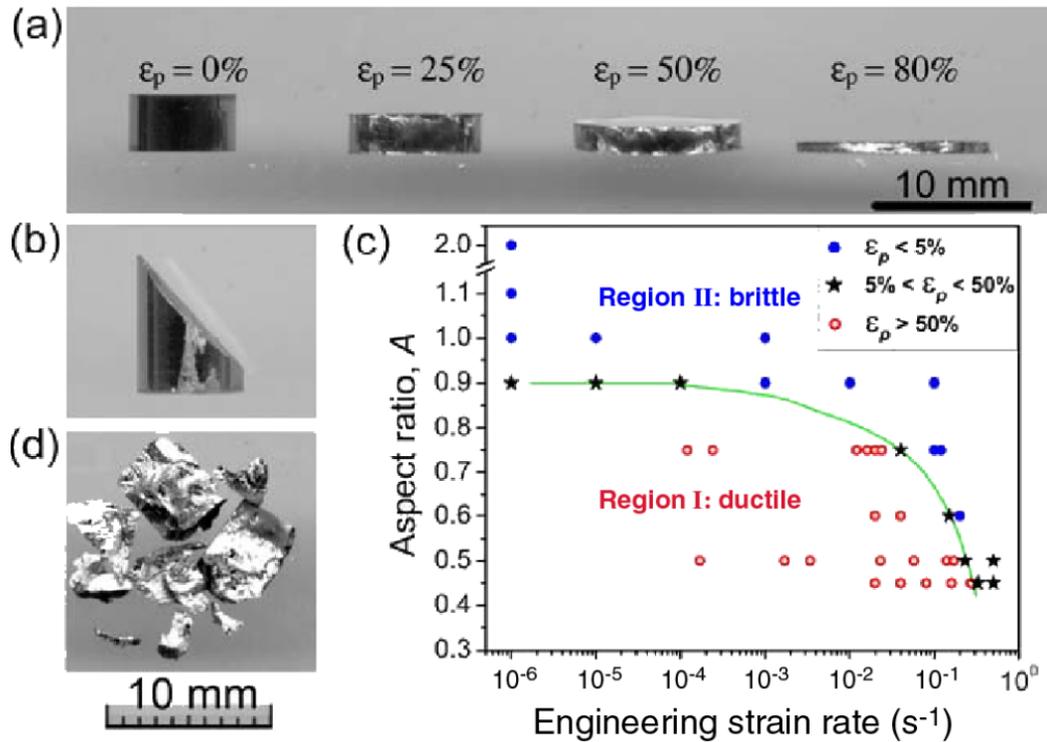


FIGURE 1.7 – (a) Déformation plastique d'un échantillon avec un faible rapport de forme $A = H/D < 1$ avec H et D respectivement la hauteur et le diamètre du cylindre. (b) Rupture fragile d'un échantillon avec un rapport de forme élevé ($A > 1$). (c) Effets de la taille de l'échantillon de $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5$ et de la vitesse de déformation sur son comportement lors d'essais en compression. (d) À haute vitesse de déformation, on observe une rupture fragile même sur des échantillons à faible rapport de forme. Figure tirée de [23].

1.2.4 Quelques domaines d'application

Pour la culture, voyons quelques domaines d'application des verres métalliques. Bien que relativement récents, nous allons voir que ces "nouveaux" matériaux ont déjà su prendre leur place dans le monde de la métallurgie (cf Figure 1.8 tirée des travaux de thèse de Mathilde Prudent [24]).

Dans le milieu du sport, pour commencer, la haute limite élastique des verres métalliques $ZrAlNiCu$ a permis d'améliorer l'efficacité des clubs de golf ou des battes de baseball en ajoutant simplement une fine couche de l'alliage amorphe sur la zone de frappe.

Ensuite, l'horlogerie est actuellement le domaine d'activité ayant le plus recours aux verres métalliques. Cette fois, c'est la haute formabilité de ces verres qui est mis sur le devant de la scène. En effet, l'absence de saut de volume lors de la trempe des verres métalliques permet de faire du thermomoulage avec une précision de $\pm 1 \mu m$ et ainsi de réaliser des pièces dites "netshape". Idéal pour les micro-mécanismes horlogers, cela permet également d'éviter la perte de matière engendrée par l'usinage des pièces métalliques.

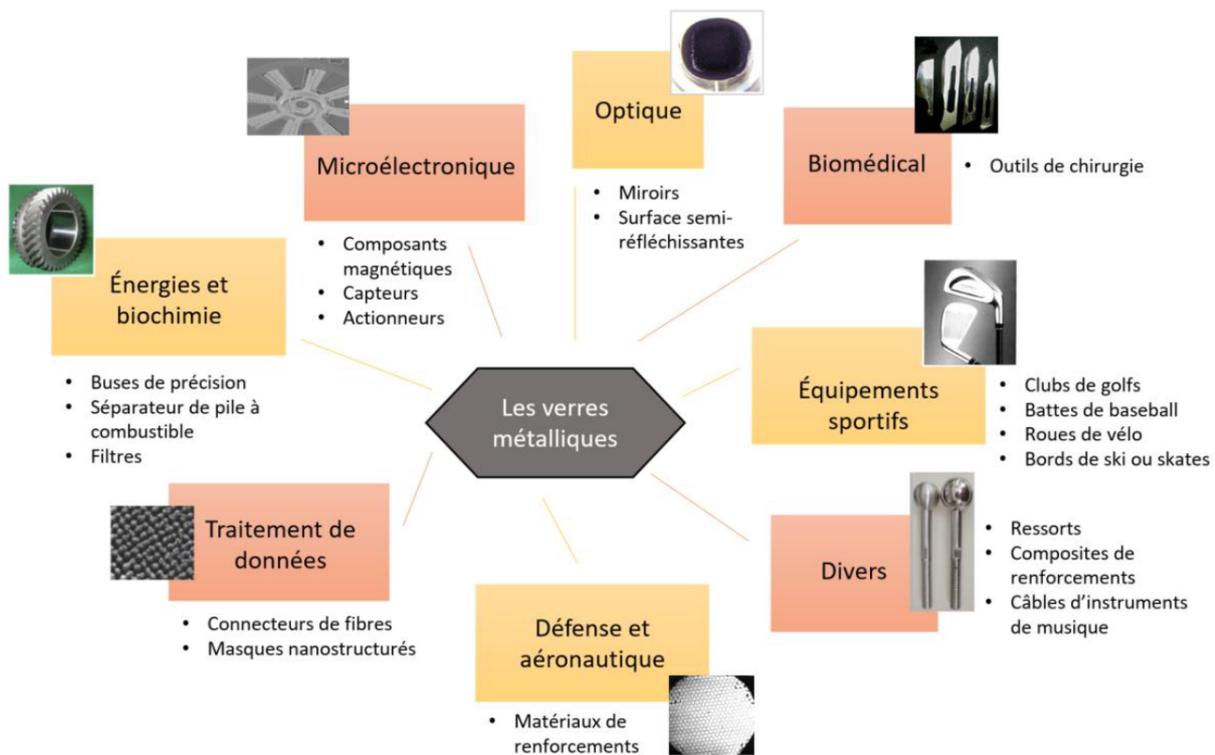


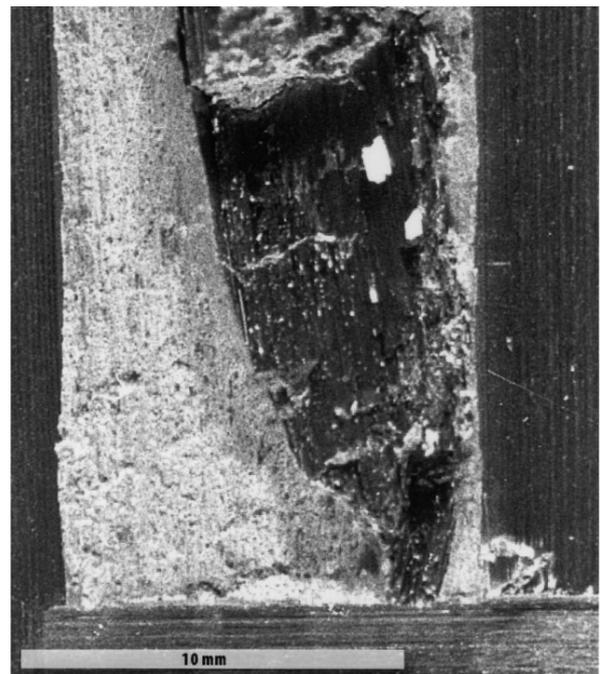
FIGURE 1.8 – Domaines d'application des verres métalliques. Figure tirée des travaux de thèse de Mathilde Prudent [24].

De plus, les bonnes propriétés mécaniques des verres métalliques, comme une bonne résistance à l'usure par frottements, permettent des mouvements horlogers plus performants et octroient surtout une durée de vie bien plus longue. Cette haute formabilité des verres métalliques à également profité à de nombreux domaines comme le biomédical pour des outils de chirurgie ou la microélectronique pour la fabrication de divers composants.

Enfin, terminons cette partie avec les travaux de Conner *et al.* [25] sur l'utilisation des verres métalliques - plus précisément de la composition $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ - pour améliorer la pénétrabilité de projectiles initialement en alliage de tungstène. L'objectif de cette étude est d'augmenter la pénétrabilité de perforants en tungstène pour au minimum égaler celle des perforants en uranium appauvri qui sont les plus efficaces mais posent cependant des problèmes environnementaux. Cette différence de performance entre les projectiles en uranium appauvri et en alliage de tungstène trouve son origine dans le mécanisme de rupture de l'uranium appauvri. La rupture est en effet localisée le long de bandes de cisaillement adiabatiques contribuant à l'auto-affûtage du projectile à mesure qu'il pénètre dans la cible, contrairement aux projectiles en alliage de tungstène qui vont avoir tendance à former un champignon et ainsi élargir le diamètre de la tête du projectile, diminuant logiquement sa pénétrabilité. La solution proposée par Conner *et al.* est d'utiliser du verre métallique de composition $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ comme matrice renforcée par des fibres de tungstène. L'intérêt du verre métallique est principalement dans son mode de rupture en compression, également localisée le long de bandes de cisaillement, en quasi-statique comme en dynamique ($10^2 s^{-1}$ - $10^4 s^{-1}$). Ces bandes



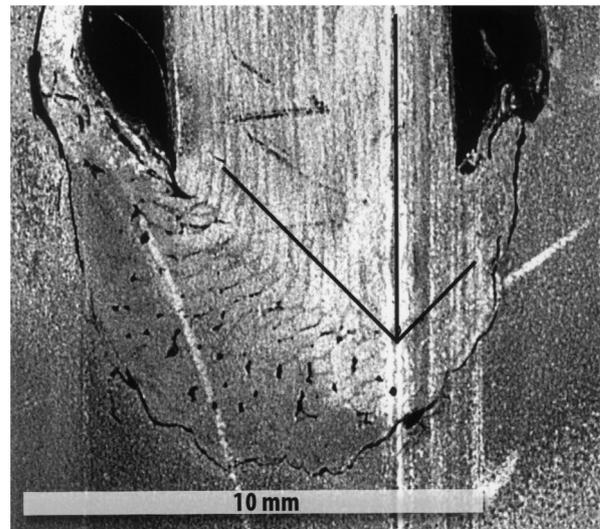
(a) Projectile en alliage de tungstène sur une cible en aluminium.



(b) Projectile en composite verre métallique / tungstène sur une cible en aluminium.



(c) Projectile en alliage de tungstène sur une cible en acier.



(d) Projectile en composite verre métallique / tungstène sur une cible en acier.

FIGURE 1.9 – Comparaison de la pénétrabilité de projectiles en alliage de tungstène et en verre métallique $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ renforcé avec des fibres de tungstène sur une cible en aluminium (a) et (b) et en acier (c) et (d). Images tirées des travaux de Conner *et al.* [25].

de cisaillement sont par ailleurs orientées à environ 45° par rapport à la direction de la contrainte. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 1.9, qui compare l'allure d'un projectile en alliage de tungstène avec un projectile en verre métallique renforcée avec des fibres de tungstène tirés sur une cible en aluminium et en acier, le projectile composite

tiré sur la cible en aluminium est complètement profilé comparé à celui en tungstène qui a vu sa tête s'élargir. Concernant les tirs sur la cible en acier, l'auto-affûtage du projectile par les bandes de cisaillement est mis en évidence par une flèche. Cette fois, bien qu'auto-affûté, le projectile en composite voit tout de même son diamètre multiplié par 1,5 contre 2 pour le projectile en tungstène.

Comme déjà évoqué en introduction, dans le cadre de ces travaux de thèse, ce n'est pas en tant que perforant mais en tant que matériau de blindage que nous étudions le comportement dynamique des verres métalliques.

1.3 Pourquoi le système ZrCuAl ? Et pourquoi dans les proportions $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$?

Tout d'abord, les verres métalliques base zirconium présentent de nombreux intérêts par rapport à d'autres compositions de verres métalliques, comme les bases aluminium ou palladium, notamment une vitesse de trempe critique plus faible, une meilleure stabilité thermique et une vitesse de croissance des cristaux extrêmement lente [26–30]. De plus, ces verres métalliques, comme le Vitreloy 1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$), ont déjà été étudiés dans des travaux portant sur le comportement sous impact hypervélocité [6]. Le nombre important d'éléments composant le Vitreloy 1 le rend d'autant plus facile à synthétiser et cette composition a déjà fait l'objet de nombreuses études [4, 26, 31–37]. Cependant, plus un verre métallique est composé d'éléments, plus il sera difficile de le modéliser pour des simulations en dynamique moléculaire par exemple. C'est pourquoi, nous souhaitons travailler ici avec un système plus petit, tout en restant suffisamment stable avec une GFA élevée, dans un objectif de comparer nos résultats à des modèles de simulations numériques par la suite.

Ensuite, le système ZrCu est favorable à la formation d'un verre car il a, d'une part, une forte viscosité et, d'autre part, il encourage à la formation de structures atomiques icosahédriques. Concernant la viscosité, elle est optimale pour un taux de zirconium proche de 50 %. Quant aux quasi-icosahédres formés, ils ne peuvent paver l'espace en étant translater suivant les trois directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} de par leur géométrie ce qui est idéal pour la formation d'un verre. L'ajout de l'aluminium dans ce système a plusieurs effets :

- Jusqu'à 10 %, il améliore la formation des icosahédres, on ne parle ainsi plus de quasi-icosahédres.
- D'après Yokoyama *et al.* [38], l'ajout d'aluminium augmente la viscosité de manière significative ce qui a un effet direct sur la GFA et sur la vitesse de croissance des cristaux.
- Enfin, toujours d'après [38], le système ZrCuAl serait le système avec le plus de volume libre ce qui augmenterait la ténacité et la ductilité du verre.

Terminons cette partie en commentant les diagrammes ternaires de la Figure 1.10 tirée des travaux de Yokoyama *et al.* [39]. La température de fusion est minimale et la température de cristallisation maximale pour la composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. Quant à la température de transition vitreuse, elle augmente avec le taux d'aluminium. De plus, ΔT_x ,

1.3. Pourquoi le système ZrCuAl? Et pourquoi dans les proportions $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$?

le rapport T_g/T_l et le facteur Hruby K_{gl} sont les plus élevés toujours pour la composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. Enfin, la figure (g) montre que cette même composition a le plus faible taux de zones cristallisées. Pour toutes ces raisons, la GFA est la plus élevée pour la composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ qui est par conséquent la plus facile à synthétiser et la plus stable du système ZrCuAl.

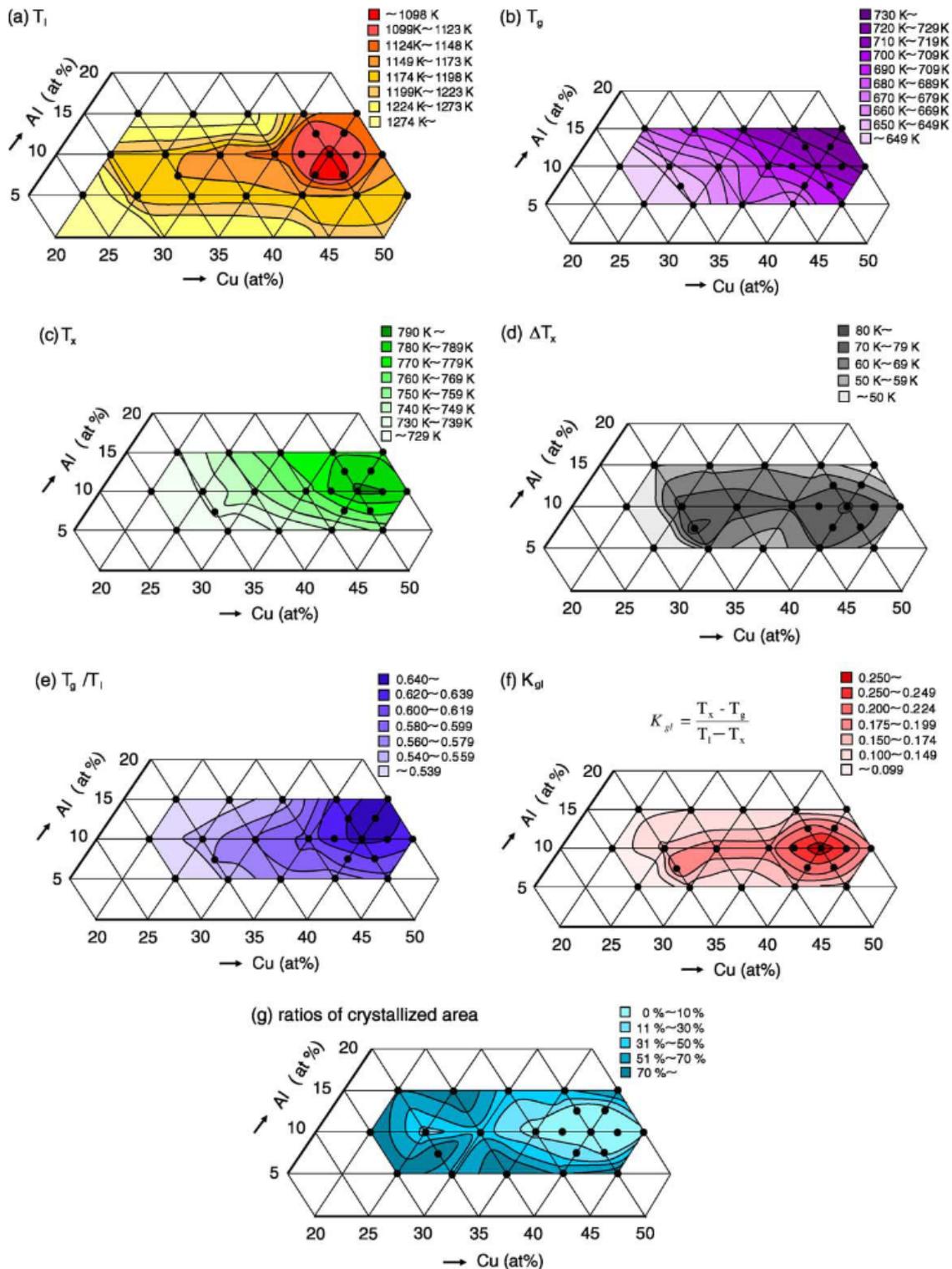


FIGURE 1.10 – Influence de la composition du système ZrCuAl sur la température de fusion T_l (a), la température de transition vitreuse T_g (b), la température de cristallisation T_x (c), $\Delta T_x = T_x - T_g$ (d), le rapport T_g/T_l (e), le facteur Hruby $K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_x}$ (f) et la proportion de zones cristallisées (g). Figure tirée des travaux de Yokoyama *et al.* [39].

Préparation aux campagnes expérimentales de chocs laser

Pour savoir s'il va y avoir du vent il faut mettre son doigt dans le cul du coq.

Cadoc, un expérimentateur.

Sommaire

2.1	Moyens expérimentaux	24
2.1.1	Installations laser	24
2.1.1.1	LULI2000	24
2.1.1.2	HERA	25
2.1.1.3	GCLT	27
2.1.1.4	Récapitulatif des caractéristiques des installations laser	28
2.1.2	Diagnostics <i>in-situ</i>	28
2.1.2.1	VISAR point	28
2.1.2.2	VISAR ligne du LULI2000	32
2.2	Caractérisation des verres métalliques "as-cast"	36
2.2.1	Mesure de la masse volumique et contrôle de l'épaisseur	36
2.2.2	Échographie ultrasonore	38
2.2.3	DSC	39
2.2.3.1	Choix du creuset	39
2.2.3.2	Nature du gaz	40
2.2.3.3	Débit d'azote	41
2.2.3.4	Loi de chauffe	42
2.2.3.5	Méthode de mesure de T_g , T_x et T_m	43
2.2.3.6	Récapitulatif des mesures	44
2.2.4	DRX	47
2.2.5	LECO	50
2.2.6	Bilan des paramètres matériaux	51
2.3	Mise en forme des échantillons	52

2.3.1	Tronçonnage et polissage	52
2.3.2	Dépôt en face arrière	54
2.3.3	Élaboration d'une marche	54

Ces travaux de thèse auront été rythmés par plusieurs campagnes expérimentales - quatre au total - sur différentes installations laser (LULI2000, HERA et GCLT). Une présentation détaillée de ces trois installations, ainsi que des diagnostics *in-situ* associés, permettra au lecteur de saisir l'intérêt de chacune d'elle dans le cadre de cette étude. Ce chapitre présente également les différents moyens utilisés pour caractériser nos compositions de verres métalliques ainsi que le protocole de préparation des échantillons pour mener à bien ces campagnes expérimentales. Les résultats sont présentés et analysés dans les chapitres suivants.

2.1 Moyens expérimentaux

2.1.1 Installations laser

L'objectif de ces travaux de thèse est de mieux comprendre le comportement mécanique des verres métalliques dans un domaine de sollicitation équivalent à celui des impacts hypervéloces. Pour cela, avoir accès à des installations laser permettant de générer des pressions dans nos échantillons allant de la dizaine à la centaine de gigapascals, avec des vitesses de déformation supérieures à 10^6 s^{-1} , était primordial. L'accès à trois installations laser a permis non seulement d'obtenir des données dans différentes gammes de pressions, mais également d'obtenir un nombre de données conséquent pour palier aux différentes sources d'incertitudes ou de dispersion relatives à ce genre d'expérience, nous en reparlerons dans la suite de ce manuscrit. Enfin, le lecteur doit garder à l'esprit que plus une installation laser délivre une énergie élevée, plus le temps de refroidissement de la chaîne laser entre deux tirs sera important et donc limitera fortement la quantité d'expériences possibles sur un temps de campagne fixé.

2.1.1.1 LULI2000

Première installation laser présentée ici, le LULI2000 (Figure 2.1) du LULI (Laboratoire d'Utilisation des Lasers Intenses, UMR 7605, Institut Polytechnique de Paris, Palaiseau, France). C'est également l'installation la plus impressionnante parmi les trois sur lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler. Composée de deux chaînes laser, Nord et Sud, elle peut en effet, en configuration nano2000 - c'est à dire avec des temps d'impulsion compris entre 1,5 ns et 15 ns - délivrer jusqu'à 800 J par chaîne à ω (1053 nm). Ces chaînes sont synchronisables à la picoseconde et munies d'un système de conversion de fréquence pour délivrer des impulsions de 300 J à 2ω (530 nm). Avec de telles énergies, des temps d'impulsion de 10 ns ou 15 ns (dans le cadre de nos expériences), et des tâches focales de 0,9 mm et 1,7 mm de diamètre, il est tout à fait possible d'atteindre la dizaine de terawatts par centimètre carré. De plus, les profils d'impulsion laser sont profilables à la demande. On souhaitera, par exemple, un profil carré pour des expériences de choc, tandis qu'un profil en rampe (dit en " t^2 "), sera plus approprié pour des compressions quasi-isentropiques (cf section 3.3). Enfin, pour se rapprocher au maximum d'un chargement monodimensionnel et ainsi pouvoir appliquer les hypothèses associées à l'étude de

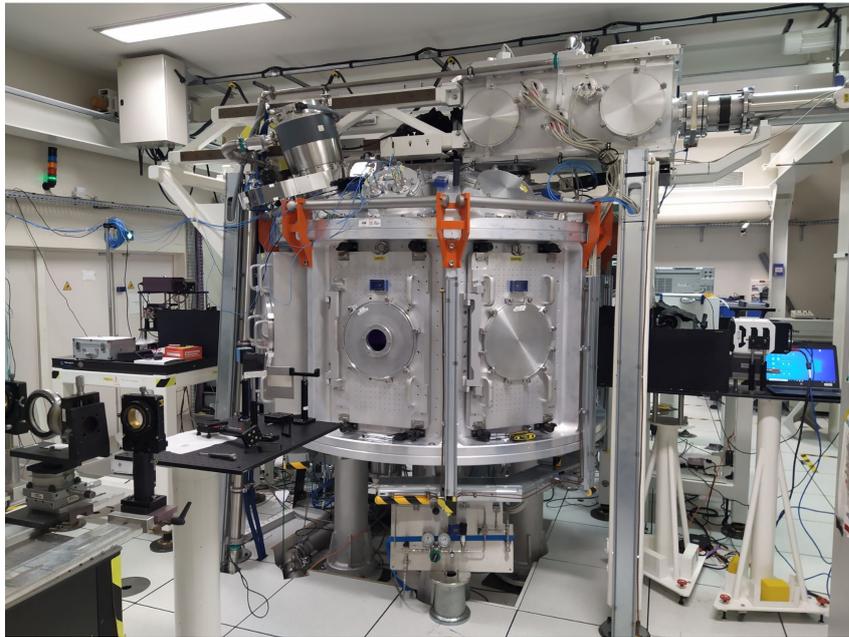


FIGURE 2.1 – Chambre d'expérience "Casimir" du LULI2000.

la propagation d'une onde plane longitudinale (cf [sous-section 3.1.1](#)) nous utilisons des lames de phases. Ces dernières assurent une répartition uniforme du dépôt laser sur toute la surface de la tâche focale. Les diamètres de tâches focales lors de nos expériences sont d'ailleurs fixés par les lames de phases à disposition sur l'installation.

Les principales caractéristiques laser du LULI2000 étant présentées, il reste tout de même un point non évoqué et pourtant primordial pour la préparation d'une campagne expérimentale : il s'agit de la cadence de tir autorisée par l'installation. Le temps de refroidissement d'une chaîne d'amplification étant de 1h30, il est possible d'effectuer un tir toutes les 45 minutes en alternant un tir avec la chaîne Nord puis un tir avec la chaîne Sud. Une semaine d'essais représente donc environ 50 tirs lorsque les chaînes laser sont utilisées séparément et environ 25 tirs lorsqu'elles sont utilisées simultanément.

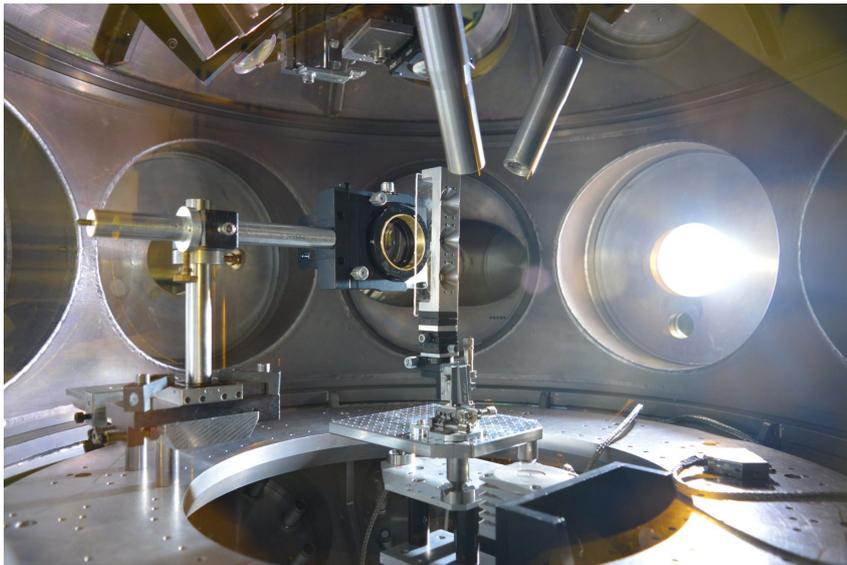
2.1.1.2 HERA

Nouvelle installation laser du LULI, HERA ([Figure 2.2](#)). Elle rejoint l'installation HE-PHAISTOS du PIMM (ENSAM Paris) pour former la plateforme CRONOS. Réutilisant la chaîne d'amplification de l'ancienne installation ELFIE qui délivrait des impulsions laser de 600 ps (pouvant être abaissées à 350 fs par le biais d'un compresseur), HERA est capable, au moment où j'écris ce manuscrit, de délivrer jusqu'à 200 J en 1ω (1053 nm) avec des temps d'impulsions compris entre 5 ns et 15 ns¹, ce qui permet d'atteindre aisément des intensités de quelques terrawatt par centimètre carré pour une tâche focale de 1 mm de diamètre. Ici encore, l'impulsion laser est profilable et une lame de phase est utilisée pour lisser spatialement le faisceau laser.

1. lors de la campagne expérimentale réalisée en janvier 2022, le temps d'impulsion était fixé à 15,7 ns.



(a) Chambre d'expérience d'HERA avec ici une rallonge pour que le faisceau laser soit moins focalisé au moment de traverser le hublot et ainsi diminuer les risques de l'endommager.



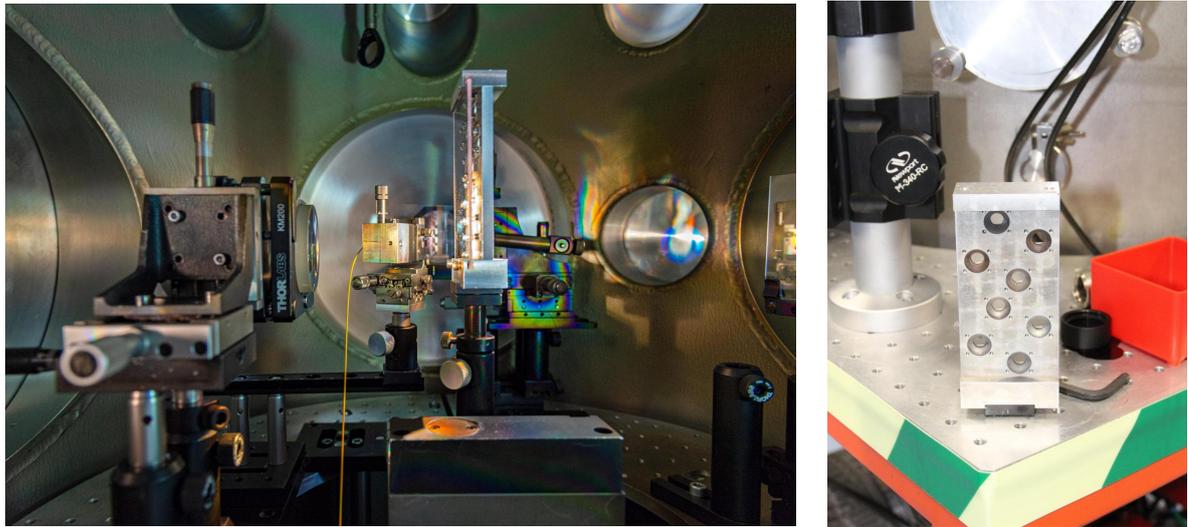
(b) Porte cible permettant de monter trois échantillons et ainsi enchaîner des tirs sans avoir à "casser" le vide.

FIGURE 2.2 – Installation laser HERA.

En somme, cette installation délivre une énergie maximale quatre fois plus faible que sur l'installation LULI2000, mais une cadence de tir quatre fois plus élevée. Il est en effet possible d'effectuer un tir toutes les 20 minutes ce qui en fait une plateforme laser idéale pour des campagnes d'essais davantage exploratoires ou de dimensionnement en vue de futures campagnes sur de plus grosses installations. De plus, comme on peut le voir sur la [Figure 2.2b](#), une platine de positionnement en XYZ permet d'utiliser un porte cible avec plusieurs emplacements (trois lors de cette campagne), pour enchaîner les tirs sans devoir remettre à l'air puis relancer le pompage pour faire le vide (10^{-3} mbar) entre deux tirs.

La course latérale, dans le plan normal au faisceau laser, est suffisante pour ajouter une voire deux rangées d'emplacements afin d'augmenter le nombre de tirs successifs.

2.1.1.3 GCLT



(a) Chambre d'expérience du GCLT avec le porte cible monté sur une platine de positionnement XYZ.

(b) Porte cible avec huit emplacements.

FIGURE 2.3 – Installation laser GCLT (CEA DAM/DIF).

Terminons ce tour des installations laser avec le GCLT - pour Générateur de Chocs Laser Transportable - situé sur le site du CEA DAM/DIF à Bruyères-le-Châtel. Comme les deux installations laser qui la précèdent dans cette sous-section, le GCLT propose également des impulsions laser à 1053 nm profilables, et des tâches focales lissées spatialement grâce à des lames de phase. Une différence notable avec les autres installations est la possibilité de générer des chocs soutenus avec des temps d'impulsion compris entre 5 ns et 100 ns. Cela permet notamment de se rapprocher des conditions de chargement que l'on trouve lors d'expériences d'impacts de plaques en travaillant avec des cibles plus épaisses. En plus d'être plus facile à mettre en œuvre, travailler avec des cibles plus épaisses permet de réduire les incertitudes sur la mesure de vitesse de propagation de l'onde de choc. Concernant l'énergie, le GCLT peut délivrer actuellement jusqu'à 100 J pour un temps d'impulsion de 100 ns. Diminuer le temps d'impulsion nécessitera également de diminuer l'énergie laser afin de ne pas endommager les éléments de la chaîne d'amplification en raison d'un flux trop important. Considérez 70 J pour un temps d'impulsion de 50 ns, et 50 J pour un temps d'impulsion de 10 ns par exemple. Comme sur HERA, le porte cible est placé sur une platine de positionnement en XYZ pour passer d'une position du porte cible à une autre parmi les huit emplacements proposés (Figure 2.3). La cadence de tir est encore plus élevée (un tir toutes les cinq minutes environ). Avec une tâche focale de 1 mm de diamètre, nous avons effectivement atteint une intensité maximale de $0,65 \text{ TW/cm}^2$ sur cible permettant de générer des pressions avoisinant les 25 GPa.

2.1.1.4 Récapitulatif des caractéristiques des installations laser

On récapitule ainsi dans le [Tableau 2.1](#) les caractéristiques des différentes installations laser en fonction des configurations adoptées dans le cadre de ces travaux de thèse, notamment pour les temps d'impulsion et les diamètres de tâches focales. Il est en effet tout à fait envisageable de diminuer les diamètres de tâches focales ainsi que les durée d'impulsion pour atteindre des intensités plus importantes. Cela présente surtout un intérêt pour les installation laser HERA et GCLT qui délivrent une énergie laser bien inférieure au LULI2000.

Installation	λ [nm]	E [J]	τ [ns]	ϕ_{foc} [mm]	Cadence de tir [min]
LULI2000	1053	100 - 800	10 et 15	0,9 et 1,7	45
HERA		20 - 200	15	1,07	20
GCLT		10 - 50	10 et 15	1	5

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des différentes installations laser en fonction des configurations adoptées dans le cadre de ces travaux avec λ , E , τ et ϕ_{foc} respectivement la longueur d'onde du faisceau, l'énergie laser, le temps d'impulsion et le diamètre de la tâche focale.

2.1.2 Diagnostics *in-situ*

Les installations laser présentées avec leurs différentes spécificités, il est temps de passer aux diagnostics *in-situ* utilisés lors de ces campagnes expérimentales : Le VISAR point (VISAR Valyn précisément), pour les campagnes d'essais sur HERA et sur le GCLT, et le VISAR ligne pour les campagnes LULI2000.

2.1.2.1 VISAR point

Le VISAR [40, 41] (Velocity Interferometer System for Any Reflector), est un diagnostic utilisé pour mesurer le profil de vitesse de la face arrière de la cible mise en mouvement par le chargement qui a traversé la cible. Le principe de fonctionnement repose sur l'interférométrie Doppler à l'aide d'un interféromètre de Michelson.

Tout d'abord, ([Figure 2.4](#)), la face arrière de la cible est éclairée avec un laser monochromatique passant à travers un miroir percé incliné à 45° . Dans le cadre de la campagne sur HERA, nous avons utilisé un Coherent Genesis d'une longueur d'onde $\lambda_0 = 532$ nm. La lumière diffusée par la cible se réfléchit sur le miroir percé, est focalisée pour être collectée dans une fibre optique reliée au laser, et est envoyée dans l'interféromètre de Michelson. Le principe de l'interféromètre de Michelson, dont les trajets optiques sont détaillés sur la [Figure 2.5](#), consiste, dans un premier temps, à diviser à l'aide d'une séparatrice le faisceau de lumière collecté en deux branches : une de référence et une de retard représentées respectivement en rouge et en bleue sur la [Figure 2.5](#) (la branche de retard est d'autant plus retardée temporellement que la longueur de l'étalon qu'elle traverse est importante). Dans un second temps, les deux branches sont recombinaées pour créer des interférences puis, finalement, divisées en quatre à l'aide de deux séparatrices et envoyées sur quatre

photomultiplicateurs pour convertir ces signaux. Ces signaux sont ensuite enregistrés à l'aide d'un oscilloscope. Chacune des quatre voies étant déphasées de $\frac{\pi}{2}$, la combinaison des quatre signaux déphasés permet d'obtenir la figure de Lissajous et ainsi d'obtenir le profil de vitesse en face arrière de la cible.

Dans un cas particulier sans étalon et sans entretoise pour déplacer le miroir côté retard, les deux branches auraient la même longueur optique et aucune interférence ne pourrait être observée. C'est donc la différence de trajet optique entre la branche de référence et la branche retardée qui crée ces interférences. En partant de ce cas particulier et en positionnant un étalon de longueur L_e et d'indice optique n_e sur le chemin de la branche retardée, on crée une différence de chemin optique de :

$$\Delta = 2L_e(n_e - 1) \quad (2.1)$$

Afin de maintenir la cohérence spatiale, il faut corriger la réfraction du faisceau générée par l'étalon en reculant le miroir de la branche retardée (à l'aide de petites entretoises) d'une longueur :

$$l = L_e \left(1 - \frac{1}{n_e}\right) \quad (2.2)$$

En effet, comme on peut le voir sur la [Figure 2.6](#), les faisceaux traversent l'étalon avec un angle d'incidence et sont donc réfractés (pour des soucis de simplification, les faisceaux ne sont pas déviés lors de la traversée de l'étalon sur la [Figure 2.5](#)). Cette réfraction génère un décalage spatial au niveau de la séparatrice après l'aller retour dans la branche de référence et dans la branche à retard empêchant la recombinaison. Pour compenser ce décalage, on déplace le miroir M_2 avec une entretoise. De cette manière, le différence de marche entre la branche de référence et la branche retardée devient :

$$\Delta = 2L_e(n_e - 1) + 2l = 2L_e \left(n_e - \frac{1}{n_e}\right) \quad (2.3)$$

Ainsi, le retard entre les deux branches est :

$$\tau_e = \frac{2L_e}{c} \left(n_e - \frac{1}{n_e}\right) \quad (2.4)$$

Avec c la vitesse de la lumière. Initialement, la surface de la cible étant immobile, le déphasage entre les deux faisceaux est :

$$\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left(n_e - \frac{1}{n_e}\right) 2L_e \quad (2.5)$$

Une fois la surface en mouvement, la longueur d'onde de la lumière réfléchie est décalée par effet Doppler par rapport à la longueur d'onde du laser incident. La relation reliant la vitesse de la surface en mouvement $U_{sl}(t)$ au décalage de longueur d'onde est :

$$\lambda(t) = \lambda_0 - \frac{2\lambda_0}{c} U_{sl}(t) = \lambda_0 \left(1 - \frac{2U_{sl}(t)}{c}\right) \quad (2.6)$$

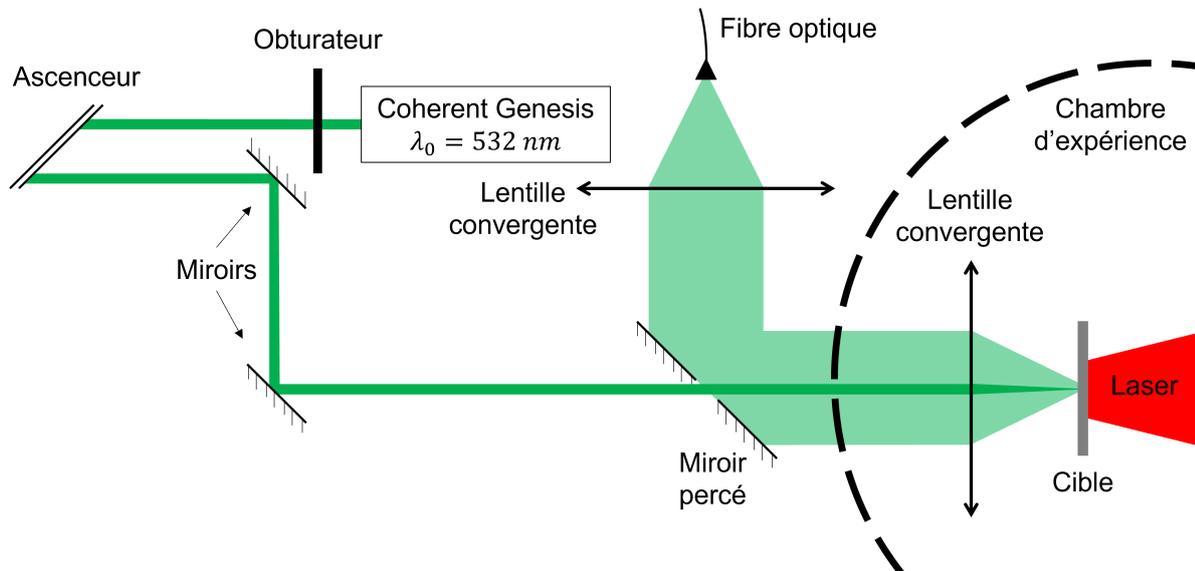


FIGURE 2.4 – Éclairage de la face arrière de la cible et collecte de la lumière réfléchie pour le VISAR.

Donc :

$$U_{sl}(t) = c \frac{\lambda_0 - \lambda(t)}{2\lambda_0} \quad (2.7)$$

Concernant le déphasage, la relation 2.5 devient :

$$\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda(t)} \left(n_e - \frac{1}{n_e} \right) 2L_e = \frac{\phi_0}{1 - \frac{2U_{sl}(t)}{c}} \quad (2.8)$$

Que l'on peut également écrire sous la forme :

$$\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} U_{sl}(t) 2\tau_e (1 + \delta) + \phi_0 \quad (2.9)$$

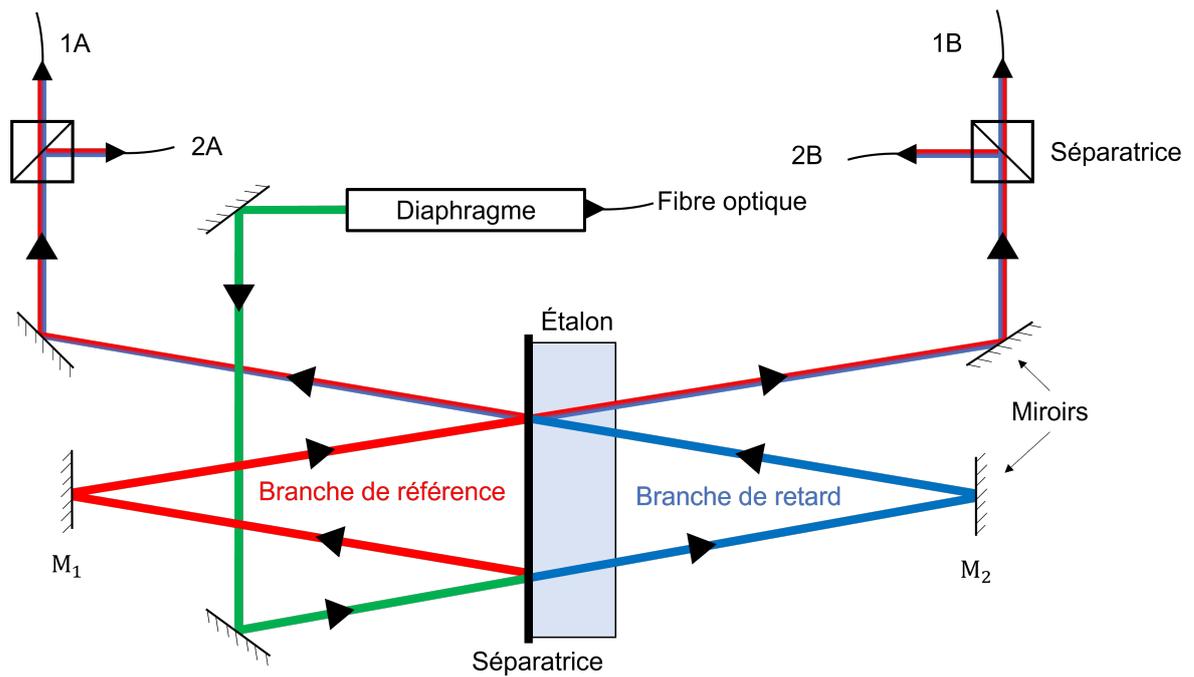
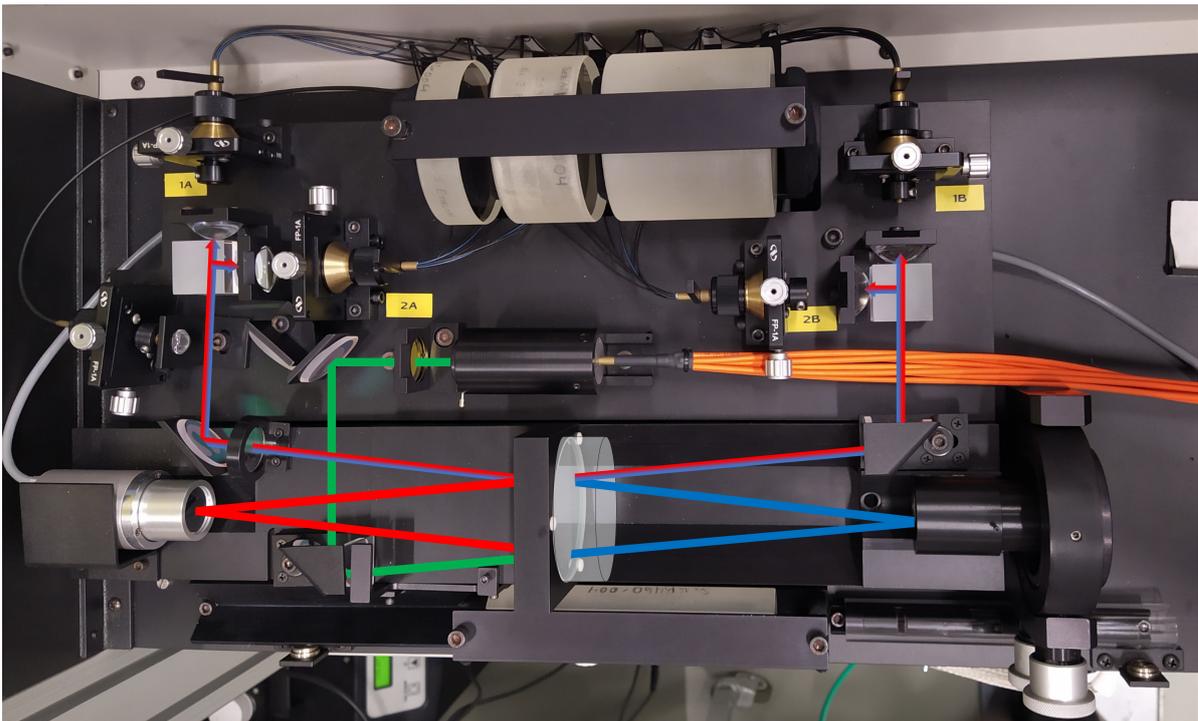


FIGURE 2.5 – Trajets optiques de la branche de référence (rouge) et de retard (bleue) dans le VISAR Valyn.

Avec δ , un terme correctif pour compenser la dispersion dans l'étalon et défini par :

$$\delta = -\frac{n_e}{n_e^2 - 1} \lambda_0 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)_{\lambda_0} \quad (2.10)$$

En négligeant le terme correctif (de l'ordre de 10^{-2}) on obtient la relation suivante

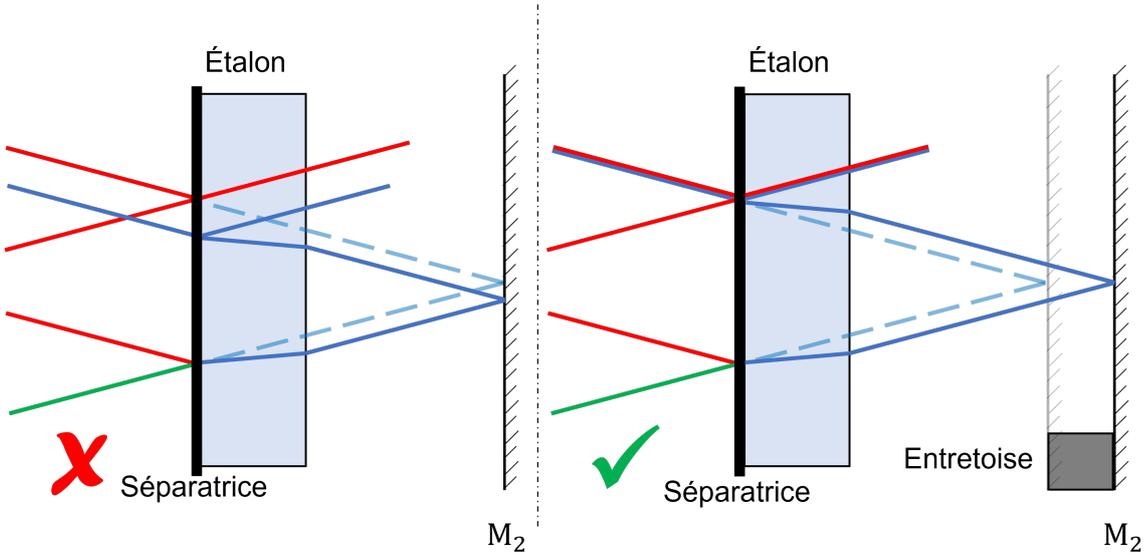


FIGURE 2.6 – Intérêt du déplacement du miroir en positionnant une entretoise pour maintenir la cohérence spatiale en sortie de l'étalon entre la branche de référence (rouge) et la branche retardée (bleue). Les pointillés représentent le chemin optique en l'absence d'étalon et d'entretoise (c'est à dire symétrique avec la branche de référence (rouge) par rapport à la séparatrice).

pour la vitesse de surface libre :

$$U_{sl}(t) = S \frac{\phi(t) - \phi_0}{2\pi} \quad (2.11)$$

Avec $S = \frac{\lambda_0}{2\tau_e}$, la sensibilité du VISAR exprimée en $\text{km} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{frange}^{-1}$, qui dépend naturellement de l'étalon choisi. L'équation 2.11 peut également s'écrire sous la forme :

$$U_{sl}(t) = S \frac{F}{i} \quad (2.12)$$

Avec F le décalage des franges, et i , l'interfrange, exprimés en pixel.

Avoir une idée de la vitesse de surface libre attendue lors d'une expérience de choc laser permet de choisir l'étalon le plus adapté. En effet, chaque étalon correspond à une gamme de vitesse. Ainsi, pour éviter les ambiguïtés liées à la mesure de la phase (à 2π près), traduisant d'éventuels sauts de franges, il est d'usage de choisir un étalon avec une sensibilité suffisamment élevée ($S > 2 \times U_{sl}^{attendue}$). Néanmoins, parmi les étalons qui vérifient la condition précédente ($S > 2 \times U_{sl}^{attendue}$), il est préférable de choisir celui qui a la sensibilité la plus faible pour avoir une mesure plus précise et ainsi diminuer les incertitudes sur la mesure de vitesse de surface libre.

2.1.2.2 VISAR ligne du LULI2000

Le principe du VISAR étant expliqué en détail dans la partie précédente, cette partie sera davantage consacrée aux principales différences entre le VISAR point et le VISAR

ligne. S'il le souhaite, le lecteur trouvera tous les détails concernant le VISAR ligne (line-imaging velocimeter en anglais) dans [42].

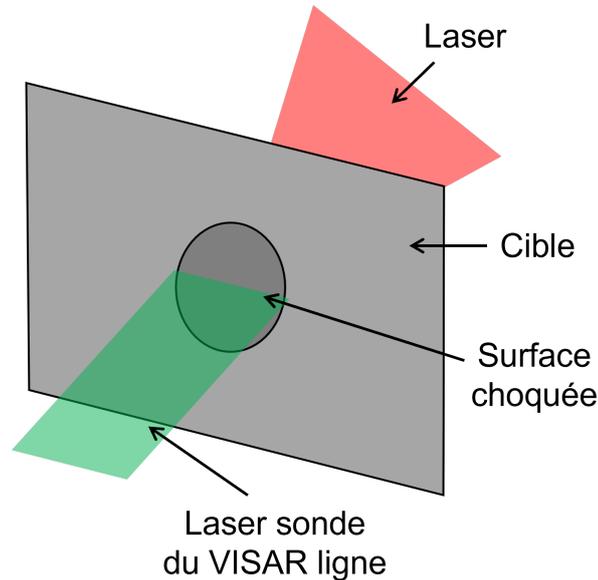


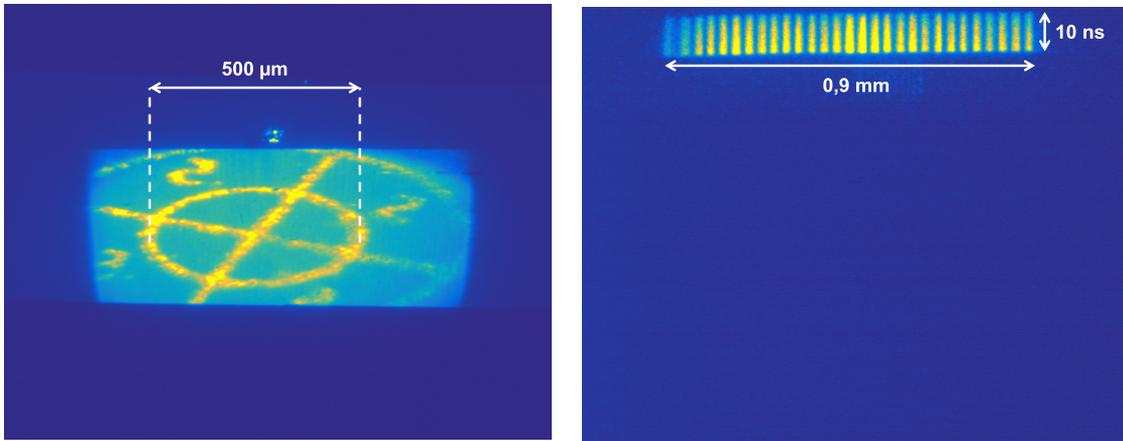
FIGURE 2.7 – Schéma de principe du VISAR ligne.

Comme son nom l'indique, le VISAR point permet d'obtenir le profil de vitesse uniquement sur un point² de la face arrière, quand le VISAR ligne offre la possibilité de mesurer des profils de vitesse sur une ligne d'environ 1 mm de long (Figure 2.7). Dans le cadre de la campagne expérimental 20NSF3 sur le LULI2000, le grandissement du VISAR 1ω était d'environ 0,9 mm, et celui du VISAR 2ω d'environ 1,2 mm. Pour des expériences en choc laser monodimensionnelles, avec des tâches focales proche du millimètre, le VISAR ligne permet donc d'avoir le profil de vitesse sur un diamètre de la surface choquée. Cela permet par la même occasion de contrôler la planéité de la face arrière de l'échantillon ainsi que le caractère monodimensionnel du choc. Enfin, le VISAR ligne a présenté un réel intérêt lors de ces travaux de thèse pour des expériences en compression isentropique sur des échantillons avec une marche en face arrière (cf section 3.3). Les tâches focales millimétriques du laser de puissance rendant très compliqué la mise en place de deux VISAR point côte à côte, une alternative est de réaliser deux tirs sur deux échantillons d'épaisseurs différentes avec des conditions laser identiques pour permettre une comparaison entre les deux profils de vitesse. C'est cette dernière alternative qui avait été utilisée lors des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7]. En plus d'être deux fois plus couteuses en nombre de tirs (déjà très limités sur ces installations), les fluctuations du laser de choc ne nous garantissent pas de fournir des conditions de chargement laser parfaitement répétables d'un tir à l'autre. Le VISAR ligne, pour des échantillons à marche, reste donc la meilleure solution en termes de mise en place et de fiabilité.

Le VISAR ligne du LULI2000 est en fait composé de deux VISAR lignes et donc de deux interféromètres de Michelson. L'un fonctionne avec un laser sonde en 1ω ($\lambda =$

2. sur une tâche focale d'environ $50\mu\text{m}$ de diamètre pour être plus exacte.

1064 nm) de sensibilité S_1 et l'autre en 2ω ($\lambda = 532$ nm) de sensibilité S_2 (avec $S_1 \neq S_2$), que l'on appellera par la suite VISAR 1 et VISAR 2 respectivement. Afin d'éviter les ambiguïtés liées à la mesure de la phase résultant à d'éventuels sauts de franges, il est d'usage de choisir une sensibilité forte pour un VISAR pour ne pas avoir à rajouter de sauts de franges; et une sensibilité faible pour le second VISAR pour lequel il faudra ajouter plusieurs sauts de franges lors du post-traitement. De cette manière, on obtient une mesure précise de la vitesse en face arrière grâce à la faible sensibilité d'un VISAR sans aucune ambiguïtés sur le nombre de sauts de franges car ce dernier est déterminé en faisant correspondre les profils de vitesse des deux VISAR. Enfin, idéalement, les deux sensibilités doivent être telles que S_1 ne soit pas un multiple de S_2 (dans le cas où $S_1 > S_2$) pour éviter que plusieurs combinaisons de sauts de franges fassent correspondre les deux profils de vitesse.



(a) Mire positionnée au centre chambre pour connaître la position du centre de la tâche focale et la résolution spatiale.

(b) Synchronisation du t_0 (arrivée laser au centre chambre) avec une impulsion laser de 10 ns imagée avec une fenêtre de 100 ns.

FIGURE 2.8 – Calibration du VISAR ligne pour le VISAR 1ω .

Pour illustrer ces propos, considérons le tir 42 de la campagne 20NSF3 sur un échantillon de verre métallique $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ de $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La première étape d'une telle campagne expérimentale est de calibrer les VISAR pour déterminer la position horizontale du centre chambre sur les images des caméras streaks, leurs résolutions, ainsi que les positions verticales du t_0 en fonction de la fenêtre utilisée. Pour la position horizontale du centre chambre, on photographie une mire (cf Figure 2.8a pour le VISAR 1). La position du centre de la mire correspond au centre chambre, et donc au centre de la tâche focale du laser de choc. Le premier anneau de la mire a un diamètre de $500 \mu\text{m}$ et permet de connaître la résolution en $\mu\text{m}/\text{px}$. Concernant la position verticale du t_0 , des impulsions laser d'une durée de 10 ns sont photographiées avec les différentes largeurs de fenêtre à disposition (10 ns, 20 ns, 50 ns et 100 ns). Ces largeurs de fenêtre correspondent au temps d'acquisition des VISAR. Elles sont choisies en fonction de la durée des phénomènes observés, et peuvent être décalées temporellement afin de mesurer précisément (c'est à dire avec une fenêtre courte), des phénomènes rapides qui arrivent plusieurs dizaines de nanosecondes après le dépôt laser. La Figure 2.8b montre une synchronisation avec une

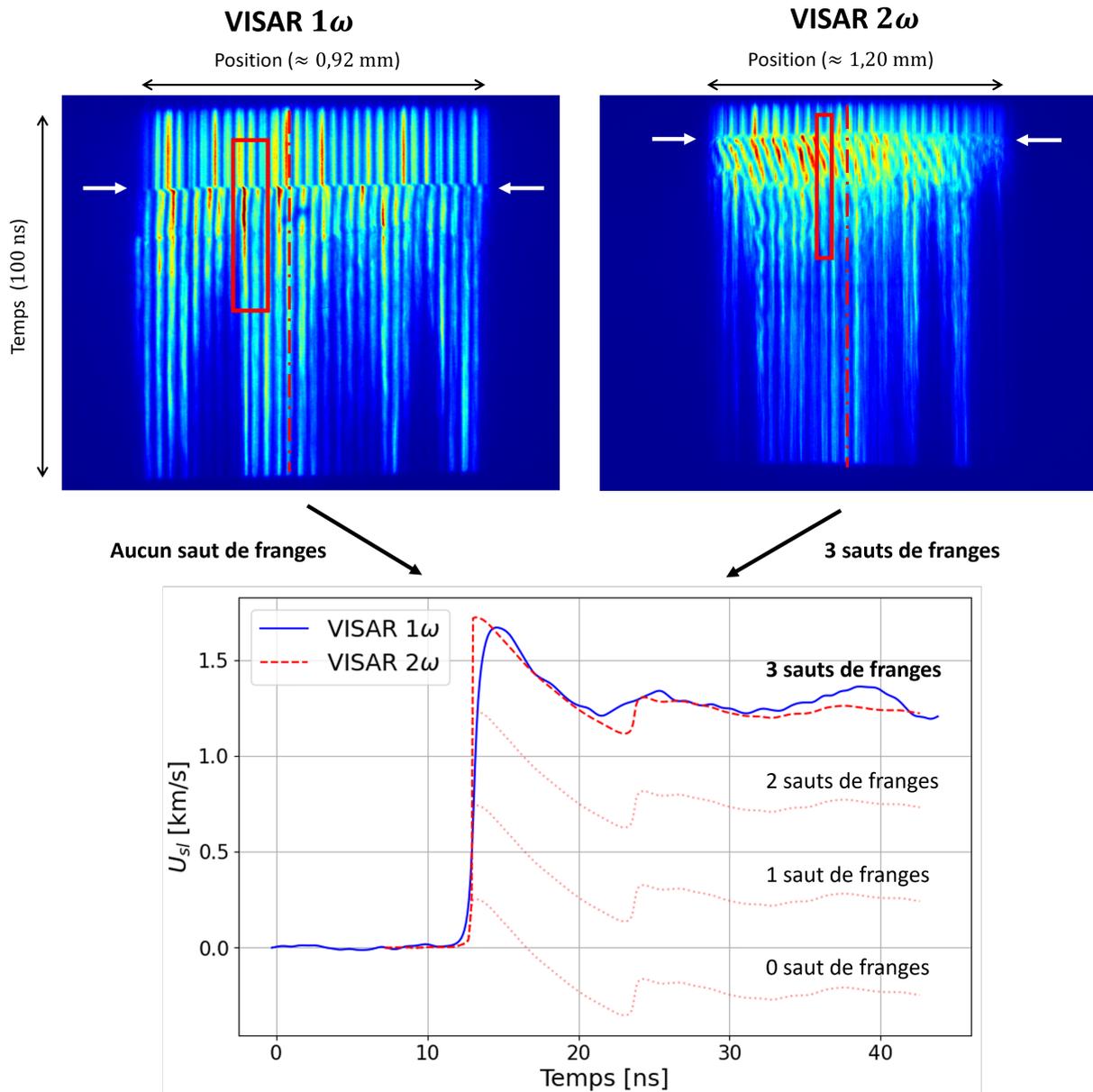


FIGURE 2.9 – Post-traitement (via le logiciel Neutrino) du tir 42 de la campagne 20NSF3 au LULI2000. On ajoute jusqu'à trois sauts de franges suite au débouché du choc sur le VISAR 2ω pour correspondre avec le profil de vitesse du VISAR 1ω . Pour ces deux tirs, la région d'intérêt (rectangle rouge) sur les images des streaks a été légèrement décalée du centre de la tâche focale (ligne pointillée rouge) pour faciliter le post-traitement.

impulsion laser de 10 ns sur une fenêtre de 100 ns pour le VISAR 1. La position verticale du t_0 est choisie à mi-hauteur du front de montée de l'impulsion. Une fois cette position relevée, nous connaissons la position du t_0 pour les prochains tirs réalisés avec une fenêtre de 100 ns. Enfin, il reste à sélectionner les sensibilités des VISAR. Pour cette campagne expérimental, le VISAR 1 avait une sensibilité $S_1 = 3,44 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{frange}^{-1}$ et le VISAR 2 $S_2 = 0,49 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{frange}^{-1}$. Le lecteur remarquera que la dernière recommandation du paragraphe précédent n'est pas respectée car $S_1 = 7,02 \times S_2$. Il est donc possible de

trouver plusieurs couples de valeurs de sauts de franges faisant correspondre les profils de vitesse. Néanmoins, les données obtenues lors d'une précédente campagne expérimentale sur les mêmes compositions de verres métalliques (17NSF1 lors des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7]), nous donnent suffisamment de recul sur ces expériences pour avoir un ordre de grandeur de la vitesse attendue et ainsi être sûr du nombre de sauts de franges à appliquer pour le VISAR 1. On peut désormais passer au post-traitement des images des caméras streaks pour en sortir le profil de vitesse. La [Figure 2.9](#) montre les images des streaks des VISAR 1 et 2 lors de l'expérience de choc laser. L'axe horizontal représente la position sur la cible, avec le centre représenté par une ligne pointillée rouge. L'étalement vertical des franges représente leur évolution dans le temps. La mise en mouvement de la cible est identifiable par un décalage des franges vers la droite ou vers la gauche. Ainsi, l'arrivée du front de choc en face arrière se traduit par le décalage des franges situées entre les flèches blanches. Le rectangle rouge représente la région d'intérêt sélectionnée pour le post-traitement. D'une manière générale, on se place sur la ligne pointillée pour viser le centre de la tâche focale. Cependant, il est parfois plus judicieux de se décaler légèrement afin d'améliorer la qualité du post-traitement. En cas de décalage, il faut s'assurer que les régions d'intérêt des deux VISAR sondent la même partie de la face arrière, d'où l'importance de connaître la résolution spatiale des VISAR. Finalement, le profil de vitesse relatif à ce tir est obtenu en ajoutant trois sauts de franges pour le VISAR 2, tandis qu'aucun saut de franges n'était nécessaire pour le VISAR 1. La superposition des deux courbes nous assure de la qualité du post-traitement, et on choisira au final le profil de vitesse du VISAR 2 pour la suite de l'analyse (vitesse de surface libre au moment du débouché du choc, contrainte longitudinale, limite à rupture, vitesse de déformation...), car c'est celui qui présente le moins d'incertitudes car sa sensibilité est plus faible.

2.2 Caractérisation des verres métalliques "as-cast"

Les installations laser et les diagnostics *in-situ* étant maintenant présentés, nous allons dans cette partie passer en revue les différents moyens utilisés pour caractériser nos compositions de verres métalliques ainsi que d'autres compositions que nous avons à disposition. Ces étapes sont primordiales dans la préparation et le dimensionnement des campagnes expérimentales. La plupart des données mesurées ici sont disponibles dans la littérature pour ces compositions. Cependant, les méthodes de synthèse des verres métalliques peuvent différer d'un laboratoire à un autre, pouvant engendrer des différences structurelles et par conséquent, modifier leurs propriétés mécaniques. Les propriétés mesurées sont regroupées dans le [Tableau 2.5](#) de la [sous-section 2.2.6](#).

2.2.1 Mesure de la masse volumique et contrôle de l'épaisseur

Pour la mesure de la masse volumique, nous avons utilisé la méthode d'Archimède (cf [Figure 2.10](#)). Cette méthode consiste à mesurer la masse apparente d'un échantillon "dans l'air" puis dans un fluide qui, dans notre cas, était de l'eau distillée. Connaissant ces deux masses, la température du fluide et sa masse volumique, la balance nous retourne celle de notre matériau en g/cm^3 avec quatre chiffres après la virgule. Plus la taille de l'échantillon est importante, plus la mesure sera précise ce qui n'a posé aucun problème pour les compositions sous forme de barreaux. Pour les rubans, en revanche, c'était plus

délicat car des bulles d'air se forment en surface des échantillons au moment de les plonger dans l'eau, perturbant ainsi la mesure de la masse en la sous-estimant. Agiter les morceaux de ruban dans l'eau pour se débarrasser des bulles d'air permettait d'en éliminer en partie. Pour avoir une masse suffisante (quelques grammes), il était nécessaire de plonger plusieurs rubans à la fois. Cependant, la procédure pouvant prendre un certain temps (déposer les morceaux de ruban un par un, les secouer pour chasser un maximum de bulles et les sécher pour une nouvelle mesure), la stratégie adoptée consistait à diminuer le nombre d'échantillon pour une masse totale d'environ 0,2 g et d'augmenter le nombre de mesure afin d'avoir une masse volumique moyenne plus représentative de la réalité.

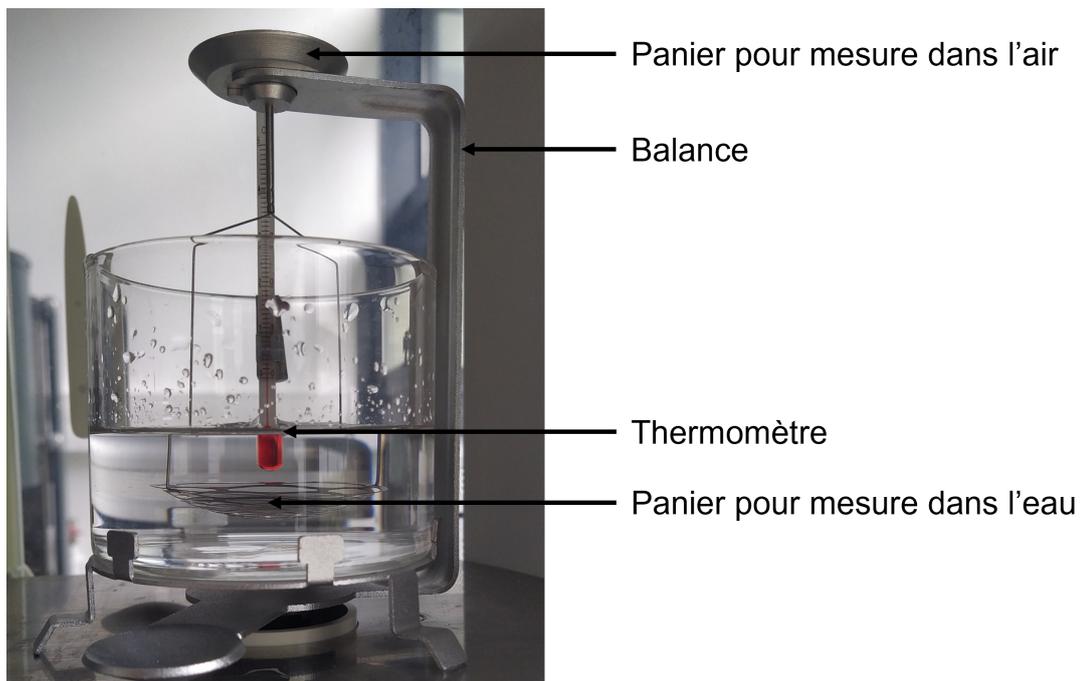


FIGURE 2.10 – Mesure de la masse volumique avec la méthode d'Archimède.

Les mesures des épaisseurs des échantillons ont toutes été réalisées avec un comparateur électronique Mitutoyo (cf Figure 2.11), précis à $0,5\ \mu\text{m}$. Le principe est le même que pour un Palmer : on définit le zéro avec une surface de référence, la surface d'un polissoir en verre dans notre cas, puis on soulève la tige qui sert à prendre la mesure pour placer l'échantillon dessous. L'utilisation d'un comparateur plutôt que d'un Palmer pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons se justifie de plusieurs manières. Tout d'abord, le Palmer ne donne pas l'épaisseur de l'échantillon mais son épaisseur maximale sous la surface de mesure, étant donné que les deux faces d'un échantillon ne seront jamais rigoureusement parallèles. L'épaisseur mesurée par le Palmer ne sera donc pas obligatoirement celle du centre de l'échantillon où se fera le dépôt laser. Selon la qualité de la préparation d'un échantillon, la différence d'épaisseur entre celle donnée par le Palmer et l'épaisseur au centre peut atteindre plusieurs microns. Aux vues des épaisseurs finales souhaitées pour nos expériences en choc laser, cela peut avoir une forte influence et également générer de grosses incertitudes. De plus, la majorité des échantillons de ces travaux de thèse ont un diamètre de 5 mm et sont plus petits que la surface de mesure d'un Palmer classique ce qui

ne facilite pas la procédure. Contrairement au Palmer, le comparateur mesure l'épaisseur de l'échantillon avec une bille d'environ 2 mm de diamètre et non en resserrant deux faces planes l'une contre l'autre. De cette manière, on est capable de mesurer l'épaisseur en un point de l'échantillon (donc en son centre) qui aura été au préalable marqué au feutre indélébile. Cette marque servira ensuite pour l'alignement de l'échantillon lors de la campagne expérimentale. Ainsi, on est assuré d'avoir mesuré l'épaisseur de la zone soumise au choc laser (aux incertitudes près liées aux moyens de mesures).

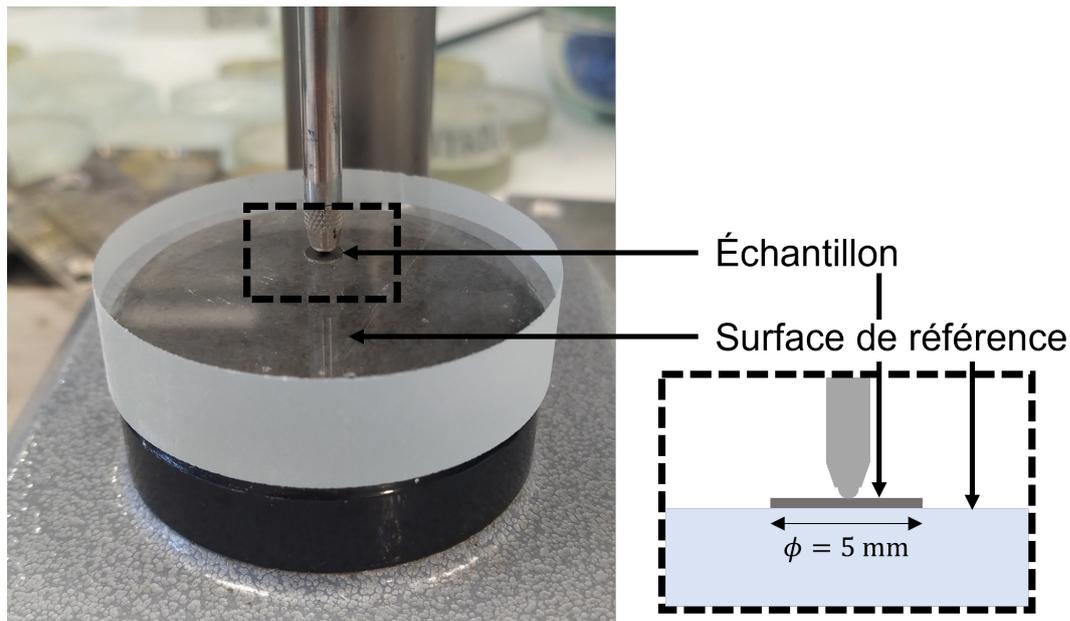


FIGURE 2.11 – Comparateur pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons en un point à partir d'une surface de référence.

Pour les échantillons à marche, dont la mise en forme est détaillée en [sous-section 2.3.3](#), l'épaisseur de la marche supérieure a également été mesurée avec le comparateur. Cependant, la mesure de la profondeur de la marche nécessite un outil plus délicat, et avec une résolution spatiale de l'ordre du micron, ce que le comparateur ne peut faire. On ne cherche pas uniquement à connaître la hauteur de la marche, mais également à obtenir une cartographie de la zone usinée pour la réalisation de la marche pour que celle-ci soit entièrement caractérisée. Le laboratoire est équipé d'un profilomètre optique confocal (modèle Altisurf 500 de la société ALTIMET), qui permet de réaliser des cartographies avec une résolution spatiale micrométrique sans rentrer en contact avec l'échantillon et donc sans risquer de l'endommager. C'est en effet la diffraction d'une lumière polychromatique sur la surface de l'échantillon à cartographier qui permet de mesurer ses reliefs avec une précision pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètres.

2.2.2 Échographie ultrasonore

La méthode d'échographie ultrasonore est utilisée pour mesurer les vitesses des ondes transversales et longitudinales d'un échantillon de quelques millimètres d'épaisseur. Cette technique n'a par conséquent pas pu être appliquée aux rubans. Un signal électrique est

transformé en ondes de déformation longitudinales ou transversales à l'aide de transducteurs. En fonction du transducteur (et donc de la nature des ondes), une matière couplante est à appliquer entre l'échantillon et le transducteur pour faciliter la transmission des ondes. Ces ondes se propagent dans l'échantillon et on mesure le temps Δt entre deux échos successifs sur un oscilloscope. Avec l'épaisseur de l'échantillon, on peut remonter à la célérité des ondes longitudinales C_L , à la célérité des ondes transversales C_T et enfin à la vitesse du son dans le matériau C_b , relié aux deux termes précédents par la formule :

$$C_b = \sqrt{C_L^2 - \frac{4}{3}C_T^2} \quad (2.13)$$

Enfin, connaissant la masse volumique ρ_0 , on peut remonter au module d'Young E , au module de cisaillement G et au coefficient de Poisson ν grâce aux relations suivantes relatives à un matériau élastique linéaire et isotrope :

$$E = \rho_0 \left(\frac{3C_L^2 - 4C_T^2}{\left(\frac{C_L}{C_T}\right)^2 - 1} \right) \quad (2.14)$$

$$G = \rho_0 C_T^2 \quad (2.15)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (2.16)$$

2.2.3 DSC

La DSC - pour Differential Scanning Calorimetry ou calorimétrie différentielle à balayage en français - est une méthode d'analyse thermique utilisée, entre autres, pour déterminer les températures spécifiques des matériaux amorphes, telles que la température de transition vitreuse T_g , la température de début de cristallisation T_x et la température de fusion des cristaux T_m ³, en mesurant la différence de chaleur à apporter pour faire monter la température d'un échantillon et d'une référence. Ces mesures ont été réalisées sur la TA Instruments SDT 2960 de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR - UMR CNRS 6226). Plusieurs paramètres sont à considérer lorsque l'on souhaite faire une mesure de DSC comme : le choix du creuset, la nature du gaz, le débit du gaz et la vitesse de chauffe. Ces mesures n'ont pas seulement été effectuées sur les compositions $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ et $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ mais sur toutes les compositions ternaires $Zr_{90-x}Cu_xAl_{10}$ avec x compris entre 25 et 50 (reliques des travaux de thèse de Benjamin Jodar) ainsi que sur un binaire $Zr_{50}Cu_{50}$ synthétisé uniquement sous forme de ruban. Ces mesures permettront de comparer les allures des mesures de DSC de nos verres métalliques en fonction de leur composition.

2.2.3.1 Choix du creuset

Le choix du creuset se fait en fonction de la température maximale que l'on veut atteindre lors de nos mesures et de sa réactivité avec le matériau. Souhaitant mesurer la température de fusion des cristaux de nos compositions, comprise entre 819°C et

3. Il s'agit de la température de fusion des cristaux qui se sont formés au delà de la T_x .

878 °C d'après la littérature [38, 43] en fonction de la composition $Zr_{90-x}Cu_xAl_{10}$ (avec $x = 30, 35, 40, 45$), nous effectuerons des mesures jusque 850 °C et 950 °C car, dans les faits, la température maximale atteinte par la TA instrument est inférieure d'environ 40 °C par rapport à la température consigne. Pour ne pas fausser les mesures, il ne faut absolument pas avoir le moindre échange de chaleur entre l'échantillon et le creuset lors de la montée en température, ni même que l'échantillon réagisse avec le creuset. La silice, l'alumine et le platine ayant respectivement des températures de fusion d'environ 1740 °C, 2070 °C et 1760 °C, semblent être de bons candidats. C'est le prix des creusets qui décidera à notre place. Il faut compter environ 50 € pour un creuset en alumine et 300 € pour un creuset en platine. Notre choix s'est donc naturellement porté sur des creusets en silice qui peuvent être fabriqués dans le laboratoire voisin (ISCR), pour un coût moindre comparé aux deux autres. Ce choix nous semblait d'autant plus judicieux que nous ne savions pas si un creuset pourrait être réutilisable ou à usage unique. Il est en effet possible que l'échantillon soit difficile à décoller/retirer du creuset, le rendant inutilisable. Finalement, bien qu'ayant dépassé la température de fusion pour de nombreuses compositions, cette température n'a pas été maintenue suffisamment longtemps pour liquéfier l'échantillon qui était, par conséquent, très facile à retirer du creuset. Ce dernier pouvait donc être réutilisé pour d'autres mesures.

2.2.3.2 Nature du gaz

Afin notamment de limiter voir d'inhiber complètement une potentielle oxydation de nos échantillons lors de la montée en température, un gaz est envoyé à débit constant dans le four. Dans notre cas, le four n'est pas étanche et donc la mesure DSC n'est pas réalisée complètement sous atmosphère contrôlée même si certains abus de langage peuvent laisser penser différemment.

N'ayant que de l'azote à disposition dans un premier temps, toutes nos mesures ont été réalisées sous azote en faisant varier le débit pour voir son influence sur la qualité de la mesure (cf [Figure 2.12](#)). Bien que les résultats semblaient relativement satisfaisants pour la plupart des compositions, nous soupçonnions la formation de nitrure de zirconium, résultat d'une réaction entre l'azote et le zirconium. Si cette réaction est avérée, elle aura nécessairement des conséquences sur la mesure DSC, plus ou moins importantes.

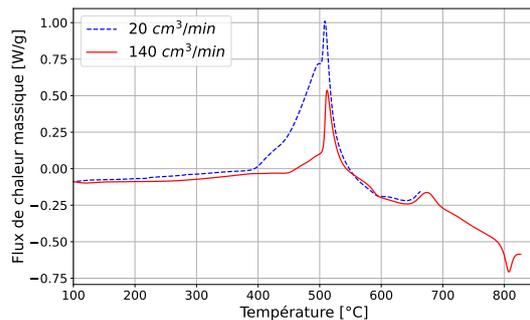
Refaire des mesures de DSC, sous argon cette fois, permettait de ne plus se poser de question. Cependant, les courbes obtenues étaient de bien moins bonne qualité que sous azote. Nous avons en effet, dans le meilleur des cas, obtenu une courbe similaire à une mesure sous azote et, dans les autres cas, il était impossible de déterminer la température de transition vitreuse. Les résultats finaux présentés plus loin seront donc ceux réalisés sous azote. Des mesures LECO ([sous-section 2.2.5](#)) ont finalement montré que la teneur en nitrure de nos échantillons post-DSC est équivalente à celle des échantillons "as-cast" servant de référence. Il n'y a donc pas formation de nitrure de zirconium. Enfin, on trouve dans la littérature [44] d'autres mesures DSC sur des verres métalliques avec des compositions proche des nôtres ($Cu_{46}Zr_{45}Al_7Y_2$) réalisées également sous azote.

2.2.3.3 Débit d'azote

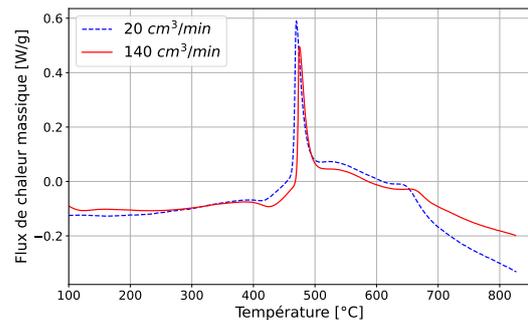
Le four n'étant pas étanche, on ne peut complètement empêcher la présence d'oxygène, et donc l'oxydation de notre échantillon, lors de la mesure. On peut cependant faire varier le débit d'azote que l'on injecte dans le four pour l'inhiber au maximum.

Comme on peut le voir sur la [Figure 2.12a](#), une première mesure sur un ruban $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ effectuée avec un débit d'azote de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ montre une augmentation du flux de chaleur massique à partir de 400 °C jusqu'au pic de cristallisation situé au dessus de 500 °C . La croissance observée est un signe d'oxydation de l'échantillon. Une deuxième mesure sur un échantillon identique mais avec, cette fois, un débit d'azote de $140\text{ cm}^3/\text{min}$ semble complètement inhiber ce phénomène.

Un second test sur un barreau de $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ n'a pas montré d'influence du débit d'azote comme on peut le voir sur la [Figure 2.12b](#). Les deux courbes sont en effet très similaires, on ne retrouve pas l'augmentation du flux de chaleur massique et donc, *a priori*, pas d'oxydation suffisamment importante pour être détectée lors de la mesure. On explique cela par la différence du rapport surface/volume bien supérieure pour les rubans que pour les barreaux. L'oxydation se faisant en surface, elle est bien plus accentuée pour les rubans. Pour une masse d'échantillon équivalente, il faut découper une certaine longueur de ruban d'environ $40\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur pour ensuite l'enrouler dans le creuset en silice. Tandis que pour des échantillons provenant de barreaux, il suffit de couper des morceaux d'un échantillon relativement épais ($\approx 200\text{ }\mu\text{m}$).



(a) $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ sous forme de ruban.



(b) $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ sous forme de barreau.

FIGURE 2.12 – Influence du débit d'azote sur l'oxydation de nos échantillons lors des mesures DSC.

Ici encore, des mesures au LECO ([sous-section 2.2.5](#)), ont démontré que nos échantillons s'oxydent lors d'une mesure DSC, d'une part, et que cette oxydation est effectivement plus ou moins importante en fonction du débit d'azote. Pour les mesures, le débit d'azote a donc été fixé à $140\text{ cm}^3/\text{min}$.

2.2.3.4 Loi de chauffe

Le dernier paramètre à fixer avant de lancer une mesure est la loi de chauffe. Il s'agit de la vitesse de la montée en température, en °C/min, qui, dans notre cas, sera constante tout au long de la mesure⁴.

Comme on peut le voir sur la Figure 2.13 tiré de [44], augmenter la vitesse de chauffe à deux effets sur les mesures de DSC : décaler vers la droite les courbes, et exacerber les différents phénomènes intervenant lors de la mesure, comme la cristallisation qui s'identifie par un pic d'autant plus intense et fin que la vitesse de chauffe augmente. Principalement dûs à des phénomènes cinétiques qui sont d'autant plus importants que l'apport d'énergie (à travers la vitesse de chauffe), est important, ces décalages des températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion peuvent être de plusieurs dizaines de degrés. Il est par conséquent impératif de préciser la loi de chauffe lorsque l'on présente des résultats de DSC pour justifier d'éventuels écarts avec la littérature.

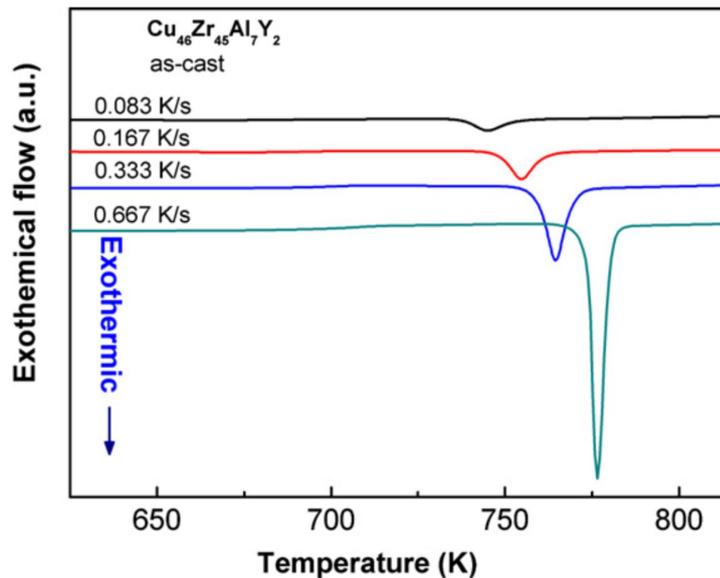


FIGURE 2.13 – Effet de la loi de chauffe sur les courbes de DSC : décalage vers la droite des courbes et exacerbations du pic de cristallisation avec une vitesse de chauffe plus haute (tiré de [44]). (NB : les courbes sont inversées par rapport à celles présentées dans ces travaux de thèse, ici le pic de cristallisation (réaction exothermique) va vers le bas.)

Pour connaître les températures exactes de T_g , T_x et T_m de nos compositions, il faudrait considérer une loi de chauffe très faible (par exemple 1 °C/min). Cependant, le capteur de la DSC n'est pas assez précis pour capter de manière résolue la réponse du matériau avec une vitesse de chauffe si faible. Il faut donc trouver un compromis entre une vitesse de chauffe suffisamment élevée pour être en mesure d'observer la transition vitreuse (phénomène le moins marqué sur les courbe de DSC), et une vitesse de chauffe suffisamment

4. D'autres machines permettent de programmer des lois de chauffe avec des paliers et différentes vitesses de chauffe entre les paliers pour observer ou mesurer des phénomènes particuliers (pour des mesures de capacités calorifiques par exemple).

modérée pour que les températures déterminées par les courbes ne s'éloignent pas trop de la réalité. Enfin, pour pouvoir comparer nos résultats plus facilement avec la littérature, il est plus judicieux de choisir une loi de chauffe déjà utilisée. Les trois les plus couramment utilisées sont : 10 °C/min [43], 20 °C/min [15, 45] et 40 °C/min [38].

Parmi ces trois lois de chauffe, nous avons arbitrairement décidé de fixer la vitesse de chauffe à 20 °C/min pour les compositions ternaires. Des mesures plus tardives avec une vitesse de chauffe de 40 °C/min ont conforté notre choix car cela ne permettait pas de détecter plus facilement la transition vitreuse. De plus, cette dernière pouvant déjà être difficile à observer sur certaines compositions avec une loi de 20 °C/min, il ne paraissait pas non plus judicieux de la diminuer.

Pour la composition binaire $Zr_{50}Cu_{50}$, en revanche, nous avons opté pour une loi de chauffe de 40 °C/min car les mesures semblaient légèrement mieux résolues que celles avec une loi de chauffe à 20 °C/min même si la transition vitreuse reste difficile à détecter dans les deux cas. Souhaitant comparer le ternaire et le binaire ($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et $Zr_{50}Cu_{50}$), tous deux synthétisés sous forme de ruban, des mesures avec une loi de chauffe à 40 °C/min ont également été effectuées sur le ternaire.

2.2.3.5 Méthode de mesure de T_g , T_x et T_m

Les mesures de DSC ont été réalisées sur les six compositions de verres métalliques $Zr_{90-x}Cu_xAl_{10}$, avec x compris entre 25 et 50, que nous avons à disposition. Pour rappel, les mesures ont été effectuées sous azote, avec un débit de 140 cm³/min, une vitesse de chauffe de 20 °C/min et dans des creusets en silice pour les compositions ternaires, et 40 °C/min pour le binaire.

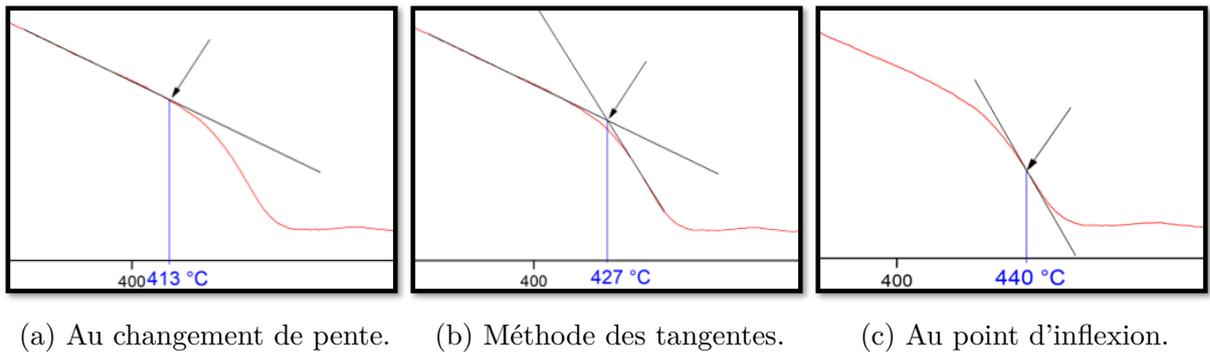


FIGURE 2.14 – Liste non-exhaustive des méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion.

Il nous reste maintenant à fixer la méthode pour déterminer les températures caractéristiques. Il existe en effet plusieurs façons pour déterminer ces températures à partir des courbes de DSC. Les trois les plus couramment utilisées sont détaillées ici et illustrées sur la Figure 2.14 avec un zoom sur le phénomène de transition vitreuse (phénomène endothermique). Première méthode, on considère que la transition vitreuse commence au premier changement de pente. D'après la Figure 2.14a, cela donne une température de

transition vitreuse $T_g = 413$ °C. La deuxième méthode, celle des tangentes (Figure 2.14b), positionne la transition vitreuse au point d'intersection des tangentes avant et après le changement de pente. Cette fois on trouve $T_g = 427$ °C. Enfin, la troisième méthode positionne la transition vitreuse au point d'inflexion - dérivée seconde nulle. D'après la Figure 2.14c, on obtient $T_g = 440$ °C. On comprend ici l'intérêt de fixer les choses aux vues des différences de température que le choix de la méthode génère. Préciser la méthode utilisée lorsque l'on présente des résultats de DSC me semble par conséquent tout aussi judicieux que de justifier la loi de chauffe. Il est également important d'avoir conscience de ces différences lorsque l'on veut confronter nos résultats à la littérature (surtout si les auteurs ne précisent pas la méthode qu'ils ont utilisée).

La méthode des tangentes étant celle qui semble être la plus utilisée dans la littérature, et également celle qui donne les résultats les plus proches de mesures de température de transition vitreuse utilisant d'autres procédés expérimentaux, c'est celle que nous utiliserons pour la suite. De plus, elle représente un juste milieu entre la première et la troisième méthode. Enfin, la mesure de la température de cristallisation et de fusion ont été déterminées de la même manière.

2.2.3.6 Récapitulatif des mesures

Sur la Figure 2.15, on compare dans un premier temps les mesures DSC réalisées sur des verres métalliques de même composition - $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ - synthétisés sous forme de barreau (ligne continue rouge), et de ruban (ligne pointillée verte), par le SIMaP à Grenoble; et sous forme de barreau par l'IMR, laboratoire de l'université de Tohoku au Japon (ligne en tirets bleus). Les températures des transitions sur ces trois courbes sont très proches, comme on pouvait s'y attendre, étant donné que l'on compare des échantillons qui sont supposés être identiques. Les valeurs de température de transition vitreuse, de cristallisation, de fusion ainsi que le critère de Hruby - différence entre la température de cristallisation et la température de transition vitreuse qui sert à quantifier la faisabilité à synthétiser le verre - sont rassemblées dans le Tableau 2.2. Seule la température de fusion, plus élevée pour le ruban semble différencier ces trois échantillons.

	Barreau SIMaP	Ruban SIMaP	Barreau IMR
T_g [°C]	427 ± 5	421 ± 5	422 ± 5
T_x [°C]	505 ± 5	505 ± 5	507 ± 5
T_m [°C]	779 ± 5	793 ± 5	786 ± 5
ΔT_x [°C]	78 ± 10	84 ± 10	85 ± 10

TABLEAU 2.2 – Températures de transition vitreuse (T_g), de début de cristallisation (T_x), de fusion (T_m) et le critère de Hruby ($\Delta T_x = T_x - T_g$) de verres métalliques $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ synthétisés sous forme de barreaux par le SIMaP et l'IMR et sous forme de ruban par le SIMaP uniquement. Les mesures DSC ont été effectuées sous azote et avec une loi de chauffe de 40 °C/min.

Maintenant que l'on a montré la cohérence entre plusieurs échantillons de verres métalliques de même composition, on compare les mesures DSC des différentes compositions

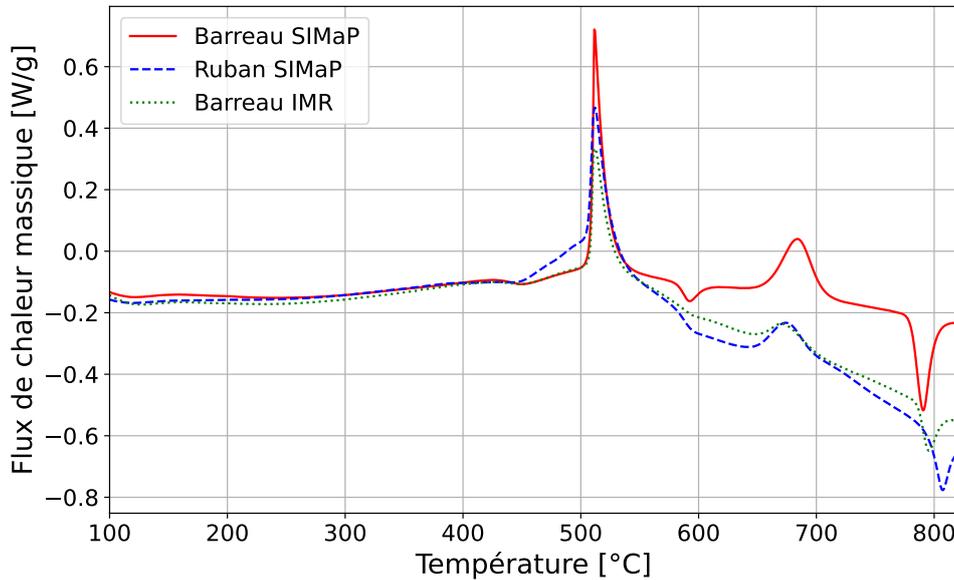


FIGURE 2.15 – Comparaison des courbes de DSC effectuée sous azote avec une loi de chauffe de 20 °C/min sur des échantillons de verres métalliques de même composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ synthétisés sous forme de barreau par le SiMaP et l'IMR (courbe ligne continue rouge et ligne pointillée verte respectivement) et sous forme de ruban par le SiMaP (courbe en tirets bleus).

$Zr_{90-x}Cu_xAl_{10}$, avec $x=25,30,35,40,45,50$, sur la Figure 2.16. Concernant la composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, seule la courbe de l'échantillon synthétisé sous forme de barreau par l'IMR est tracée. Cela permet de comparer directement les compositions sans avoir à considérer les procédés de synthèses étant donné que tous ces échantillons ont été élaborés à l'IMR. Ici encore, on regroupe les différentes températures, lorsqu'elles ont pu être déterminées, dans le Tableau 2.3. Les températures de fusion n'apparaissent pas dans ce tableau car, pour la plupart des compositions, les mesures DSC ne sont pas montées suffisamment haut en température pour la mesurer.

	$Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$	$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	$Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$	$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$	$Zr_{65}Cu_{25}Al_{10}$
T_g [°C]	-	422 ± 5	416 ± 5	383 ± 5	364 ± 5
T_x [°C]	502 ± 5	507 ± 5	481 ± 5	470 ± 5	445 ± 5
ΔT_x [°C]	-	85 ± 10	65 ± 10	87 ± 10	81 ± 10

TABLEAU 2.3 – Températures de transition vitreuse (T_g), de début de cristallisation (T_x) et le critère de Hruby ($\Delta T_x = T_x - T_g$) pour différentes composition de verres métalliques du système ZrCuAl. Les mesures DSC ont été effectuées sous azote et avec une loi de chauffe de 40 °C/min.

Premièrement, on peut noter que la transition vitreuse et le pic de cristallisation apparaissent à des températures d'autant plus élevées que l'on augmente la quantité de cuivre

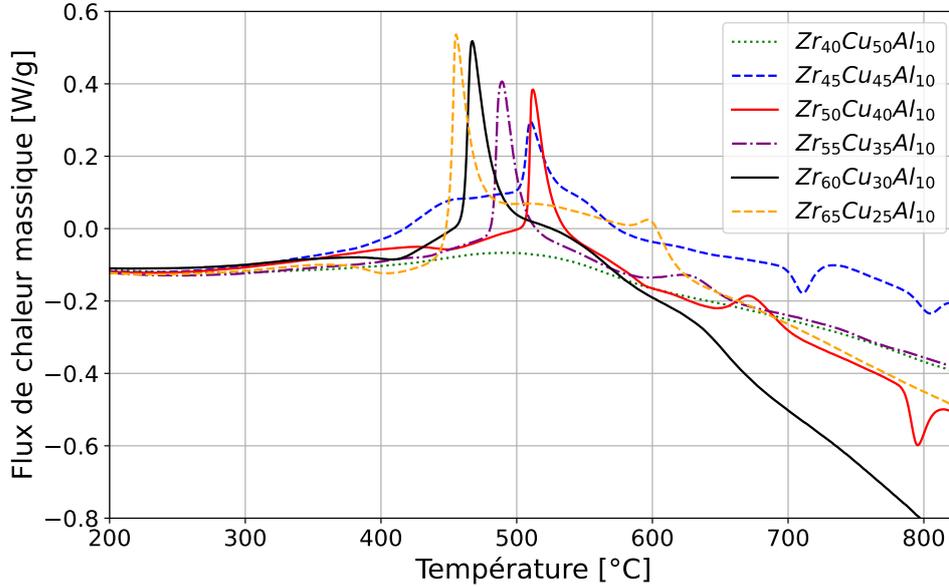


FIGURE 2.16 – Comparaison des courbes de DSC effectuées sous azote et avec une loi de chauffe de $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sur des échantillons de verres métalliques de composition $\text{Zr}_{90-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{10}$ avec $x=25, 30, 35, 40, 45, 50$.

(ou que l'on diminue la quantité de zirconium). Seule la composition avec $x=45$ ne semble pas respecter cette règle. Le pic de cristallisation arrive en effet à une température légèrement inférieur pour $x=45$ par rapport à $x=50$. Quant à la transition vitreuse, l'allure de la courbe DSC ne nous permet pas de la déterminer pour la première composition. Ces observations vont dans le sens de celles de Yokoyama *et al.* [39] rapportées sur les diagrammes ternaires de la Figure 1.10. Pour un taux constant de 10 % d'aluminium dans le mélange, la température de transition vitreuse et la température de cristallisation augmentent effectivement avec la quantité de cuivre jusqu'à 40 % - correspondant à l'eutectique $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ - puis diminuent pour des quantités de cuivre supérieures. Deuxièmement, la composition $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ est la seule à ne pas montrer de pic de cristallisation, ce qui remet en doute le caractère amorphe de cette composition. Elle est également la plus délicate à mettre en forme pour faire des mesures car elle est très cassante. Par conséquent, le protocole de découpe de ce barreau a dû être revu comme nous le verrons un peu plus loin dans la sous-section 2.3.1. Des mesures de diffraction par rayons X (DRX), discutées dans la partie suivante, ont confirmé les doutes que nous avons sur le caractère amorphe de cet échantillon. Le diffractogramme montre en effet qu'il est partiellement cristallisé.

Enfin, on compare le ruban ternaire avec le ruban binaire. On liste dans le Tableau 2.4 les différentes températures mesurées (T_g , T_x et T_m), et les deux critères de Hruby ΔT_x et K_{gl} . Le critère de Hruby K_{gl} est défini tel que :

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (2.17)$$

Ce dernier, comme ΔT_x , permet de quantifier la faisabilité de synthétiser un verre. En

	Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	Zr ₅₀ Cu ₅₀
T_g [°C]	438 ± 5	411 ± 5
T_x [°C]	516 ± 5	441 ± 5
T_m [°C]	783 ± 5	754 ± 5
ΔT_x [°C]	83 ± 10	30 ± 10
K_{gl}	0.29 ± 0.04	0.10 ± 0.03

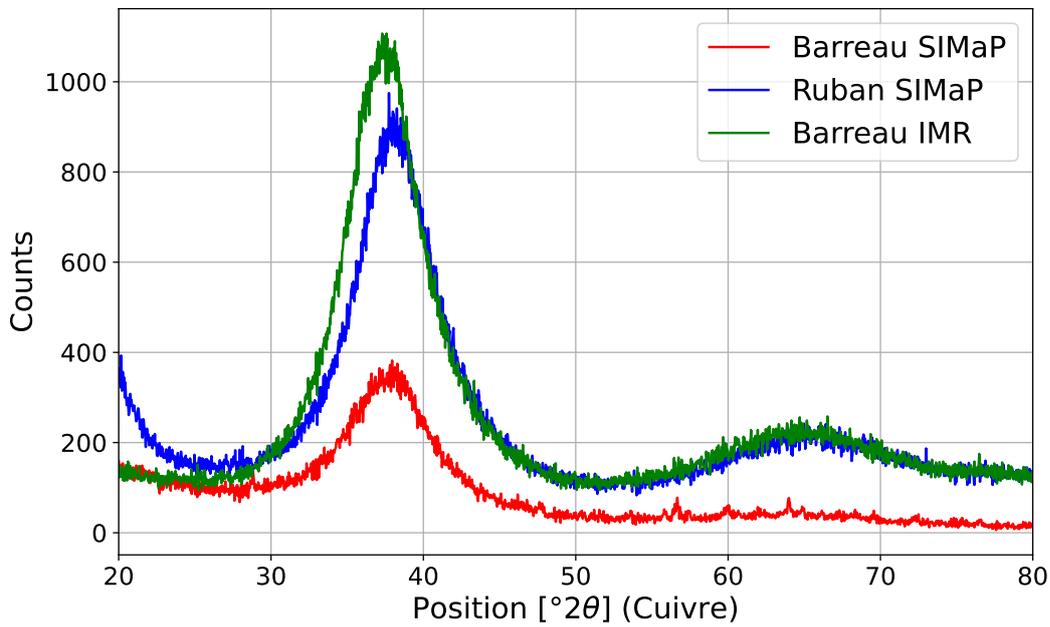
TABLEAU 2.4 – Températures de transition vitreuse (T_g), de début de cristallisation (T_x), de fusion (T_m) et les critères de Hruby ($\Delta T_x = T_x - T_g$) et K_{gl} pour le ternaire Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ et le binaire Zr₅₀Cu₅₀ tous deux sous forme de rubans. Les mesures DSC ont été effectuées sous azote et avec une loi de chauffe de 40 °C/min.

effet, plus ces valeurs sont petites, plus le verre aura tendance à cristalliser lors de la coulée. On note ainsi pour le binaire, qu'en plus d'avoir des température de transition vitreuse, de début de cristallisation et de fusion plus faibles, cette composition a plus facilement tendance à cristalliser lors de la synthèse. C'est en partie pour cette raison que cette composition a été synthétisée uniquement sous forme de ruban et non sous forme de barreau. Comme évoqué dans le chapitre 1 (1.2.1), la méthode de synthèse des rubans permet en effet d'atteindre des vitesses de trempe plus élevées. Associées à une épaisseur relativement fine ($\approx 40 \mu\text{m}$), il est généralement plus facile de synthétiser une même composition de verre métallique sous forme de ruban que sous forme de barreau.

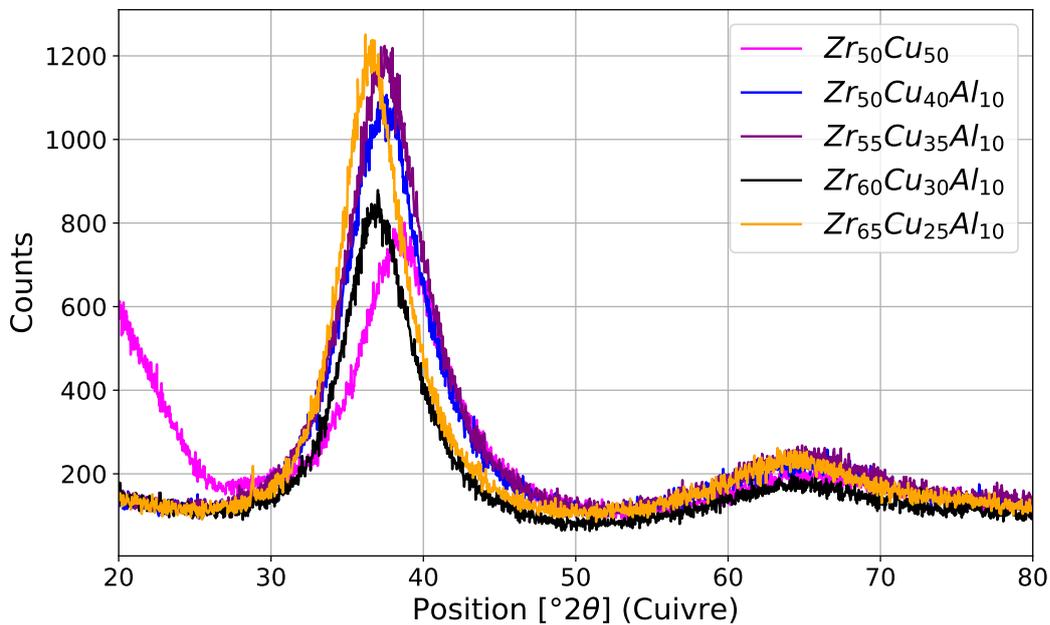
2.2.4 DRX

Il est maintenant temps de nous assurer du caractère amorphe de nos échantillons par diffraction des rayons X (DRX). Ici encore, on en profite pour passer toutes les compositions que nous avons en stock. Cela permet à la fois de les comparer entre elles, et également de confirmer ou de poursuivre l'analyse issue des mesures par DSC. L'appareil utilisé pour faire les mesures DRX est un Diffractomètre Panalytical Empyrean utilisant des radiations Cu $K\alpha_1$ avec comme paramètres de mesure : 40 kV et 40 mA pour le faisceau de rayon X, un pas de mesure de 0,026° et un enregistrement dans la gamme 2θ 20° - 80°.

Sur les figures 2.17 et 2.18 sont regroupés l'ensemble des diffractogrammes effectués sur les compositions de verres métalliques Zr_{90-x}Cu_xAl₁₀ avec x=25, 30, 35, 40, 45, 50. Comme pour la partie précédente avec les mesures de DSC, on commence avec la Figure 2.17a par comparer les diffractogrammes des échantillons de Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ synthétisés au SIMaP et à l'IMR, sous forme de barreau et de ruban. Ces trois échantillons ne montrent aucun signe de cristallisation et ont des profils très similaires hormis une différence d'intensité de diffraction due à des géométries et épaisseurs différentes. L'échantillon provenant du barreau synthétisé par le SIMaP diffracte en effet bien moins que les deux autres échantillons. Il est important de noter que des nanocristaux peuvent tout de même être présents sans être détectés en fonction de la résolution de l'appareil. Nos échantillons sont donc *a priori* en très grande majorité amorphes mais l'absence de pics de diffraction ne nous certifie pas qu'ils le sont complètement. On remarque également une différence entre le ruban et les deux échantillons provenant d'un barreau pour des angles compris entre 20°



(a) $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$.



(b) Compositions amorphes.

FIGURE 2.17 – Ensemble des mesures DRX effectuées sur les compositions de verres métalliques $Zr_{90-x}Cu_xAl_{10}$ avec $x=25, 30, 35, 40$ ainsi que sur la composition binaire $Zr_{50}Cu_{50}$. Ces compositions ne présentent pas de pics de cristallisation et sont donc *a priori* amorphes.

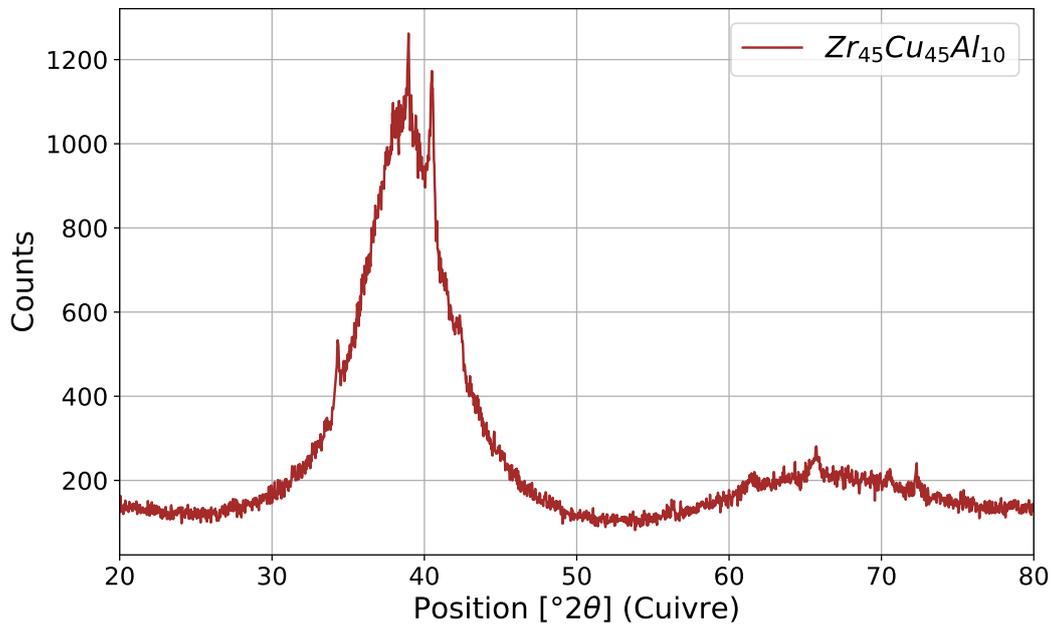
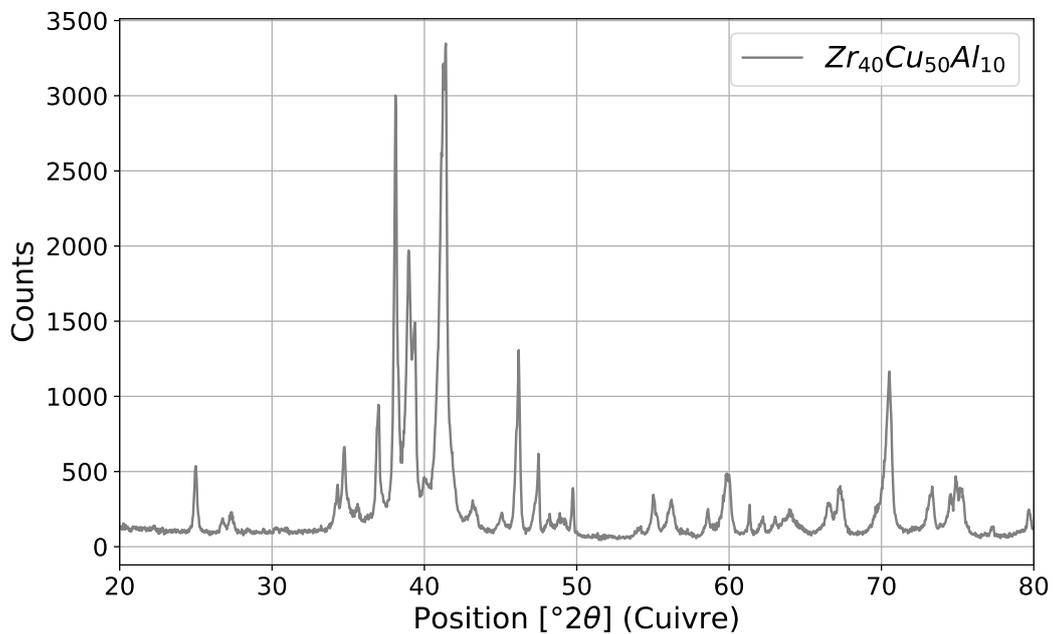
(a) $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$.(b) $Zr_{40}Cu_{50}Al_{10}$.

FIGURE 2.18 – Mesures DRX effectuées sur les compositions $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$ et $Zr_{40}Cu_{50}Al_{10}$. Des cristaux commencent à apparaître sur la première composition tandis que la seconde est partiellement cristallisée (à un taux bien plus avancé).

et 25° (observable également sur la mesure DRX du binaire $Zr_{50}Cu_{50}$ sur la [Figure 2.17b](#)). Ceci est dû à la différence de support sur lequel reposait les rubans lors de la mesure pour être le plus plan possible. En effet, les disques tronçonnés des barreaux sont plans mais pour les rubans, en revanche, c'est une toute autre histoire⁵. Cette différence d'allure aux bas angles est donc la réponse aux rayons X du support. Ensuite, on rassemble toutes les compositions ne montrant aucun signe de cristallisation sur la [Figure 2.17b](#). Sur cette figure, on peut noter que plus la quantité de cuivre augmente, plus la courbe est décalée sur la droite. Cette tendance reste vérifiée pour les compositions $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$ et $Zr_{40}Cu_{50}Al_{10}$ (respectivement [Figure 2.18a](#) et [Figure 2.18b](#)), mais pour ces compositions, l'augmentation de la quantité de cuivre a également contribué à la formation de cristaux. Concernant la première, l'allure du diffractogramme laisse penser qu'il s'agit finalement d'une vitrocéramique, c'est à dire un matériau contenant des cristaux dans une matrice amorphe, ce qui est cohérent avec la courbe de DSC qui présentait un pic de cristallisation, signe de la présence d'une partie cristallisée non négligeable. Quant à la deuxième composition, elle est complètement amorphe, encore une fois en accord avec la courbe de DSC qui, cette fois, ne montrait aucun pic de cristallisation.

Pour essayer d'identifier les phases cristallines sur la [Figure 2.18a](#) et la [Figure 2.18b](#), on fait appel à la base de données ICDD fournie avec le logiciel de traitement des diffractogrammes mis à jour régulièrement à partir de la littérature, ou complétée lorsque ce n'est pas le cas. Dans les faits, il est très compliqué d'affirmer la présence d'une phase spécifiquement pour ces matériaux. Seule une phase cubique du cuivre référence 96-901-3021 [46], a pu être identifiée avec certitude pour ces deux compositions. Pour le reste, on suspecte la formation de $Cu_{51}Zr_{14}$ et Al_3Zr_5 en configurations hexagonales, [47] et [48] respectivement ; et de $ZrCu$ en configuration cubique [49]. De plus, de précédents travaux sur la cristallisation de verres métalliques ternaires $ZrCuAl$ [30, 45, 50] ont confirmé ces observations et rapportent également la formation d'autres phases cristallines telles que : Zr_2Cu , $ZrCuAl$, τ_5 et τ_3 (phases encore non identifiées), $Cu_{10}Zr_7$, Cu_8Zr_3 et Zr .

2.2.5 LECO

Terminons cette section par des mesures réalisées sur le LECO de l'équipe Verres et Céramiques de l'ISCR. Cet appareil permet de quantifier la proportion d'oxygène et d'azote présent dans nos échantillons. Le principe est de placer un échantillon (d'une masse inférieure à 5 mg), dans un creuset en étain lui même introduit dans un creuset en graphite, puis de mettre l'ensemble dans un four pour le monter à $3000^\circ C$ et ainsi relâcher les gaz qu'il contient. L'oxygène, s'il y en a, réagira avec le creuset en graphite pour former du CO et CO_2 qui sera ensuite détecté par un capteur infrarouge non dispersif (un capteur spectroscopique utilisé comme détecteur de gaz). Enfin, la présence d'azote moléculaire est mesurée avec un détecteur de conductivité thermique.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les mesures au LECO n'avaient pas pour objectif premier de caractériser nos échantillons mais plutôt de mieux comprendre les mesures de DSC en apportant des réponses sur les éventuelles suspicions d'oxydation de nos échantillons ou formation de nitrure de zirconium lors des mesures. Pour cela, plusieurs séries de

5. Et je ne parle pas de la chanson de Gérard Blanc...

mesures ont été lancées. Une première avec des échantillons "as-cast" pour servir de référence (ces échantillons n'ont subi aucun traitement thermique contrairement aux autres). Une seconde série de mesures est réalisée sur des échantillons post-DSC, avec des faibles et forts débits d'azote, pour vérifier dans un premier temps s'il y a eu de l'oxydation lors de la mesure, et dans un second temps si l'augmentation du débit d'azote a permis de diminuer cette oxydation. Enfin, une troisième série de mesures sur des échantillons post-DSC également mais, cette fois ci, sous argon pour vérifier s'il y a eu formation de nitrure de zirconium. Tous ces test ont été réalisés uniquement sur les compositions $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (barreaux et rubans) et $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ pour un total de 12 mesures.

Premièrement, les échantillons "as-cast" sont bien dépourvus d'oxygène et d'azote. La machine ayant été au préalable calibrée pour les échantillons post-DSC, pour lesquels on s'attend à détecter quelques pourcentages (en masse) d'oxygène ou d'azote, les proportions de ces deux éléments n'ont pas pu être quantifiées précisément. Elle sont cependant suffisamment faibles pour les négliger et considérer que ces éléments sont complètement absents. Ensuite, tous les échantillons post-DSC présentent effectivement des traces d'oxydation. On détecte par exemple 2,29 % d'oxygène sur un échantillon de $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ avec un débit d'azote de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Quantité qui descend à 1,55 % avec un débit d'azote de $140 \text{ cm}^3/\text{min}$, ce qui démontre l'intérêt d'augmenter le débit d'azote pour les mesures de DSC. De plus, ces mesures ont également pu confirmer que plus le rapport surface/volume est grand, plus l'oxydation est importante. On détecte effectivement 2,62 % d'oxygène sur un morceau de ruban pour seulement 0,41 % d'oxygène sur un morceau de barreau avec des paramètres de mesures DSC identiques. Enfin, aucune trace d'azote n'est détectée sur les échantillons post-DSC, que ce soit sous azote ou sous argon. On détecte des quantités d'azote dans les mêmes ordres de grandeurs que sur les échantillons "as-cast". Il n'y a finalement pas eu formation de nitrure de zirconium. Effectuer les mesures de DSC sous argon ne présente donc plus vraiment de réel intérêt. N'ayant pas non plus d'effet significatif sur l'oxydation, les mesures des échantillons post-DSC sous argon ont conforté notre choix de base qui était de réaliser les mesures sous azote.

2.2.6 Bilan des paramètres matériaux

On rassemble désormais dans le [Tableau 2.5](#) tous les paramètres matériaux des compositions $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ - qui sont les compositions d'intérêt dans le cadre de ces travaux de thèse - déterminés avec les moyens présentés précédemment. Les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion ne sont pas rappelées ici (cf [Tableau 2.2](#) pour retrouver ces valeurs).

Concernant les rubans, nous avons seulement pu mesurer leur masse volumique : $\rho = 7,14 \pm 0,17 \text{ g/cm}^3$ et $\rho = 7,44 \pm 0,13 \text{ g/cm}^3$ pour le ternaire $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et le binaire $Zr_{50}Cu_{50}$ respectivement. L'épaisseur des rubans ne nous a effet pas permis de mesurer les vitesses des ondes transversales et longitudinales par la méthode d'échographie ultrasonore. On remarque que nous avons mesuré une masse volumique plus importante pour le ruban ternaire que pour le massif de même composition. Cela peut sembler étonnant car la méthode de synthèse du ruban a tendance à créer davantage de volume libre que celle du massif. Quand au binaire, la masse volumique mesurée est également supérieure

	Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀ ^{IMR}	Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀ ^{IMR}	Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀ ^{SIMaP}
ρ_0 [g/cm ³]	6,703 ± 0,003	6,854 ± 0,005	6,909 ± 0,011
C_L [km/s]	4,76 ± 0,04	4,81 ± 0,04	4,82 ± 0,02
C_T [km/s]	2,126 ± 0,015	2,188 ± 0,015	2,205 ± 0,002
C_b [km/s]	4,080 ± 0,055	4,091 ± 0,056	4,094 ± 0,002
E [GPa]	81,9 ± 2,0	89,3 ± 2,0	91,9 ± 1,0
G [GPa]	29,8 ± 2,0	32,7 ± 2,0	33,6 ± 1,0
ν	0,375 ± 0,002	0,365 ± 0,002	0,368 ± 0,008

TABLEAU 2.5 – Récapitulatif des paramètres matériaux des compositions Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ et Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀ synthétisés sous forme de barreaux par le SIMaP et l’IMR avec dans l’ordre : la masse volumique, la vitesse des ondes longitudinales, la vitesse des ondes transversales, la vitesse des ondes sonores, le module d’Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson.

à celles rapporté par Davis *et al.* [51] et Chang *et al.* [16] de $7,33 \pm 0,04$ g/cm³, également sur des rubans de même composition, mais reste dans les barres d’erreur.

2.3 Mise en forme des échantillons

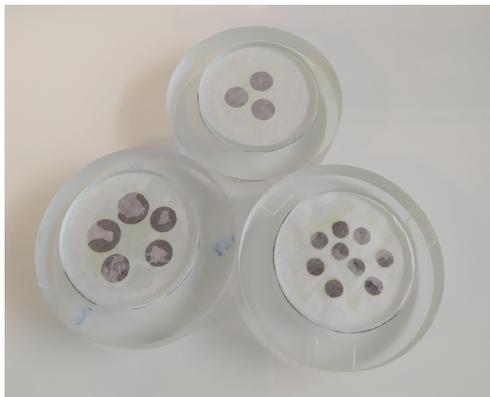
2.3.1 Tronçonnage et polissage

Chaque campagne expérimentale s’est vu précédée d’une (longue) période de préparation d’échantillons. Étant donné le peu de préparation nécessaire pour les morceaux de rubans, qu’il suffit de découper puis d’en mesurer l’épaisseur, on ne parlera ici que des échantillons mis en forme à partir des barreaux de verres métalliques.

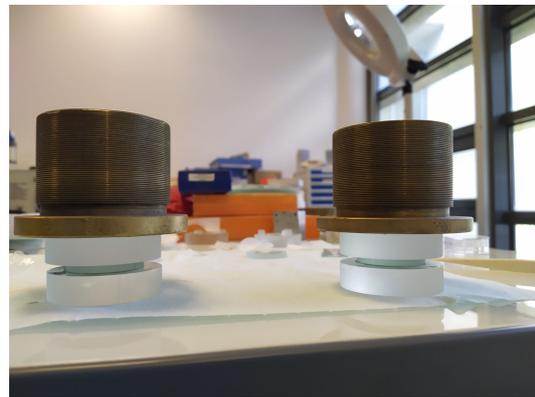
La première étape consiste à tronçonner le barreau de verre métallique pour obtenir des tranches plus ou moins épaisses en fonction du type d’essai que l’on souhaite réaliser. Pour cela, on utilise une tronçonneuse MECATOME T210 de la société PRESI avec des meules de tronçonnage en SiC de 100 mm de diamètre et de 0,3 mm d’épaisseur, également de la marque PRESI. Pour ce diamètre de meule de tronçonnage, une vitesse de rotation de 4400 tr · min⁻¹ est requise (vitesses de rotation standardisée en fonction de la taille du disque). Enfin, il reste à régler l’avance de la coupe - la vitesse à laquelle avance le disque de tronçonnage pour découper l’échantillon. Cette avance est à choisir judicieusement car si l’on souhaite découper des tranches fines avec une avance trop rapide (par exemple des tranches de 200 µm d’épaisseur avec une avance de 0,1 mm · s⁻¹), le disque retourne dans la rainure de la coupe précédente et ne fait que limer le barreau petit à petit. Par mesure de précaution, mieux vaut privilégier une avance faible. On considèrera donc une avance de 0,08 mm · s⁻¹ pour des tranches comprises entre 350 µm et 550 µm d’épaisseur ; et une avance de 0,05 mm · s⁻¹ pour des tranches de 150 µm d’épaisseur. Une avance de 0,05 mm · s⁻¹ rallonge le temps de découpe mais, avec des tranches plus fines, on économise du temps sur l’étape de polissage. Il faut cependant anticiper la précision relative de la tronçonneuse. Une session de découpe de tranches avec une épaisseur consigne de 150 µm donne des tranches d’épaisseurs variables comprises entre 70 µm et 200 µm avec,

tout de même, une moyenne autour de $150\ \mu\text{m}$ pour une quinzaine de tranches. Enfin, pour découper le barreau de $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$, très cassant, il a été inséré dans un bloc d'aluminium pour découper l'ensemble avec une avance très faible ($0,05\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$). L'échantillon n'ayant servi que pour une mesure DRX, il n'a pas été utile de le polir.

Avant de passer au polissage des échantillons, la première étape importante est le collage sur les polissoirs en verre avec de la cire. Pour gagner du temps, on colle plusieurs échantillons, d'épaisseurs quasi-identiques (à plus ou moins $5\ \mu\text{m}$ près), en sortie de tronçonneuse, sur un même polissoir (Figure 2.19a). En plus de gagner un temps considérable sur la préparation des cibles, cela facilite le polissage car, plutôt que de considérer trois plots en périphérie du polissoir pour s'assurer de la planéité du polissage, on contrôle l'épaisseur de chaque échantillon. Les plots, généralement en "verre à vitre", se polissent plus rapidement que le verre métallique ce qui a pour conséquence d'avoir une épaisseur au centre du polissoir (*i.e.* au niveau des échantillons) supérieure à celles des plots. Il est important que chaque échantillon soit collé avec une épaisseur de cire la plus uniforme possible, et que cette épaisseur soit la même pour chaque échantillon d'un même polissoir. Il faut donc trouver un moyen pour exercer une force la plus uniforme possible en surface du polissoir. Pour cela, comme on peut le voir sur la Figure 2.19b, on dépose dans l'ordre : du papier sulfurisé sur les cibles (ce type de papier ne colle pas avec la cire et peut donc être retiré facilement sans décoller les cibles), un petit polissoir en verre (d'épaisseur et de diamètre inférieur au polissoir sur lequel les échantillons sont collés), puis un second polissoir avant de déposer sur le tout un poids pour minimiser l'épaisseur de cire sous les cibles.



(a) Cibles d'épaisseurs identiques sur un même polissoir.



(b) Stratégie adoptée pour avoir un collage le plus uniforme possible.

FIGURE 2.19 – Collage des échantillons de verres métalliques sur les polissoirs.

Enfin, il ne reste plus qu'à polir les échantillons jusqu'aux épaisseurs souhaitées. On visera, par exemple, une épaisseur finale comprise entre $50\ \mu\text{m}$ et $75\ \mu\text{m}$ pour des expériences en choc laser avec des impulsions de $15\ \text{ns}$. De cette manière, on s'assure que le choc sera maintenu pendant toute la traversée de l'échantillon sans être atténué par l'amortissement hydrodynamique (cf sous-section 3.1.1.2). D'autres essais ont également nécessité des échantillons plus épais allant jusqu'à plusieurs centaines de microns d'épaisseur. Pour la

première face, qui sera la face avant de nos échantillons recevant le dépôt laser, on polit en utilisant successivement des disques en papiers SiC de granulométrie 320, 600 et 1200. On ne vise aucune épaisseur particulière lors de cette étape, l'objectif est simplement d'avoir un état de surface satisfaisant pour une expérience de choc laser. On s'assure tout de même que le polissage est réalisé de la manière la plus plane possible lors de cette étape. Avant de passer à la deuxième face (la face arrière), on décolle les échantillons puis on les nettoie avec de l'éthanol pour retirer la cire et on les recolle, face polie contre le polissoir, en suivant la procédure du paragraphe précédent. Pour une utilisation optimale du VISAR, la face arrière doit être suffisamment réfléchissante. Pour cette raison, on cherchera à obtenir une finition quasi-miroir pour cette deuxième face. Ici encore, on dégrossi avec du papier SiC de granulométrie 320 jusqu'à environ une trentaine de microns de l'épaisseur finale souhaitée. On continue sur une vingtaine de microns avec le 600 et, enfin, on termine jusqu'à l'épaisseur souhaitée avec le 1200. Pour la finition quasi-miroir, on utilise des solutions diamantées avec une granulométrie de $9\mu\text{m}$ puis $3\mu\text{m}$.

2.3.2 Dépôt en face arrière

Cette sous-section concerne uniquement les échantillons préparés pour la campagne expérimentale sur le GCLT. Cette campagne faisait suite à la campagne expérimentale sur HERA avec pour diagnostic principal un VISAR point. Contrairement au VISAR ligne qui utilise un laser pulsé et qui, par conséquent, n'induit pas d'élévation de température significative en face arrière de notre échantillon pendant le tir laser ; le VISAR point utilise quant à lui un laser continu. Avec certains échantillons, en fonction de leur état de surface en face arrière, la puissance du laser-sonde nécessaire pour avoir un bon retour VISAR, peut provoquer une élévation de la température suffisamment importante pour altérer la matière. Nous avons effectivement observé, sur un échantillon que l'on a volontairement exposé au laser-sonde du VISAR, que la zone sondée a fondu. Par conséquent, dans le but de réduire l'élévation de température générée par le laser-sonde et, *a fortiori*, de réduire les risques d'atteindre la température de transition vitreuse pouvant mener à de la cristallisation, voire même à la fusion du matériau, nous avons déposé une fine couche d'argent d'environ 100 nm d'épaisseur sur la face arrière. Un flash de chrome d'environ 5 nm d'épaisseur a précédé le dépôt d'argent pour faciliter l'accroche sur nos verres métalliques. Le dépôt d'argent augmentant considérablement la réflectivité de la face arrière, nous avons pu réduire la puissance du laser sonde ($\phi_{foc} = 50\mu\text{m}$ et $P = 0,3\text{W}$) et ainsi s'assurer de préserver l'échantillon avant le tir laser.

2.3.3 Élaboration d'une marche

Déjà évoqués lors de la présentation du VISAR ligne, les échantillons à marche permettent de mesurer deux profils de vitesse en face arrière d'échantillons d'épaisseurs différentes ayant été soumis au même chargement laser. Comme nous le verrons en [section 3.3](#), cela permet notamment, avec un seul tir, de déterminer l'évolution de la vitesse du son en fonction de la vitesse matérielle et, ainsi, obtenir l'isentrope et l'équation d'état de notre matériau ⁶.

6. Ça, c'est la théorie...

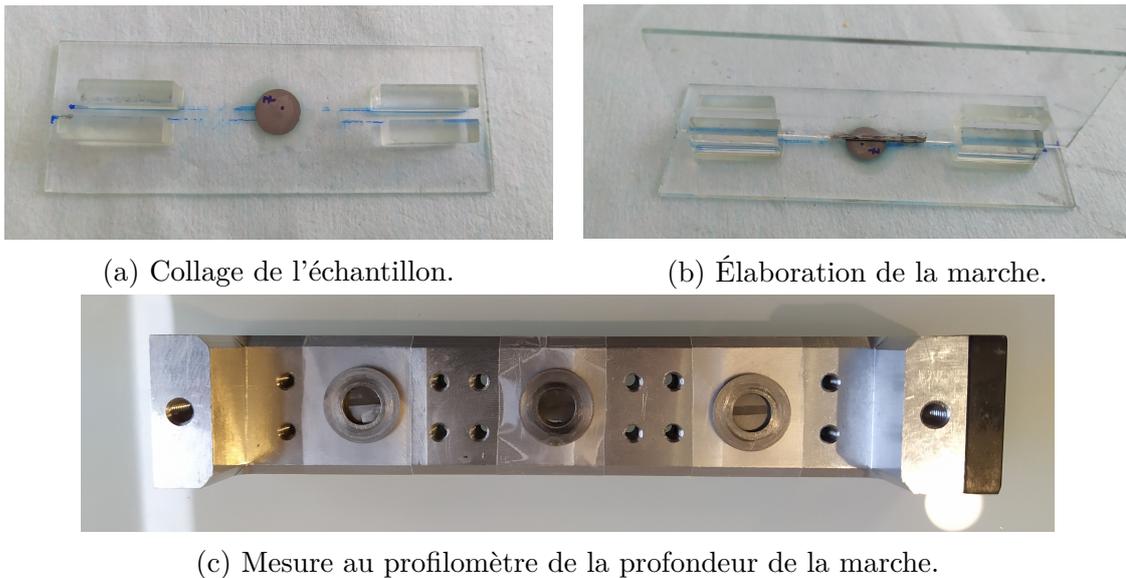


FIGURE 2.20 – Dispositif expérimental pour réaliser des marches sur nos échantillons.

La réalisation d'une marche pour mener à bien ce genre d'expérience est une problématique qui s'était déjà posée lors des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7]. Plusieurs méthodes avaient alors été testées, mais aucune n'avait donné de résultats satisfaisants. Nous avons fait le choix ici de repartir de zéro et de concevoir un système très simple - avec ce que l'on avait sous la main - pour réaliser une marche la plus régulière possible et, surtout, avec une rugosité en fond de marche acceptable. Après plusieurs améliorations, le dispositif utilisé est présenté sur la [Figure 2.20](#). Il s'agit de quatre morceaux en "verre à vitre" de forme parallélépipédique collés sur une lame de microscope et qui servent de guide pour faire glisser une deuxième lame de microscope sur la tranche. On colle ensuite l'échantillon, déjà poli, au centre des quatre guides. On découpe une fine lamelle de papier SiC de granulométrie 1200 que l'on colle sur la tranche d'une lame de microscope. Cette fine lamelle de papier SiC doit être régulièrement changée car elle est très vite inefficace au bout de quelques passes, notamment à cause de la cire servant à coller l'échantillon qui tapisse le papier SiC.

Pour l'élaboration de cette marche, on est contraint par le VISAR ligne qui peut mesurer des profils de vitesse sur une ligne d'environ 1 mm de longueur seulement. Il faut donc que la pente entre la marche haute et la marche basse soit suffisamment raide pour permettre de mesurer des profils de vitesse sur la partie plane des deux marches. Pour augmenter la raideur de la marche, il faut rapprocher le plus possible les guides pour ne pas laisser trop de jeu lorsque l'on fait coulisser la lame de microscope. Plus il y a du jeu, moins on s'assure de passer au même endroit sur l'échantillon d'une passe à l'autre et plus on obtiendra au final quelque chose qui ressemble à une cuvette plutôt qu'à une marche franche. La découpe des fines lamelles de papier SiC doit également être répétable pour, encore une fois, s'assurer qu'on poli la même zone de l'échantillon.

Pour contrôler la qualité de la marche, c'est à dire sa profondeur, sa rugosité et si on respecte bien la contrainte d'1 mm du VISAR ligne, on utilise le profilomètre optique

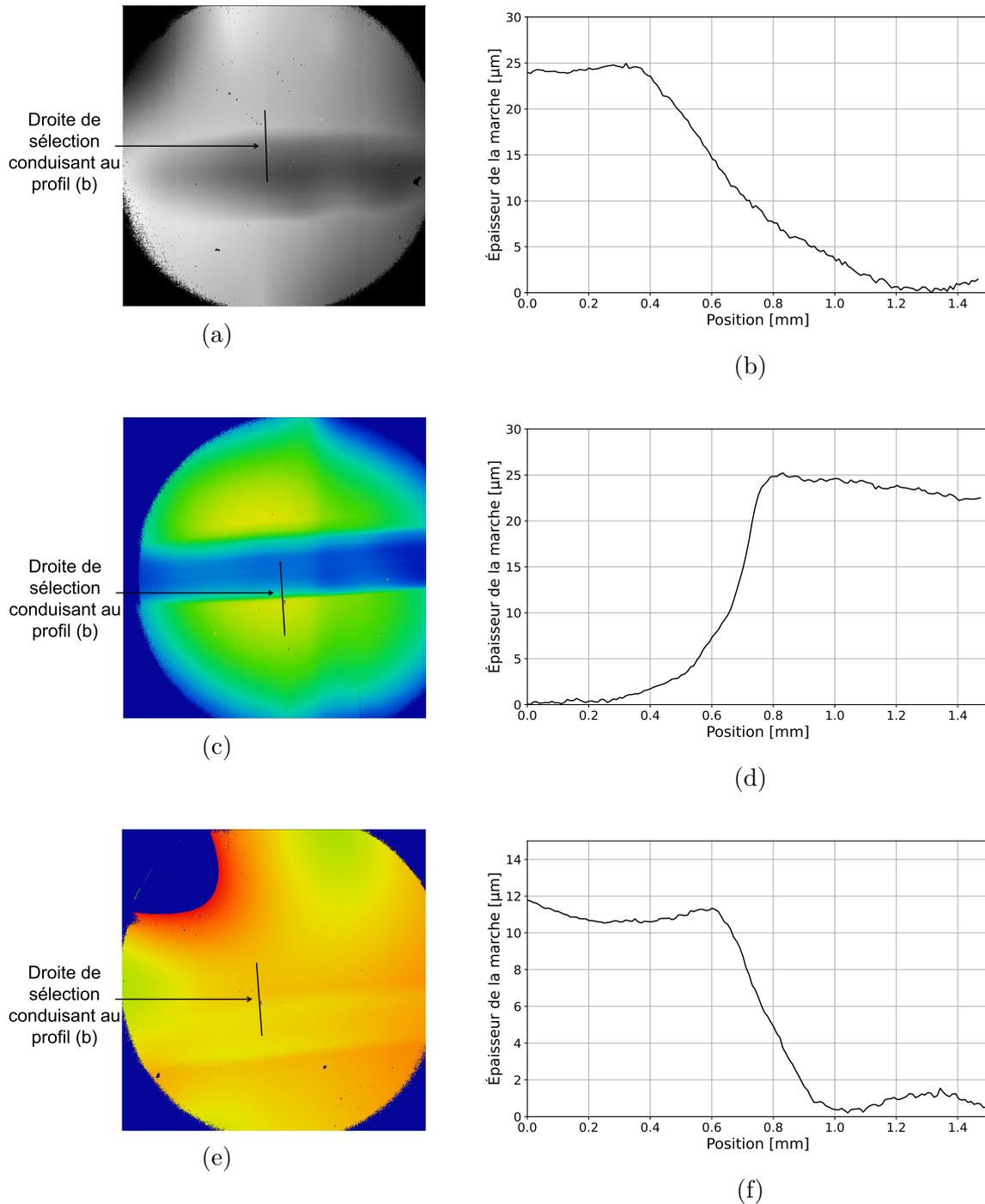


FIGURE 2.21 – Cartographies des marches réalisées avec un profilomètre optique confocal ((a), (c) et (e)) et les profils d'épaisseur de marches associés ((b), (d) et (f)).

confocal présenté en sous-section 2.2.1. Ce dernier permet d'obtenir une cartographie de la cible avec une précision pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètre. Pour assurer la planéité des échantillons lors des mesures, on les aplatit avec une rondelle que l'on scotche sur un porte cible (cf Figure 2.20c). Sans cela, les cibles, lorsqu'elles sont suffisamment fines, peuvent se courber ("se chipser"), et rendre la mesure avec le profilomètre plus compliquée.

Enfin, une fois les cartographies réalisées avec le profilomètre, on extrait le profil d'épaisseur sur une ligne recouvrant les deux marches et respectant les contraintes précisées précédemment comme on peut le voir sur la [Figure 2.21](#). Des rayures ont été réalisées en périphérie des cibles avec une lame diamant pour servir de repère et ainsi positionner la cible au mieux lors de la phase d'alignement avant la compression isentropique. On souhaite mesurer avec le VISAR ligne les profils de vitesses sur la ligne dont on connaît le profil d'épaisseur. La taille des marches et le dimensionnement de ces cibles seront explicités plus en détails dans la [section 3.3](#).

Courbes d'Hugoniot, limite à rupture et isentrope des verres métalliques sous choc laser

Hey vous avez vu Green Lantern ?

Eric Robin, le midi pour changer de sujet de discussion.

Sommaire

3.1	Courbes d'Hugoniot	60
3.1.1	Théorie des chocs	60
3.1.1.1	Des ondes de compression à une onde de choc . . .	61
3.1.1.2	Ondes de détentes et amortissement hydrodynamique	63
3.1.1.3	Polaire unique et adiabatique unique	64
3.1.1.4	Réflexion et transmission à une interface	65
3.1.3	Résultats expérimentaux	67
3.1.3.1	État de l'art sur des verres métalliques base zirconium	67
3.1.3.2	Contribution de ces travaux de thèse	70
3.1.3.3	Comparaison avec la littérature	74
3.1.3.4	Rubans : binaire vs ternaire	76
3.2	Écaillage sous choc laser : limite à rupture et vitesse de déformation .	79
3.2.1	Théorie et méthode d'analyse utilisée	80
3.2.1.1	Limite à rupture	80
3.2.1.2	Vitesse de déformation	84
3.2.2	Évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation	85
3.2.2.1	État de l'art sur des verres métalliques base zirconium par impact de plaques	85
3.2.2.2	Contribution de nos données expérimentales	88
3.2.2.3	Cohérence de nos résultats et remise en contexte . .	93
3.3	Isentrope	95

3.3.1	Théorie	96
3.3.1.1	Méthode des caractéristiques	98
3.3.1.2	Limites de la méthode des caractéristiques et dimensionnement de la campagne expérimentale	101
3.3.2	Résultats expérimentaux	102
3.3.2.1	Cas pratique d’un échantillon à marche	102
3.3.2.2	Comparaison entre les isentropes et l’Hugoniot	105
3.3.2.3	Discussion / Analyse	107
3.4	Synthèse et perspectives	108
3.4.1	Hugoniot	108
3.4.2	Limite à rupture et vitesse de déformation	109
3.4.3	Isentrope	109

Dans ce chapitre, découpé en trois parties, sont présentées et analysées les données obtenues sous choc laser, mais également sous compression isentropique avec des chargements en rampe. La première partie rassemble les données obtenues sous choc pour l’obtention des courbes d’Hugoniot. La deuxième partie traite plus spécifiquement d’écaillage, et notamment de l’évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation obtenue au cours des expériences de choc. Ces deux premières parties ont fait l’objet d’une publication [52]. Enfin, la dernière partie, quant à elle, regroupe les résultats obtenus avec les rampes de chargement pour des compressions quasi-isentropiques.

3.1 Courbes d’Hugoniot

3.1.1 Théorie des chocs

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le générateur de choc utilisé est un laser de puissance (cf [sous-section 2.1.1](#)) - on dit que le choc est généré par irradiation laser directe. Le dépôt laser sur la face avant ionise la matière et crée un plasma. Ce plasma à haute température et haute pression s’expand et sa détente va, par réaction, générer une compression dans la cible qui, comme nous allons le voir plus en détail dans la [Figure 3.2](#), va se raidir et former une onde de choc au cours de sa propagation. Les lecteurs désireux d’avoir plus de détails sur les interactions laser-matière et, *a fortiori*, sur le processus de génération d’une onde de choc avec un laser de puissance sont invités à consulter les travaux de thèse d’Alessandra Benuzzi-Mounaix sur la génération de hautes pressions par choc laser : application à la mesure d’équation d’état [53].

Commençons par définir le cadre de travail usuel dans lequel on se place lorsque l’on parle de choc non soutenu dans la matière condensée. Tout d’abord, nous considérons un matériau compressible et nous négligeons le comportement élasto-visco-plastique. Autrement dit, on étudie la propagation d’une onde plane longitudinale par une approche hydrodynamique. Il est par conséquent important de noter que toutes les relations présentées dans la suite de ce manuscrit sont vérifiées et applicables pour des expériences de choc monodimensionnel. Pour s’assurer du caractère monodimensionnel de nos expériences, et donc pour s’affranchir des effets de bord de tâche pendant le chargement laser et des détentes latérales pendant la propagation du choc dans l’échantillon, Tollier *et al.* [54]

préconisent une épaisseur de cible au moins 4 fois plus petite que la taille de la tâche focale.

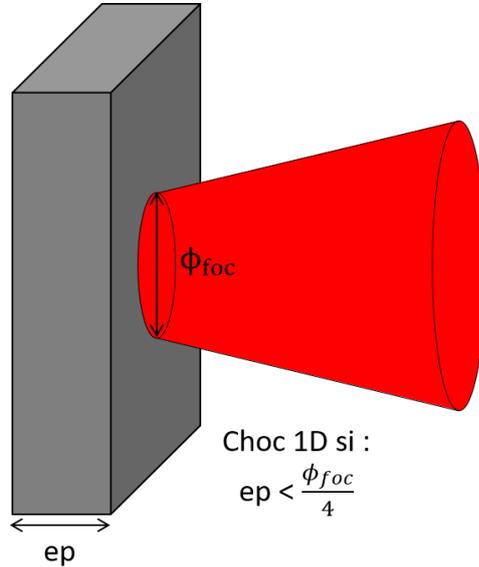


FIGURE 3.1 – Condition sur l'épaisseur de la cible et la taille de la tâche focale pour considérer un choc plan monodimensionnel.

3.1.1.1 Des ondes de compression à une onde de choc

Une onde sonique est la propagation d'une perturbation dans un milieu matériel (solide, liquide ou gaz), qui induit sur son passage une faible variation des grandeurs thermodynamiques telles que la pression dP , la masse volumique $d\rho$, la température dT , l'énergie interne de mais aussi des grandeurs cinématiques comme la vitesse matérielle du_p . Nous parlerons d'ondes de compression lorsque ces variations sont positives, et d'ondes de détente dans le cas contraire. Au cours de la propagation d'une onde, l'ensemble des paramètres est relié par les équations de conservations exprimées ci-dessous pour un cas monodimensionnel, avec l'onde se propageant selon x :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_p}{\partial x} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \rho u_p}{\partial t} + \frac{\partial (P + \rho u_p^2)}{\partial x} = 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \left[\rho \left(\frac{1}{2} u_p^2 + e \right) \right]}{\partial t} + \frac{\partial \left[\rho u_p \left(\frac{1}{2} u_p^2 + e \right) + P u_p \right]}{\partial x} = 0 \quad (3.3)$$

Avec (3.1), (3.2) et (3.3) décrivant respectivement, la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Les variations des grandeurs thermodynamiques étant faibles dans le cas d'ondes soniques, les transformations sont considérées comme isentropiques car adiabatiques et réversibles. De cette manière, on peut calculer la célérité de propagation de cette onde grâce à la relation 3.4 :

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (3.4)$$

Pour la plupart des matériaux, la célérité du son c augmente avec la pression P . Par conséquent, si on considère plusieurs ondes de compression successives, chaque onde se propagera à une vitesse plus importante que l'onde qui la précède. À l'inverse, si on considère plusieurs ondes de détente consécutives, chaque onde distancera la suivante au cours de sa propagation. Pour illustrer ces propos, considérons un profil de pression comme celui de la Figure 3.2, avec une compression progressive de l'état 0 (P_0, u_0) à l'état 1 (P_1, u_1), suivie d'une détente qui ramène l'ensemble à l'état 0. Comme on a $u_1 + c_1(P_1) > u + c(P) > u_0 + c_0(P_0)$ - avec u_i et $c_i(P_i)$ respectivement la vitesse matérielle et la célérité relative du son par rapport au milieu i dans lequel elle se propage, dépendant de la pression - l'onde de compression se raidit au cours de sa propagation et forme ainsi une onde de choc se propageant à la célérité relative D_{01}^r avec $c_0(P_0) < D_{01}^r < c_1(P_1)$. À l'inverse, le faisceau de détente s'étale. Une onde de choc peut donc être décrite comme une variation discontinue des paramètres thermodynamiques et cinématiques. Pour déterminer ces derniers suite au passage d'une onde de choc, les relations de conservation restent valables et, dans le cadre des chocs, elles sont renommées les relations de Rankine-Hugoniot et s'écrivent :

$$\rho_0 (D_{01}^a - u_0) = \rho_1 (D_{01}^a - u_1) \quad (3.5)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 (D_{01}^a - u_0) (u_1 - u_0) \quad (3.6)$$

$$e_1 - e_0 = \frac{1}{2} (P_1 + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (3.7)$$

Avec D_{01}^a la célérité absolue de l'onde de choc telle que $D_{01}^r = D_{01}^a - u_0$.

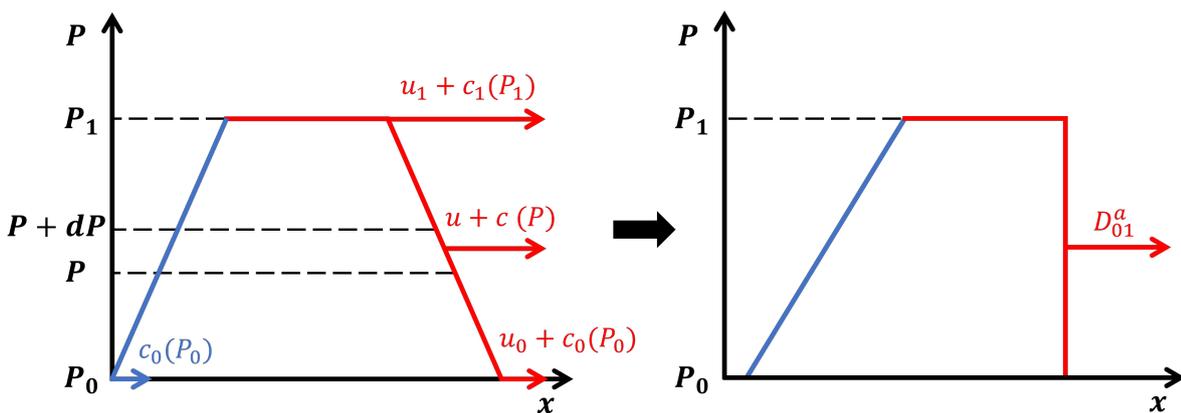


FIGURE 3.2 – Formation d'une onde de choc. Le front d'ondes de compression se raidit jusqu'à former une onde de choc et le train d'ondes de détente s'étale pour former un faisceau de détente isentropique.

Ce système à trois équations et cinq inconnues ($D_{01}^a, \rho_1, u_1, P_1$ et e_1) est généralement complété par une quatrième relation empirique aussi appelée relation de fermeture :

$$D_{01}^r = c_0 + su_1 \quad (3.8)$$

Avec c_0 et s calculés à partir des données expérimentales. Cette relation est vérifiée pour de nombreux matériaux, mais n'est valable que si le matériau est initialement au repos. Ainsi, grâce à cette quatrième relation, la mesure *in-situ* d'un paramètre après le passage du choc permet de déterminer l'ensemble des inconnues du système. En pratique, lors d'expériences de choc (chocs laser ou par impacts de plaques), il est possible d'obtenir la vitesse matérielle u_1 et la célérité de l'onde de choc D_{01}^a . On peut par conséquent déterminer P_1 , ρ_1 et e_1 sans avoir à utiliser la relation 3.8 qui reste une relation empirique. Nous pourrions cependant discuter de la fiabilité d'une telle relation linéaire entre la vitesse de l'onde de choc et la vitesse matérielle à l'aide de nos points expérimentaux. Enfin, le calcul des données sous choc permet d'obtenir les courbes d'Hugoniot qui représentent l'ensemble des états atteignables sous choc (cf sous-section 3.1.2), comme la pression en fonction de la vitesse matérielle (aussi appelée polaire de choc), la célérité de l'onde de choc en fonction de la vitesse matérielle, ou encore la pression en fonction de la masse volumique.

3.1.1.2 Ondes de détentes et amortissement hydrodynamique

Lors d'une expérience de choc, la montée en pression est maintenue le temps du chargement, puis est suivie par un faisceau de détentes une fois le chargement terminé. On parle ici d'un faisceau de détentes car, contrairement à une onde de choc qui implique une transformation thermodynamique quasi-instantanée et donc irréversible générant un saut d'entropie, la détente est une transformation "lente", donc réversible et isentropique (car toujours adiabatique). La première onde de détente qui constitue ce faisceau est appelée la "tête de détente", la dernière la "queue de détente"¹. En considérant à nouveau la Figure 3.2, il apparaît que la tête de détente se propage dans un matériau comprimé suite au passage de l'onde de choc (dans l'état thermodynamique 1). Par conséquent, la tête de détente, qui se propage à la vitesse $c_1(P_1) + u_1$ avec $c_1(P_1) + u_1 > D_{01} + u_0$, est plus rapide que l'onde de choc, et donc la rattrape. La queue de détente, en revanche, se propage à la vitesse $c_0(P_0) + u_0$, ce qui, encore une fois conduit à l'étalement du faisceau de détente lors de sa propagation dans la cible.

Comme illustré sur la Figure 3.3, une fois le front de choc rattrapé par le faisceau de détentes, le chargement devient triangulaire, et est de plus en plus atténué et ralenti au cours de sa propagation dans la cible. Ce phénomène s'appelle l'amortissement hydrodynamique. Pour caractériser un matériau sous choc et obtenir les courbes d'Hugoniot, il est impératif de correctement dimensionner les échantillons pour éviter ce phénomène. Pour cela, les échantillons doivent avoir une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique x_c . Lorsqu'il s'agit de matériaux "connus", une simulation numérique permet de connaître cette épaisseur critique. Dans notre cas, n'ayant pas encore à disposition de modèle d'équation d'état pour nos compositions de verres métalliques, l'épaisseur de nos échantillons est calculée avec la vitesse des ondes longitudinales C_L et le temps d'impulsion τ du chargement

1. par "première" onde de détente, comprenez la première qui traverse la cible à la suite de l'onde de choc.

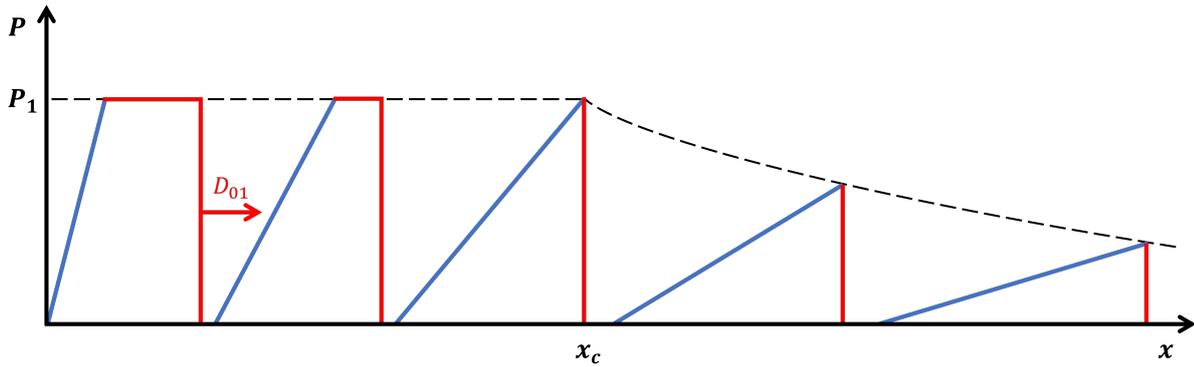


FIGURE 3.3 – Évolution du profil de pression au cours de sa propagation dans la cible. On parle d'amortissement hydrodynamique pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique x_c pour laquelle le profil de pression est triangulaire.

laser (généralement de 15 ns). Ainsi :

$$ep \approx C_L \times \tau = 72 \mu\text{m} < x_c \quad (3.9)$$

En considérant une onde se propageant à C_L , et un temps d'impulsion de 15 ns, le front d'onde aura parcouru une distance de $72 \mu\text{m}$ avant que le faisceau de détentes ne commence sa course-poursuite. Il s'agit bien entendu d'une estimation car ce calcul est basé sur de nombreuses approximations. Tout d'abord, seules les ondes de choc restant dans le domaine élastique se propagent à la vitesse C_L . Pour des chocs plus "forts", la vitesse de l'onde de choc est plus importante au regard des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7] sur ces mêmes compositions de verres métalliques. Ensuite, on suppose également ici que l'onde de choc se forme dès l'instant t_0 du dépôt laser. Cependant, comme expliqué brièvement en introduction de cette section, le dépôt laser crée un plasma qui, en se détendant dans la direction du laser de choc, génère une compression qui va se raidir et former une onde de choc. Il est par conséquent important de garder à l'esprit ces approximations pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Néanmoins, cette estimation nous garantit d'avoir des échantillons avec une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, et ainsi éviter l'amortissement hydrodynamique tant que les conditions de chargement sont respectées, notamment le temps d'impulsion. En effet, un temps d'impulsion plus court implique de considérer des épaisseurs plus fines.

3.1.1.3 Polaire unique et adiabatique unique

Enfin, terminons de poser le cadre de cette étude avec les deux dernières approximations généralement associées à l'étude des chocs dans la matière condensée. Nous justifions ces approximations en observant ce qu'elles impliquent dans le plan $P-u$.

Premièrement, nous faisons l'approximation de la polaire unique. Comme son nom l'indique, cette approximation, illustrée sur la Figure 3.4a, considère une unique courbe d'Hugoniot dans le plan $P-u$ (*i.e.* la polaire de choc) pour connaître l'état thermodynamique de la matière après plusieurs chocs successifs. Considérons par exemple deux ondes de chocs successives. La première amenant la matière de l'état 0 (P_0, u_0) à l'état 1 ($P_1,$

u_1), dont l'état thermodynamique est connu grâce à la polaire de choc qui part de l'état 0; puis une seconde amenant la matière de l'état 1 (P_1, u_1) à l'état 2 (P_2, u_2), dont l'état thermodynamique est connu grâce à une seconde polaire de choc qui part cette fois de l'état 1. Dans ce cas de figure, on remarque une cassure de pente au passage de l'état 1 à l'état 2. En prolongeant la polaire de la première onde de choc jusqu'à la pression P_2 , on atteint un état 2' différent de l'état 2. Néanmoins, les vitesses u_2 et u'_2 seront supposées suffisamment proches pour confondre les états 2 et 2'. De cette manière, les états de la matière suite à plusieurs ondes de choc seront tous déterminés à partir d'une unique polaire.

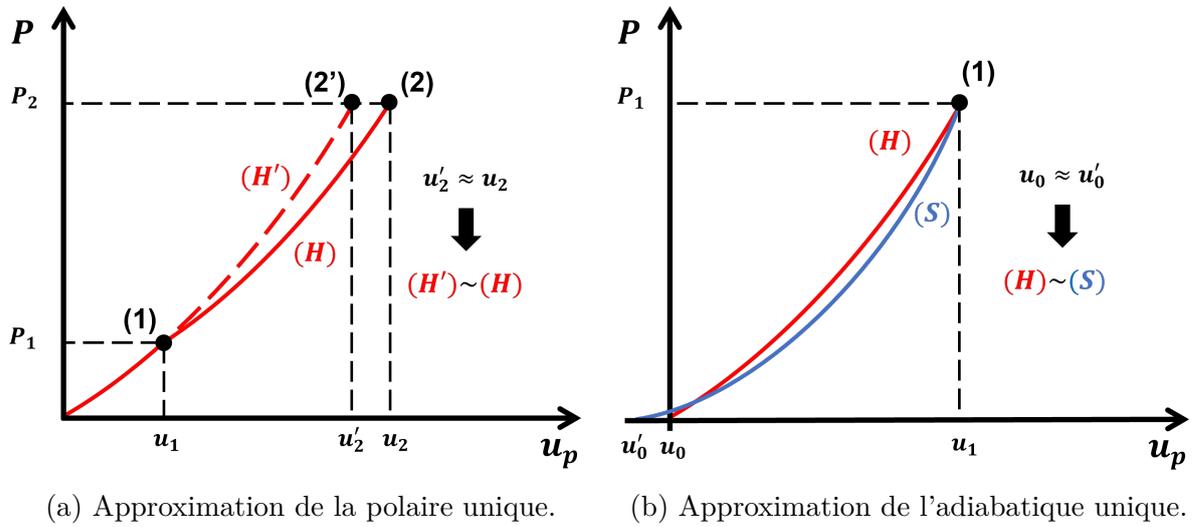


FIGURE 3.4 – Principales hypothèses de l'étude des chocs dans la matière condensée.

Deuxièmement, nous faisons l'approximation de l'adiabatique unique. Cette approximation, illustrée sur la Figure 3.4b suppose que l'Hugoniot et l'isentrope sont superposées dans le plan $P-u$. En réalité, la pente de l'Hugoniot est supérieure à celle de l'isentrope. Par conséquent, en considérant un choc suivi d'une détente, l'état final (P_0, u'_0) ne correspond pas à l'état initial (P_0, u_0). De plus, la polaire de choc ne constitue pas le trajet thermodynamique contrairement à l'isentrope. Elle peut cependant être approximée par la droite de Rayleigh de pente $\rho_0 D_{01}^a$ qui relie l'état 0 à l'état 1. Ici encore, u_0 et u'_0 étant très proches ($u_0 \approx u'_0$), nous supposons qu'un choc suivi d'une détente ramène le matériau à l'état 0 (P_0, u_0).

3.1.1.4 Réflexion et transmission à une interface

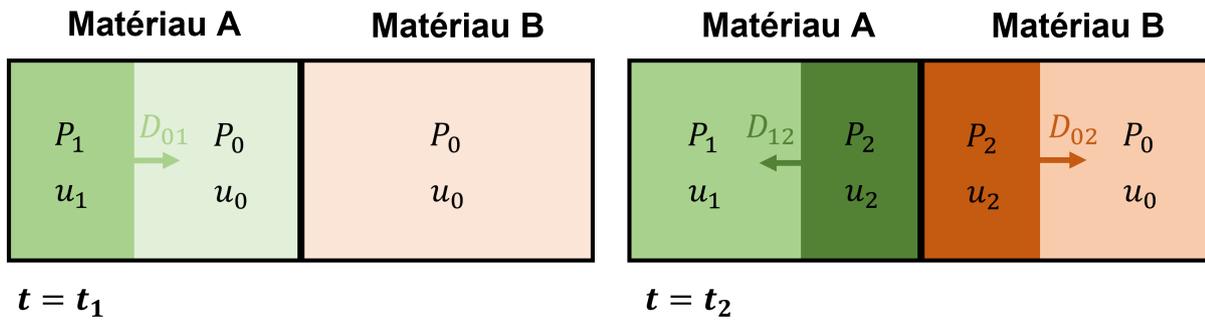
Intéressons-nous désormais à ce qu'il se passe lorsqu'une onde de choc rencontre une interface entre deux matériaux A et B d'impédance $Z_A = \rho_0^A C_0^A$ et $Z_B = \rho_0^B C_0^B$ avec $Z_A \neq Z_B$. Comme représenté sur la Figure 3.5a, une partie de l'onde incidente est transmise au matériau B, et une partie est réfléchiée dans le matériau A. L'onde transmise étant toujours de même nature que l'onde incidente, on ne s'intéressera uniquement dans cette partie qu'à l'onde réfléchiée dans le matériau A. Afin de respecter les conditions de contact et de non-pénétrabilité entre le matériau A et le matériau B, les pressions et vitesses matérielles

doivent être identiques à l'interface de ces deux matériaux :

$$P_2^A = P_2^B \quad (3.10)$$

$$u_2^A = u_2^B \quad (3.11)$$

Pour connaître la nature de l'onde réfléchie - onde de choc ou faisceau de détente -



(a)

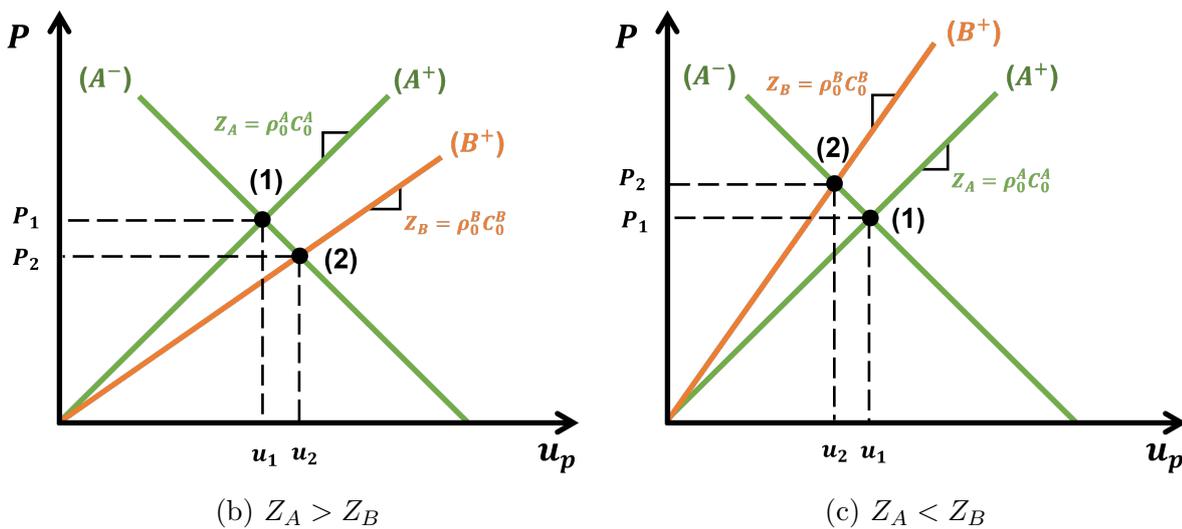


FIGURE 3.5 – Réflexion et transmission d'une onde de choc à l'interface entre deux matériaux A et B initialement au repos ($P_0 = 0$ et $u_0 = 0$). L'onde transmise est de même nature que l'onde incidente (donc une onde de choc dans le cas présent) et l'onde réfléchie est : un faisceau de détente (b) si $Z_A > Z_B$, et une onde de choc (c) si $Z_A < Z_B$.

on fait appel à la méthode des polaires de choc pour déterminer la pression et la vitesse matérielle de l'état 2 (P_2, u_2) (cf Figure 3.5b et Figure 3.5c). Par soucis de simplification, nous utilisons l'approximation acoustique. Cette approximation néglige les variations de la vitesse du son avec la pression et, par conséquent, les polaires de choc sont des droites de pente $Z = \rho_0 C_0$. Nous appelons (A^+) et (B^+) les polaires de choc des matériaux A et B, de pentes Z_A et Z_B , pour une onde qui se propage de la gauche vers la droite, et (A^-) , de pente $-Z_A$, lorsque l'onde se propage de la droite vers la gauche. Ainsi, l'état 2 se trouve au point d'intersection entre la droite (B^+) , correspondant à l'onde transmise dans B et passant par l'état 0 (le matériau B est initialement au repos), avec la droite (A^-) correspondant à l'onde réfléchie dans A que l'on décale latéralement pour la faire passer

par l'état 1 (état du matériau A après le passage de l'onde incidente). De cette manière, lorsque l'impédance du matériau A est supérieure à celle du matériau B (Figure 3.5b), la pression P_2 est inférieure à P_1 et l'onde réfléchi est donc un faisceau de détente. Au contraire, lorsque $Z_A < Z_B$, on a $P_2 > P_1$, et l'onde réfléchi est une onde de choc.

Allons plus loin en considérant le cas particulier de la réflexion d'une onde de choc sur une surface libre. En d'autres termes, remplaçons le matériau B par du vide primaire d'impédance nulle pour se rapprocher des conditions de nos campagnes expérimentales. La polaire du vide (B^+) est alors confondue avec l'axe des abscisses. L'état 2 se trouve par conséquent sur l'axe des abscisses avec $P_2 = P_0 = P_{vide} = 0$, $u_2 = 2u_1$ par symétrie, avec u_1 la vitesse matérielle induite par la première onde de choc que l'on souhaite déterminer, et $u_2 = u_{sl}$ la vitesse de la surface libre induite par l'onde de choc et le faisceau de détente réfléchi, mesurée expérimentalement avec un VISAR. En pratique, nous utiliserons donc l'approximation de la vitesse de surface libre pour déterminer les vitesses matérielles lors de nos expériences :

$$u_p \approx \frac{u_{sl}}{2} \quad (3.12)$$

D'après [55], cette approximation génère des erreurs inférieures à 3% pour des pressions allant jusqu'à 300 GPa sur le fer, soit des pressions bien supérieures à celles atteintes dans ces travaux.

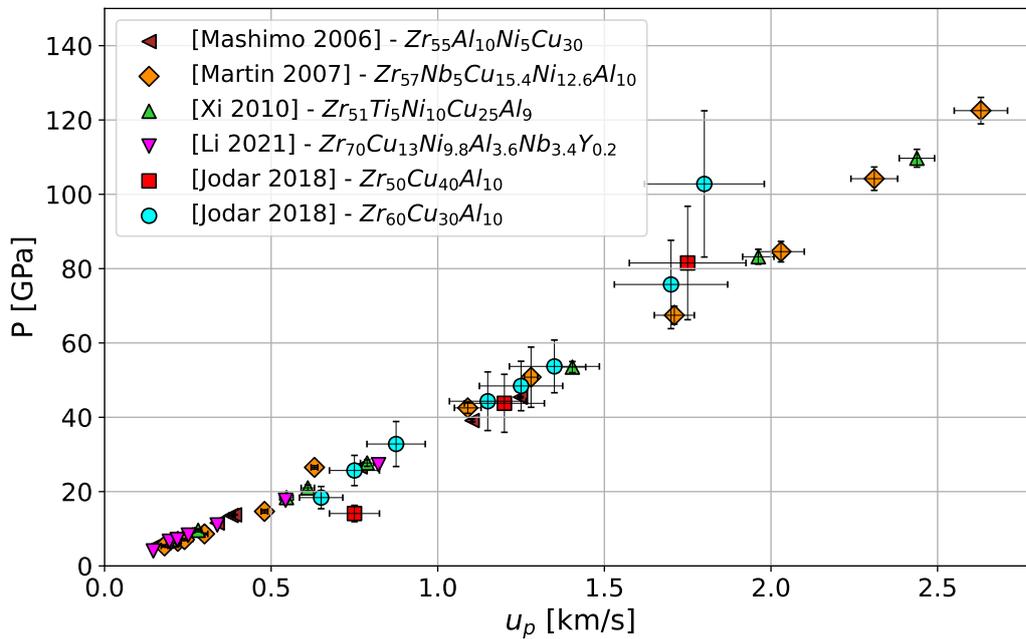
3.1.2 Résultats expérimentaux

À partir des profils de vitesses en face arrière, on extrait la vitesse matérielle dans la cible par l'approximation de la vitesse de surface libre et la célérité de l'onde de choc. Ainsi, en appliquant les relations 3.5 et 3.6, on est capable de calculer la pression et la masse volumique sous choc pour finalement tracer les courbes d'Hugoniot.

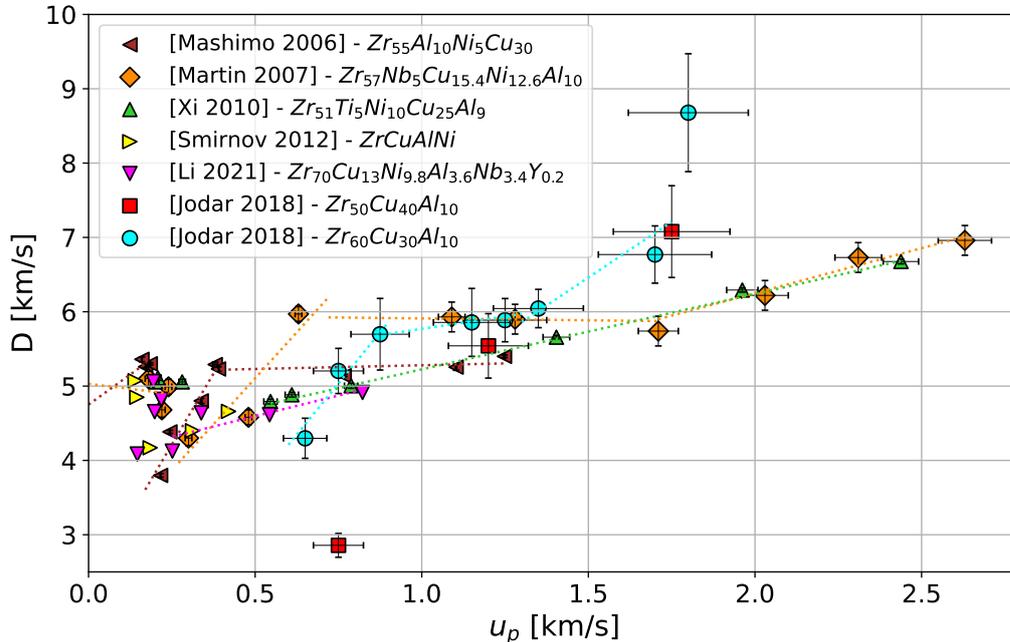
3.1.2.1 État de l'art sur des verres métalliques base zirconium

Commençons par faire un état de l'art des données d'Hugoniot sur les verres métalliques base zirconium. On rassemble dans un premier temps les données obtenues par impacts de plaques. Cela concerne les travaux de Martin *et al.* sur du $Zr_{57}Nb_5Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}$ [56], de Mashimo *et al.* sur du $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ [57], de Xi *et al.* sur du $Zr_{51}Ti_5Ni_{10}Cu_{25}Al_9$ [58], de Smirnov *et al.* sur du $ZrCuAlNi$ [59] et de Li *et al.* sur du $Zr_{70}Cu_{13}Ni_{9,8}Al_{3,6}Nb_{3,4}Y_{0,2}$ [60]. Dans un second temps, nous rajoutons les résultats des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7], qui ont précédé ceux que vous êtes en train de lire, sur des compositions identiques et obtenus par chocs laser contrairement aux autres données de la littérature. Tous ces résultats sont reportés sur la Figure 3.6.

Dans le plan P - u , les polaires de choc sont relativement similaires. La composition des verres ne semble pas avoir d'effets significatifs sur l'allure de ces courbes. Seules les compositions $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ et $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, se détachent des compositions $Zr_{57}Nb_5Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}$ et $Zr_{51}Ti_5Ni_{10}Cu_{25}Al_9$ à partir de 70 GPa environ. Aux vues des barres d'incertitudes sur les données pour les ternaires $ZrCuAl$, et du manque de données sur les autres compositions à de telles pressions, il est difficile d'expliquer cette différence de comportement.



(a) Pression induite en fonction de la vitesse matérielle.



(b) Vitesse de l'onde de choc en fonction de la vitesse matérielle.

FIGURE 3.6 – Courbes d'Hugoniot de différentes compositions de verres métalliques base zirconium. Hormis les résultats issus des travaux de thèse de Benjamin Jodar [7], obtenus par chocs laser, tous ces résultats ont été obtenus par impacts de plaques [56–60].

Composition	Régime	Vitesse matérielle	Nature
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀ [57]	R_1	$u_p \leq 0,17$	Élastique
	R_2	$0,17 \leq u_p \leq 0,38$	Plastique
	R_3	$0,38 \leq u_p \leq 1,25$	Transition de phase
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15,4} Ni _{12,6} Al ₁₀ [56]	R_1	$u_p \leq 0,24$	Élastique
	R_2	$0,27 \leq u_p \leq 0,72$	Plastique basse pression
	R_3	$0,72 \leq u_p \leq 1,71$	Transition de phase
	R_4	$1,71 \leq u_p \leq 2,63$	Plastique haute pression
Zr ₅₁ Ti ₅ Ni ₁₀ Cu ₂₅ Al ₉ [58]	R_1	$u_p \leq 0,55$	Élastique
	R_2	$0,55 \leq u_p \leq 2,44$	Plastique
Zr ₇₀ Cu ₁₃ Ni _{9,8} Al _{3,6} Nb _{3,4} Y _{0,2} [60]	R_1	$u_p \leq 0,25$	Élastique
	R_2	$0,25 \leq u_p \leq 0,82$	Plastique
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀ [7]	R_2	$0,60 \leq u_p \leq 0,90$	Plastique
	R_3	$0,90 \leq u_p \leq 1,30$	Plastique
	R_4	$1,30 \leq u_p \leq 1,75$	-

TABLEAU 3.1 – Récapitulatif des différents régimes identifiés ou suspectés sur la courbe d'Hugoniot $D - u_p$ issus de précédents travaux sur les verres métalliques base zirconium [7, 56–60].

À première vue, dans le plan $D-u$, les données sont plus dispersées et semblent davantage sensibles à la composition du verre même si quelques similarités peuvent être identifiées. On remarque en effet que pour la plupart des compositions étudiées ici, les courbes d'Hugoniot présentent différents régimes, jusque quatre, en fonction de la vitesse matérielle considérée. Indépendamment de la composition et du domaine de vitesses matérielles de ces différents régimes, nous les noterons R_1 à R_4 . La nature de ces régimes n'est pas toujours clairement établie et soulève encore beaucoup de questions. Les travaux de Mashimo *et al.* [57], tout d'abord, ont permis d'identifier trois régimes : un premier régime élastique (R_1) pour des vitesses matérielles faibles suivi par deux régimes plastiques (R_2 et R_3). Le régime R_3 correspondant à un plateau de la vitesse de l'onde de choc à partir de 14 GPa environ et probablement due à une transition de phase. Même schéma pour Martin *et al.* [56], à la différence près que les pressions d'apparition des différents régimes diffèrent, et qu'ils ont atteint des pressions plus élevées leur permettant d'identifier un 4^{ème} régime. Le régime R_1 est toujours un régime élastique, et le régime R_3 un plateau entre 26 GPa et 67 GPa cette fois. Concernant ce dernier, il sont cependant nettement plus convaincus que ce plateau est le signe d'un changement de phase. Enfin, les régimes R_2 et R_4 sont tous deux des régimes plastiques à basses et hautes pressions respectivement. Autres travaux présentant des données sous choc pour des pressions supérieures à 100 GPa, Xi *et al.* [58] ne détectent aucun signe de changement de phase. En effet, la vitesse de l'onde de choc évolue linéairement avec la vitesse matérielle dans le régime R_2 de 18 GPa à 110 GPa. Ensuite, les travaux de Smirnov *et al.* et Li *et al.*, n'ont pu identifier que deux régimes, élastique et plastique, aux vues du niveau de pression et des vitesses matérielles atteintes. Le lecteur est invité à consulter le [Tableau 3.1](#) dans lequel sont détaillés l'ensemble des régimes pour chaque composition avec les domaines de vitesses matérielles correspondant ainsi que la nature de ces régimes identifiés ou suspectés.

Contrairement aux données obtenues par impact de plaques, les données issues des travaux de Benjamin Jodar [7] n'ont pas permis de recueillir des points dans le premier régime élastique R_1 . Trois régimes sont tout de même identifiables avec, ici aussi, un plateau pour le régime R_3 . La nature du régime R_4 , bien différent des autres résultats de la littérature, reste un mystère. Les vitesses de chocs mesurées sont en effet bien supérieures aux autres compositions.

Pour résumer sur les résultats de la [Figure 3.6b](#) : bien que plus dispersés, on retrouve des comportements similaires d'une composition à une autre. Ces comportements interviennent néanmoins dans des domaines de vitesses matérielles différents. Les données ne sont pour l'instant pas suffisamment nombreuses pour évaluer la contribution de la composition ou structuration des verres sur ces différences.

3.1.2.2 Contribution de ces travaux de thèse

Quatre campagnes expérimentales sur trois installations laser - LULI2000, HERA et le GCLT - nous ont permis de compléter les données de la thèse de Benjamin Jodar [7]. Réaliser des essais sur plusieurs installations laser permet, non seulement de collecter des données dans différents domaines de pressions, mais également de vérifier la cohérence des expériences en comparant les résultats obtenus sur deux installations pour des niveaux de pressions identiques. Comme on peut le voir sur le [Tableau 3.2](#), en considérant les configurations laser précisées, certains niveaux de pressions sont accessibles via plusieurs installations (de 15 GPa à 30 GPa sur LULI2000 et HERA et de 7 GPa à 23 GPa sur HERA et le GCLT). Enfin, comme précisé dans le chapitre 2 ([2.1.1](#)), les cadences de tirs sur HERA et le GCLT permettent de faire de la reproductibilité pour les basses pressions (< 30 GPa), et ainsi profiter des campagnes sur l'installation LULI2000 pour se concentrer sur les hautes pressions.

Installation	E [J]	τ [ns]	ϕ_{foc} [mm]	Intensité [TW/cm ²]	P [GPa]
LULI2000	100 - 800	10 et 15	0,9 et 1,7	1,1 - 10	15 - 100
HERA	20 - 200	15	1,07	0,1 - 1,4	7 - 30
GCLT	10 - 50	10 et 15	1	0,1 - 0,7	6 - 23

TABLEAU 3.2 – Configurations adoptées sur les différentes installations laser avec E , τ , ϕ_{foc} et P respectivement l'énergie laser, le temps d'impulsion, le diamètre de la tâche focale et la pression (extraite des mesures de vitesses).

le lecteur trouvera, sur la [Figure 3.7](#), neuf profils de vitesse de surface libre issus de campagnes expérimentales réalisées sur ces trois installations laser - GCLT pour les tirs 1 et 2, HERA pour les tirs 3 à 5 et LULI2000 pour les tirs 6 à 9 - pour couvrir une large gamme de vitesses matérielles et, par conséquent, de pressions induites dans la cible. Pour faciliter l'analyse, on ne considère ici que des tirs sur des cibles de composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ avec une épaisseur comprise entre $64\mu\text{m}$ et $77\mu\text{m}$. Sur ces profils, seule la vitesse maximale atteinte au débouché du choc nous intéresse. On ne tiendra donc

pas compte de l'allure du reste du profil de vitesse². On rassemble dans le [Tableau 3.3](#) les valeurs de vitesses matérielles, de vitesses d'onde de choc, de pressions et de masses volumiques déterminées à partir des profils de vitesse de la [Figure 3.7](#) et des relations [3.12](#), [3.6](#) et [3.5](#). Les vitesses d'onde de choc sont, quant à elles, calculées à l'aide de la relation suivante :

$$D = \frac{ep}{t_{choc}} \quad (3.13)$$

Avec ep l'épaisseur de la cible et t_{choc} correspondant à la mise en vitesse de la face arrière de la cible par l'onde de choc sachant que $t = 0$ correspond à l'arrivée du faisceau laser sur cible. Par conséquent, t_{choc} comprend le temps de l'interaction laser-matière et le temps de traversée des ondes de compression formant une onde de choc. Plus le profil de chargement laser est raide et plus les ondes de compression forment une onde de choc rapidement. Dans notre cas, les profils de chargement étaient suffisamment raides pour pouvoir utiliser la relation [3.13](#) sans générer d'incertitudes significatives.

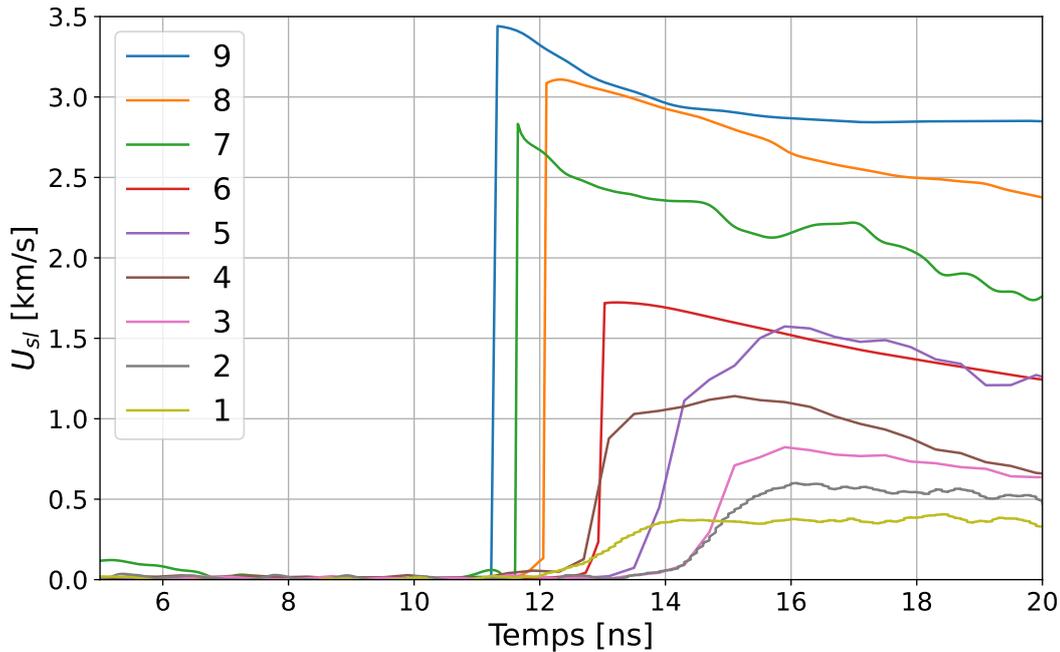


FIGURE 3.7 – Profils de vitesse de surface libre des campagnes LULI, HERA et GCLT.

Travaillant sur les mêmes compositions et avec des conditions expérimentales similaires à celles des travaux de thèse de Benjamin Jodar, les résultats présentés sur la [Figure 3.8](#) reprennent également ceux de la campagne sur l'installation LULI2000 réalisée

2. Remarque : Pour les tirs du GCLT, le dépôt d'argent en face arrière se décollait au moment du débouché du choc et aveuglait le VISAR. Le plateau après le débouché du choc ne relève pas du comportement de la cible en verre métallique. Pour d'autres tirs, le plateau sur les temps longs, et quelques oscillations, sont dû à la perte de réflectivité de la face arrière qui peut s'expliquer de différentes manières : création d'un nuage de gouttellettes en face arrière, mauvaise inclinaison de la cible après le débouché du choc...

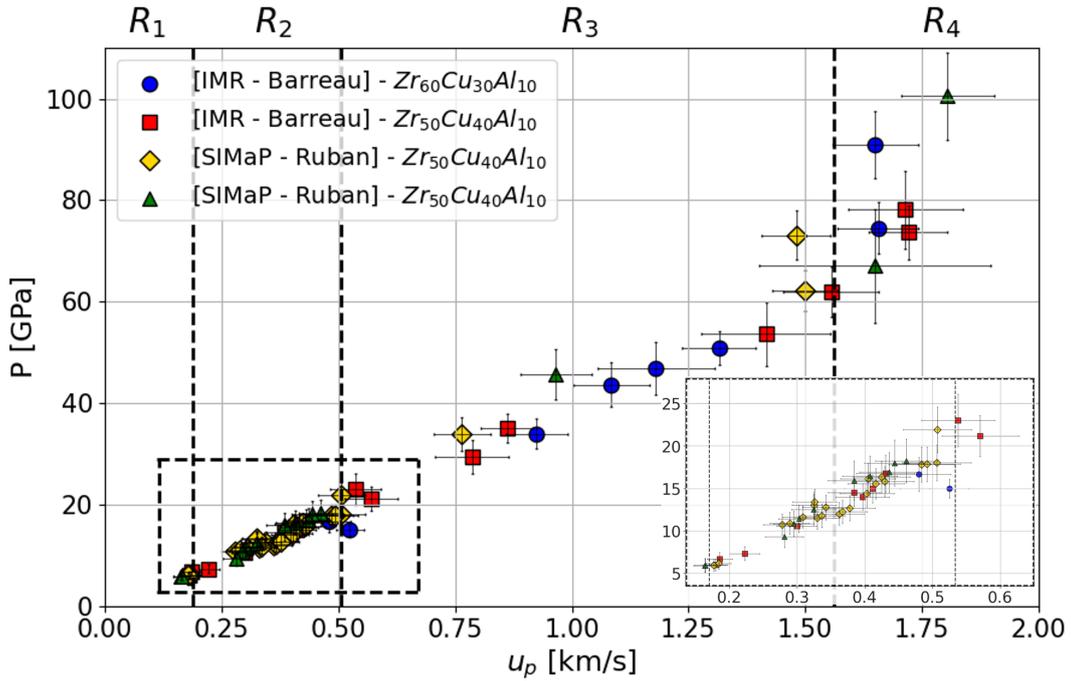
N° du tir	ep [nm]	u_p [km/s]	D [km/s]	P [GPa]	ρ [g/cm ³]
1	$69,5 \pm 2$	$0,186 \pm 0,019$	$5,28 \pm 0,28$	$6,7 \pm 0,8$	$7,1 \pm 0,6$
2	75 ± 2	$0,300 \pm 0,030$	$5,14 \pm 0,25$	$10,6 \pm 1,2$	$7,3 \pm 0,6$
3	77 ± 2	$0,412 \pm 0,041$	$5,31 \pm 0,26$	$15,0 \pm 1,7$	$7,4 \pm 0,6$
4	69 ± 2	$0,571 \pm 0,057$	$5,42 \pm 0,30$	$21,2 \pm 2,4$	$7,7 \pm 0,7$
5	$74,5 \pm 2$	$0,787 \pm 0,079$	$5,46 \pm 0,28$	$29,4 \pm 3,3$	$8,0 \pm 0,7$
6	75 ± 2	$0,862 \pm 0,060$	$5,93 \pm 0,29$	$35,0 \pm 2,8$	$8,0 \pm 0,7$
7	64 ± 1	$1,420 \pm 0,140$	$5,52 \pm 0,33$	$53,6 \pm 6,2$	$9,2 \pm 1,2$
8	69 ± 2	$1,555 \pm 0,100$	$5,81 \pm 0,25$	$61,9 \pm 4,9$	$9,4 \pm 0,9$
9	70 ± 2	$1,720 \pm 0,080$	$6,24 \pm 0,32$	$73,6 \pm 5,2$	$9,5 \pm 1,0$

TABLEAU 3.3 – Données d'Hugoniot calculées à partir des profils de vitesse de surface libre de la Figure 3.7. u_p , D , P , ρ respectivement la vitesse matérielle, la vitesse de l'onde de choc, la pression et la masse volumique.

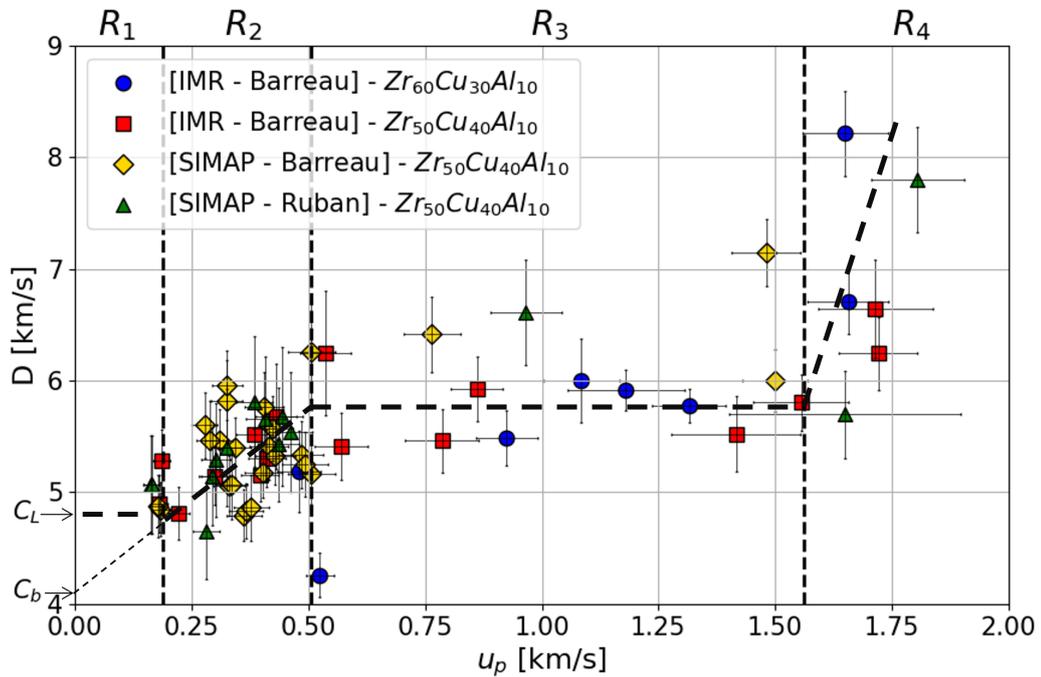
en 2017 (17NSF1). Afin d'être le plus cohérent possible dans le post-traitement des données du VISAR ligne entre les différentes campagnes d'essais réalisées sur l'installation LULI2000, toutes les données de la campagne 17NSF1 ont été retraitées. Les résultats obtenus peuvent ainsi montrer de légères différences avec ceux présentés dans la partie précédente (3.1.2.1), mais les observations faites, à savoir les différents régimes observés, restent similaires. On s'assure de cette manière que tous les résultats issus du VISAR ligne pour les deux campagnes d'essais sont traités de la même manière.

Les résultats de la Figure 3.8 permettent non seulement de comparer les compositions $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ et $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, mais également les différentes méthodes de synthèse sur une même composition ($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$). Plusieurs commentaires peuvent être apportés sur ces courbes d'Hugoniot. Tout d'abord, les campagnes d'essais sur les différentes installations laser ont permis de construire une polaire de choc pour le système ZrCuAl (Figure 3.8a), constituée de plus de 60 points relativement bien distribués le long de la polaire entre 6 GPa et 100 GPa. Quand à la Figure 3.8b, on peut ici aussi découper les données en quatre régimes : le régime R_1 pour $u_p \leq 0,2$ km/s, le régime R_2 pour $0,2$ km/s $\leq u_p \leq 0,5$ km/s, le régime R_3 pour $0,5$ km/s $\leq u_p \leq 1,6$ km/s et le régime R_4 pour $u_p \geq 1,6$ km/s. Ces régimes peuvent être associés au comportement élasto-plastique du matériau (R_1 et R_2), à un changement de phase (R_3), voire éventuellement à un changement d'état R_4 comme nous le verrons dans la partie suivante. Ensuite, aux vues des incertitudes et de la dispersion de nos résultats, nous pouvons considérer, qu'au premier ordre, la composition des verres métalliques du même système ZrCuAl, ainsi que la méthode de synthèse de ces verres, n'ont pas d'effets significatifs sur leur comportement mécanique lors d'expériences de choc laser. Par conséquent, par soucis de simplification, et de clarté dans la suite de ce manuscrit, nous rassemblons toutes les données sur le $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, peu importe la méthode de synthèse.

Enfin, prenons un peu de temps désormais pour parler des incertitudes. En fonction du diagnostic utilisé, ces dernières sont, soit proportionnelles aux valeurs de vitesses mesurées, soit estimées au cas par cas. Le premier cas concerne les mesures effectuées au VISAR point. En prenant en compte les incertitudes sur le décalage des franges, sur l'interfrange



(a) Pression induite en fonction de la vitesse matérielle.



(b) Vitesse de l'onde de choc en fonction de la vitesse matérielle.

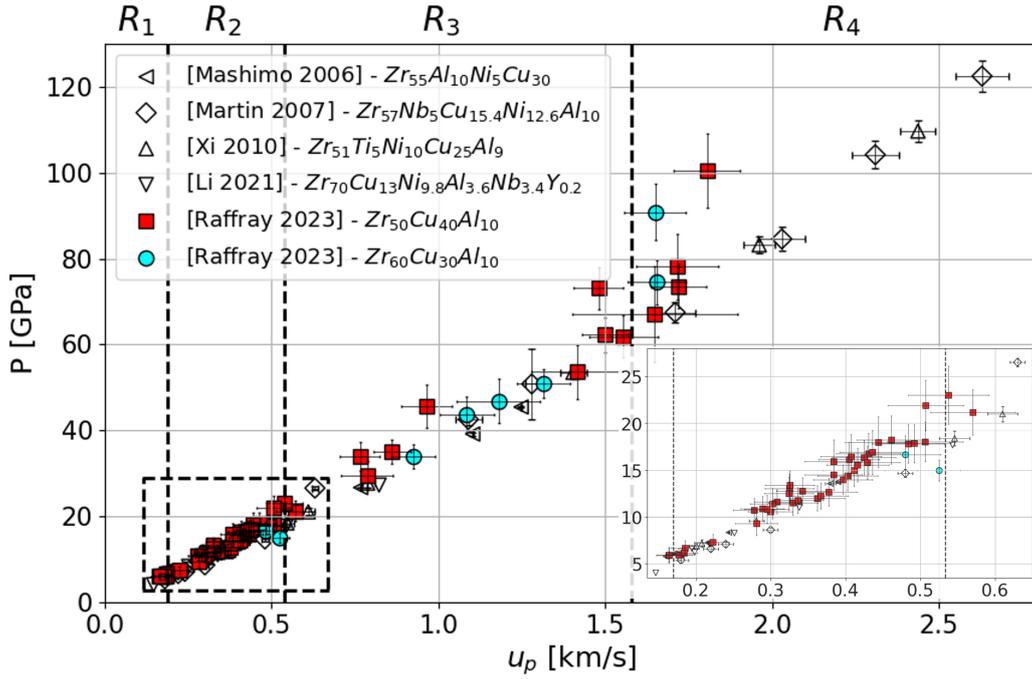
FIGURE 3.8 – Courbes d'Hugoniot des compositions $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$, synthétisé par l'IMR sous forme de barreau ; et $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ synthétisé sous forme de barreau par l'IMR et le SIMaP, et sous forme de ruban par le SIMaP.

et sur la sensibilité du VISAR, nous aboutissons à une incertitude totale de 10 % pour la détermination de la vitesse matérielle. Cela concerne la quasi-totalité des points compris entre 6 GPa et 30 GPa. Pour le deuxième cas, concernant les vitesses mesurées avec le VISAR ligne, nous considérons les mêmes sources d'incertitudes. Cependant, les deux bras du VISAR ligne permettent de travailler avec une sensibilité bien plus faible sur l'un des VISAR. À ces incertitudes, nous ajoutons celles dues au logiciel de post-traitement de la phase du signal (Neutrino développé par Tommaso Vinci), pouvant considérablement varier d'un tir à l'autre en fonction de la réflectivité de la face arrière par exemple. Au final, les incertitudes sur la vitesse matérielles sont cette fois comprises entre 4,6 % et 15 %. Pour plus de détails sur les différentes méthodes et considérations adoptées pour le calcul de l'ensemble des incertitudes de ce manuscrit, le lecteur est invité à consulter l'annexe A.

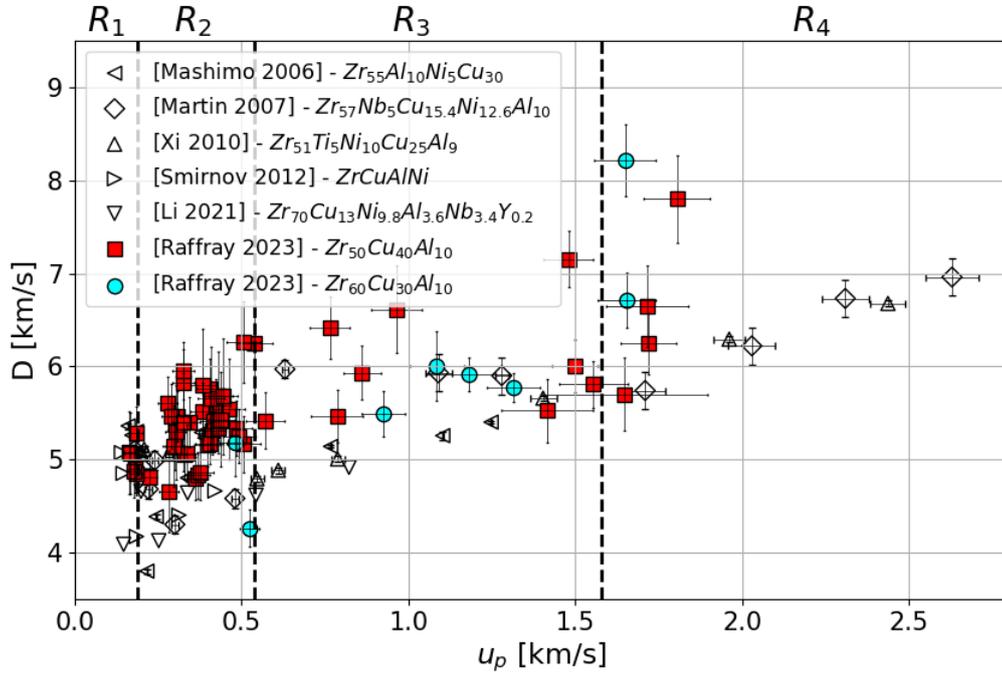
3.1.2.3 Comparaison avec la littérature

Confrontons directement nos résultats à ceux de la littérature sur la [Figure 3.9](#). Quelques remarques pour commencer sur les différences liées au générateur de chocs utilisé. On remarque dans un premier temps que les chocs laser amène à plus de dispersion dans nos résultats que les impacts de plaques. Cette dispersion est cependant compensée par le nombre de données conséquent qu'une campagne laser permet d'obtenir grâce à une cadence de tir plus élevée. Ensuite, seules les expériences en impact de plaques ont permis d'enregistrer des profils de vitesse en face arrière avec un dédoublement du front de choc - *i.e.* un précurseur élastique - illustrant la réponse élasto-plastique du matériau pour des chocs de faibles intensité. Un tel profil de vitesse permet d'ajouter deux points supplémentaires sur les courbes d'Hugoniot. Le premier point se trouvant naturellement dans le régime élastique, et le second systématiquement dans le premier régime plastique R_2 . Pour des chocs plus intenses, ce dédoublement du front du choc n'est plus observé, ce qui marque la fin du régime R_1 . Les expériences en choc laser, nécessitant des échantillons bien plus fins ($\approx 70 \mu\text{m}$), que pour les impacts de plaques, l'onde élastique n'a pas le temps de distancer l'onde de choc plastique au cours de sa propagation dans la cible. C'est pourquoi nous n'avons que très peu de points dans le régime élastique, et qu'il est très difficile parmi nos données de distinguer le régime R_1 du régime R_2 . La frontière entre ces deux régimes est positionnée arbitrairement. Enfin, ici encore, au premier ordre, il semblerait que la composition des verres métalliques n'a pas d'effets significatifs sur leur comportement sous choc. Les polaires de choc sont en effet quasi-identiques jusqu'à 70 GPa, correspondant à une vitesse matérielle de 1,7 km/s. Passée cette valeur, nos compositions semblent se détacher des données de la littérature. La pression induite, ainsi que la vitesse de l'onde de choc augmentent, bien plus rapidement dans le régime R_4 pour nos compositions que pour celles des études de Martin *et al.* [56] et Xi *et al.* [58].

Discutons de l'origine d'une telle différence de comportement dans le régime R_4 . Une première interprétation serait de lier ce changement de comportement à la composition des verres métalliques. Une composition différente implique naturellement une structure - à l'échelle atomique - différente et possiblement une réponse mécanique différente à partir d'une valeur de contrainte critique de 70 GPa en ce qui nous concerne. Plus la contrainte augmente, plus la divergence entre nos résultats et ceux de la littérature est importante due à la plasticité localisée - voire homogène à ces niveaux de contraintes - qui dépend



(a) Pression induite en fonction de la vitesse matérielle.



(b) Vitesse de l'onde de choc en fonction de la vitesse matérielle.

FIGURE 3.9 – Courbes d'Hugoniot des verre métalliques $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ issues de ces travaux de thèse et ceux de Benjamin Jodar [7] comparées aux données de la littérature sur des verres métalliques base zirconium.

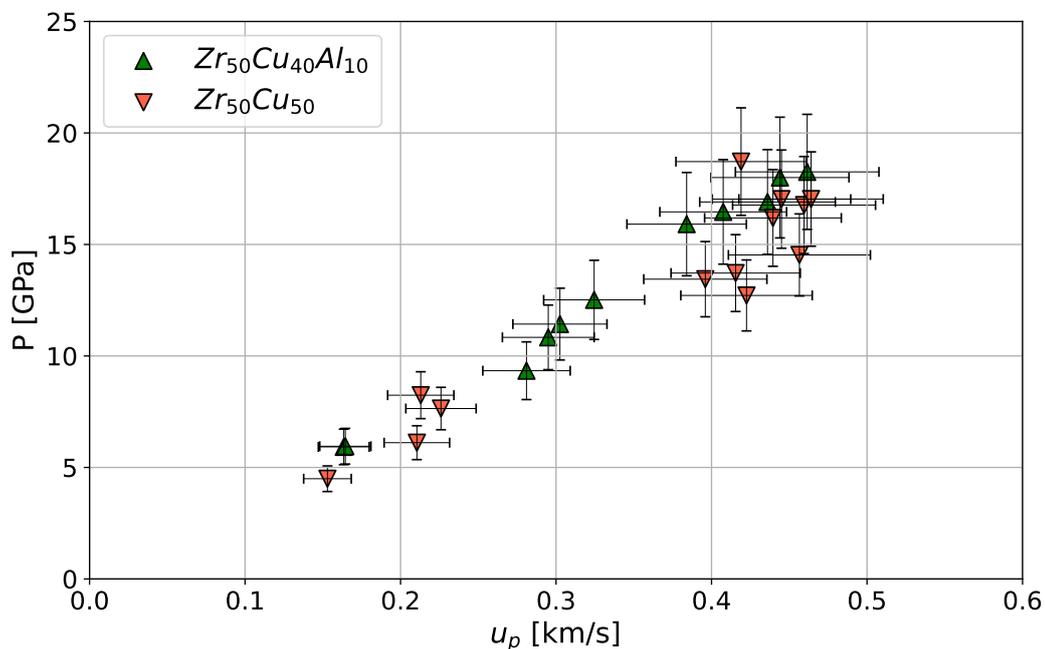
fortement de la structure du matériau. Cependant, étant donné les résultats extrêmement proches de Martin *et al.* [56] et Xi *et al.* [58] jusque 110 GPa, sur deux systèmes de verres métalliques différents, l'influence de la composition sur le comportement mécanique semblerait spécifique aux ternaires ZrCuAl. Par conséquent, ce changement de comportement à partir de 70 GPa pourrait être tout autre. La seconde hypothèse envisagée ici est celle d'un changement d'état. Premièrement, parmi les six points de l'Hugoniot du régime R_4 concernés, nous avons observé une perte de réflectivité sur la plupart des images streak quelques nanosecondes après le débouché du front de choc. Cela pourrait être le signe de la fusion, au moins partielle, de l'échantillon lors de la détente. Deuxièmement, cette hypothèse est renforcée par les travaux de Wen *et al.* [21] et Demaske *et al.* [20] sur le comportement sous choc d'un verre métallique binaire $Zr_{50}Cu_{50}$ avec des simulations de dynamique moléculaire. En effet, dans ces articles, Wen *et al.* [21] et Demaske *et al.* [20] montrent que la contrainte en cisaillement décroît de manière exponentielle à mesure que la contrainte longitudinale augmente à partir de 10 GPa. Cette décroissance est telle que la contrainte d'écoulement τ_{flow} devient nulle pour des contraintes longitudinales correspondants à 73 GPa et 65 GPa respectivement. Une contrainte d'écoulement nulle signifie que le matériau a complètement perdu sa capacité à résister au cisaillement et, par conséquent, n'est plus considéré comme solide. On note la proximité entre les pressions critiques déterminées en dynamique moléculaire, sur des compositions de verres métalliques relativement proche des nôtres, avec le début du régime R_4 marquant le début de la divergence entre nos résultats expérimentaux et ceux de la littérature.

Finalement, nous n'avons pour l'instant pas suffisamment d'éléments pour expliquer avec certitudes cette différence dans le régime R_4 . Cependant, si l'hypothèse d'un changement d'état est avéré, nous devons reconsidérer l'application de l'approximation de la vitesse de surface libre ($u_p = \frac{u_{sl}}{2}$) puisque polaire de choc et isentrope ne pourrait dans ce cas plus être considérées comme symétriques. La méthode de post-traitement pour ces points d'Hugoniot serait donc actuellement inadaptée puisqu'elle aurait tendance à sous-estimer la vitesse matérielle et, *a fortiori*, la contrainte longitudinale.

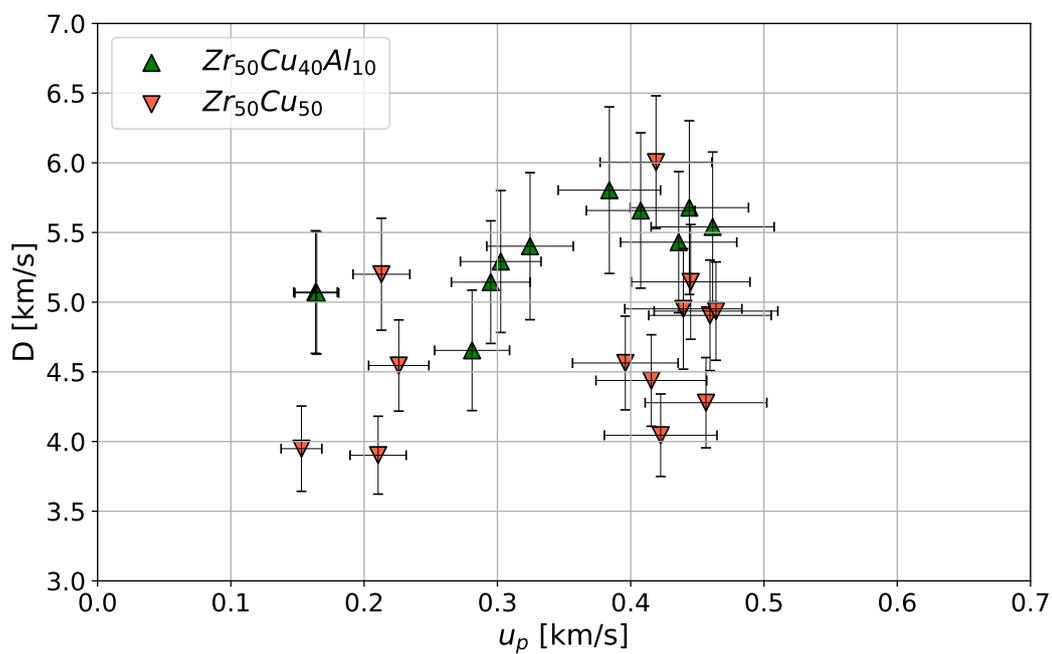
3.1.2.4 Rubans : binaire vs ternaire

La quasi-totalité des données expérimentales sur les rubans ont été obtenues grâce à la campagne GCLT, pour laquelle un dépôt d'argent avait été effectué en face arrière dans le but d'augmenter sa réflectivité. L'état de surface des rubans, et notamment du binaire $Zr_{50}Cu_{50}$, a en effet rendu très compliqué l'exploitation des mesures du VISAR ligne lors de la campagne sur l'installation LULI2000, mais également lors de la campagne HERA avec le VISAR point. Le manque de réflectivité nous imposait d'augmenter la puissance du laser sonde du VISAR, ce qui avait pour effet de chauffer considérablement la face arrière au point de faire fondre l'échantillon. C'est pourquoi, un dépôt d'argent pour la campagne d'essais au GCLT a semblé nécessaire (cf 2.3.2).

Sur la Figure 3.10 sont rassemblées l'ensemble des données sous choc issues de la campagne GCLT sur les rubans. L'objectif est de comparer les deux compositions de verres métalliques dans des gammes de pressions équivalentes, à savoir entre 5 GPa et 20 GPa, correspondant à des vitesses matérielles comprises entre 150 m/s et 450 m/s. On remarque que pour une vitesse matérielle équivalente, la pression induite ainsi que la



(a) Pression induite en fonction de la vitesse matérielle.



(b) Vitesse de l'onde de choc en fonction de la vitesse matérielle.

FIGURE 3.10 – Courbes d'Hugoniot des verres métalliques $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et $Zr_{50}Cu_{50}$ synthétisés sous forme de rubans par le SIMaP.

vitesse de l'onde de choc est plus faible pour le binaire $Zr_{50}Cu_{50}$ que pour le ternaire $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. On rappelle que la masse volumique des rubans, mesurée avec la méthode d'Archimède, est supérieure pour le binaire par rapport au ternaire : $7,44 \pm 0,13 \text{ g/cm}^3$ contre $7,14 \pm 0,17 \text{ g/cm}^3$ respectivement.

Bien que les vitesses des ondes longitudinales n'aient pas pu être mesurées pour les rubans, la courbe $D-u$ (Figure 3.10b) permet d'en avoir une estimation avec les données collectées à basses pressions. En effet, pour les chocs faibles, l'onde de choc est une onde élastique se propageant à C_L . Cela reste vrai tant que l'on reste sous la limite élastique d'Hugoniot σ_{HEL} , que l'on réduira à HEL pour la suite, et correspondant à la contrainte longitudinale maximale qu'un matériau peut supporter lors d'expérience de choc monodimensionnel, sans réarrangement interne au niveau du front de choc [56]. Cependant, l'épaisseur de nos échantillons ($\approx 40 \mu\text{m}$), n'étant pas suffisante pour que le précurseur élastique se détache du front de choc - reconnaissable par un dédoublement sur le profil de vitesse en face arrière - nous ne connaissons pas leur HEL, et devons donc nous référer à la littérature. Pour le ternaire, nous pouvons considérer les travaux de Lu *et al.* [61] sur du $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ massif qui ont déterminé une HEL de 6,8 GPa, correspondant à une vitesse matérielle de 200 m/s. Quant au binaire, le manque de données expérimentales ne nous donne d'autre choix que de se référer aux simulations de dynamique moléculaire de Wen *et al.* [21] sur du $Zr_{50}Cu_{50}$ et Arman *et al.* [18] sur du $Zr_{54}Cu_{46}$. Ils rapportent respectivement une HEL de 7 GPa et $7,2 \pm 0,4 \text{ GPa}$, avec une vitesse matérielle correspondante toujours autour de 200 m/s. Plus généralement, si on élargit à l'ensemble des études portées sur le comportement sous choc des verres métalliques base zirconium ayant calculé une HEL [36, 56–58, 60, 62–67], on obtient une valeur moyenne de $6,8 \pm 0,4 \text{ GPa}$. Ainsi, parmi nos données expérimentales, nous sommes assurés d'en avoir autour de cette valeur, voire sous la HEL de nos compositions. Par conséquent, d'après la Figure 3.10b, en prenant en compte la dispersion de nos données et les incertitudes, nous estimons les vitesses des ondes longitudinales $C_L = 4,9 \pm 0,3 \text{ km/s}$ et $C_L = 4,0 \pm 0,3 \text{ km/s}$ pour le ternaire et le binaire respectivement. La première estimation est en accord avec les vitesses mesurées par échographie ultrasonore sur des verres métalliques massiques de même composition par Lu *et al.* [61] ($C_L = 4,74 \text{ km/s}$), et lors de ces travaux d'après le Tableau 2.5 ($C_L = 4,82 \text{ km/s}$ pour ne considérer que la valeur du barreau synthétisé par le SIMaP). Concernant la deuxième estimation, pour le binaire, les simulations de dynamique moléculaire de Wen *et al.* [21] rapportent une vitesse des ondes longitudinales de $C_L = 4,34 \text{ km/s}$. Bien que les incertitudes des valeurs estimées sont importantes, la dynamique moléculaire semble moins en accord avec nos données expérimentales sur cet aspect.

Prenons un peu plus de recul sur nos résultats et comparons l'ensemble de nos données expérimentales sur le $Zr_{50}Cu_{50}$, avec les données de dynamique moléculaire de Wen *et al.* [21] (cf Figure 3.11). Excepté pour les deux points expérimentaux les plus isolés ((0.213 ; 5.2) et (0.419 ; 6.0)), les données issues de la dynamique moléculaire sont relativement en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Il est en effet difficile de conclure avec certitude sur la cohérence entre simulation et expérience étant donné la dispersion des résultats et les barres d'incertitudes, mais il semble tout de même important de noter que la simulation n'est pas si éloignée de nos résultats en moyenne. Le lecteur dubitatif quant à

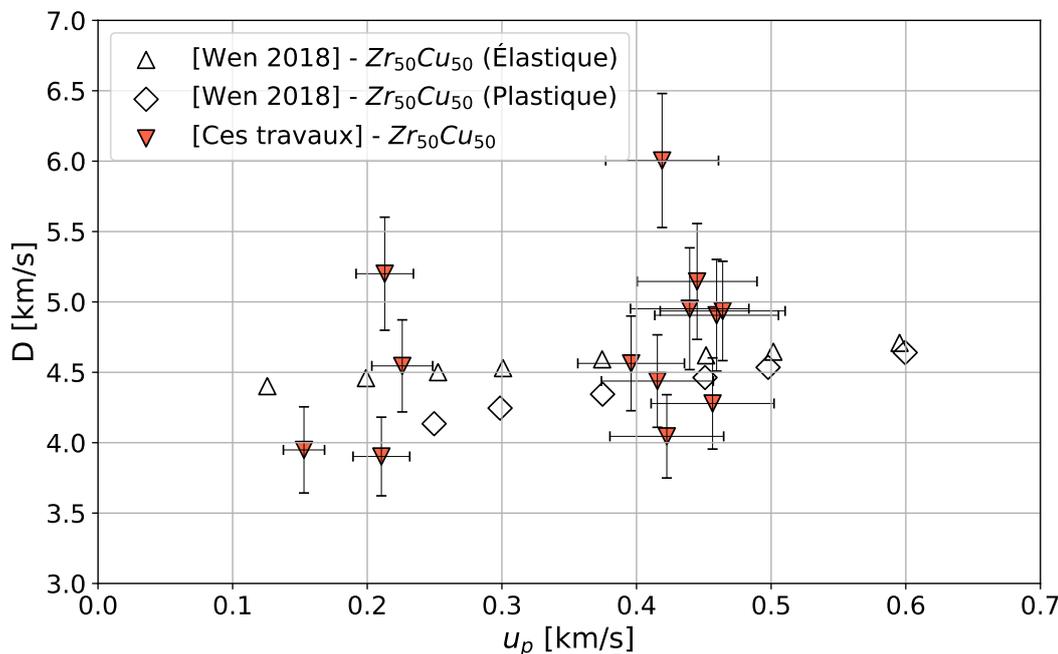


FIGURE 3.11 – Vitesse de l’onde de choc en fonction de la vitesse matérielle : comparaison entre les données expérimentales sous chocs laser et les données issues de simulations de dynamique moléculaire sur du $Zr_{50}Cu_{50}$ [21].

la cohérence entre simulation et expérience doit avoir en tête que la dynamique moléculaire ne permet pas de synthétiser des verres métalliques de la même manière que présentée dans la partie 1.2.1. Les vitesses de trempe en dynamique moléculaire sont bien supérieures, ce qui implique naturellement des différences structurales, comme nous l’avons déjà vu dans la partie 1.2.2, entre un verre synthétisé en laboratoire et sa modélisation. De fait, ces résultats montrent que les différences structurales liées à la méthode de synthèse n’ont pas d’effets significatifs sur le comportement sous choc ou qu’elles ne sont en tout cas pas suffisamment prononcées, pour cette composition, pour modifier la réponse sous choc du matériau. Il serait désormais intéressant de compléter nos données expérimentales en poussant cette étude pour des niveaux de pressions plus élevés sur des installations comme HERA ou encore LULI2000. Les simulations de dynamique moléculaire de Wen *et al.* [21] ont déjà permis d’atteindre une pression de 90 GPa correspondant à une vitesse matérielle de 2,5 km/s et une vitesse de propagation de l’onde de choc de 6,45 km/s.

3.2 Écaillage sous choc laser : Limite à rupture et vitesse de déformation

En plus des courbes d’Hugoniot présentées dans la partie précédentes, les mesures VISAR de la quasi-totalité des tirs des campagnes expérimentales réalisées sur les installations HERA et LULI2000 nous ont également permis de calculer les limites à rupture de nos échantillons, ainsi que les vitesses de déformation associées. Il n’a pas été possible

d'obtenir de telles données lors de la campagne expérimental sur le GCLT car le dépôt d'argent en face arrière (sous-section 2.3.2) rendait impossible l'analyse des signaux VISAR après le débouché du choc. Le dépôt se décollait lors de l'apparition de contraintes de traction suite à la réflexion du choc en surface libre et générait un nuage de fragment qui aveuglait le VISAR.

3.2.1 Théorie et méthode d'analyse utilisée

3.2.1.1 Limite à rupture

Pour comprendre ce qu'est l'écaillage et comment cela se produit, concentrons nous un instant sur la Figure 3.12 regroupant le diagramme de marche $x-t$ (Figure 3.12a), le diagramme $P-u$ (Figure 3.12b), et le profil de vitesse de surface libre théorique associé (Figure 3.12c). Le diagramme de marche rend compte de la propagation des ondes de choc et des faisceaux de détente dans la cible en fonction du temps. Il peut, dans un premier temps, être tracé "à la main" sans trop se soucier des pentes à attribuer à chaque onde. En parallèle, le diagramme $P-u$ utilisant la méthode des polaires de choc, permet de connaître la pression et la vitesse matérielle dans chaque état après le passage des ondes. Ici encore, par soucis de simplification, toutes les polaires sont représentées par des droites de pente $Z = \rho_0 C_0$ dans le domaine des pressions négatives comme dans le domaine des pressions positives³. La connaissance de la pression, de la vitesse matérielle, et l'application des relations de Rankine-Hugoniot, permettent de déterminer la vitesse de propagation des ondes, et ainsi tracer de manière plus précise le diagramme de marche $x-t$ avec les bonnes trajectoires des différentes ondes. Enfin, en combinant les vitesses des états 2 et 4, atteintes alternativement au niveau de la surface libre du diagramme $P-u$ avec les temps associés à chaque changement d'état déterminés avec le diagramme $x-t$, on est en mesure de tracer le profil de vitesse en face arrière. C'est à partir de ce profil de vitesse que l'on peut calculer la limite à rupture σ_R .

On considère un chargement en pression de profil carré, d'amplitude P_1 et de durée τ . Ce chargement peut être celui d'une impulsion laser comme celui d'un impact de plaque. Au moment de l'impact, ou du dépôt laser⁴ sur la cible, une onde de choc se propage dans cette dernière faisant passer la matière de l'état 0 (u_0, P_0), à l'état 1 (u_1, P_1). Dès la fin du chargement, à $t = \tau$, cette onde de choc est poursuivie par un faisceau de détente qui ramène la matière à l'état 0. La face arrière étant généralement en contact avec l'air ou le vide, d'impédance bien plus faible que le matériau cible, l'onde de choc se réfléchit en faisceau de détente. Cela permet de garder une pression nulle en face arrière et d'assurer une continuité avec l'air ou le vide. Comme on peut le voir sur la Figure 3.12b, le croisement des deux faisceaux de détente génère des pressions négatives qui sont le signe d'une contrainte en traction dans l'échantillon, dont l'intensité maximale se trouve au croisement des faisceaux de détente. Si la contrainte en traction $\sigma = -P1$ est plus

3. En effet, d'après les relations de Rankine-d'Hugoniot, la pression est une fonction quadratique de la vitesse matérielle et les polaires de choc sont, par conséquent, généralement représentées pas des courbes d'ordre 2 ($P = f(u_p^2)$) dans le domaine des pressions positives.

4. On re-précise ici que pour le cas d'un choc par laser, on suppose que le choc se propage dans la cible dès l'instant t_0 . Dans les faits, l'onde de choc met un certain temps à se former comme déjà évoqué plus haut.

pendant au mécanisme de nucléation par croissance et coalescence de pores. Cette fois, la formation de l'écaille ne permet pas à la cible d'atteindre l'état 3. La cible se trouve désormais dans l'état intermédiaire 3' ($u_{3'}, -P_{3'} = \sigma_R$), et l'écaille dans l'état intermédiaire 3'' ($u_{3''}, -P_{3''} = \sigma_R$). Afin de respecter les conditions de continuité en termes de pressions au niveau des interfaces nouvellement créées avec le vide ou l'air, une onde de choc se propage à la vitesse C_0 - d'après le modèle de Novikov [68] - dans la cible et dans l'écaille au moment de sa formation. Les ondes piégées dans l'écaille se réfléchissent en se transformant alternativement en faisceau de détonées et en onde de choc. Ces réflexions et ces changements de nature des ondes sont à l'origine des accélérations et ralentissements de l'écaille retransmises sur le profil de vitesse (Figure 3.12c).

Maintenant que le processus d'écaillage est globalement décrit, on est capable de déterminer la limite à rupture du matériau cible sur un tir à partir du profil de vitesse en surface libre. Nous verrons par la suite que cette limite à rupture n'est pas constante et qu'elle dépend de plusieurs paramètres comme la vitesse de déformation par exemple. Il existe plusieurs formules pour calculer la limite à rupture à partir du profil de vitesse. Voici une liste de celles principalement rencontrées dans la littérature :

- Commençons par la relation de Novikov [68], qui est probablement la plus utilisée, obtenue directement à partir du diagramme P - u :

$$\sigma_R = \frac{1}{2}\rho_0 C_0 \Delta u_{sl} \quad (3.14)$$

Avec $\Delta u_{sl} = u_2 - u_4$. Ce modèle suppose que les ondes de choc qui se forment au moment de la rupture se propagent à la vitesse C_0 . Parmi les travaux de la littérature ayant montré un intérêt pour ces travaux de thèse, et cités dans la suite (sous-section 3.2.2), la relation de Novikov a été utilisée dans [71–76].

- Dans le cas des chocs faibles, qui restent dans le domaine élastique, les ondes de choc se propagent à C_L . De cette manière, on obtient une variante de la relation de Novikov :

$$\sigma_R = \frac{1}{2}\rho_0 C_L \Delta u_{sl} \quad (3.15)$$

Cette forme est notamment utilisée dans [59–63].

- Pour prendre en compte le comportement élasto-plastique du matériau cible, non pris en compte dans les relations précédentes, le modèle de Stepanov [68] considère deux types d'ondes : les ondes plastiques générées par le choc laser ou l'impact de plaques se propageant à la vitesse C_0 et les ondes élastiques générées lors de la formation de l'écaille qui se propagent à la vitesse C_L . Par conséquent, le diagramme P - u est légèrement modifié entre l'état 3' et le nouvel état 4' (voir Figure 3.13). De la même manière que précédemment, on obtient cette fois la formule suivante utilisée dans [65–67, 77] :

$$\sigma_R = \rho_0 C_0 \Delta u_{sl} \frac{C_L}{C_L + C_0} \quad (3.16)$$

Avec $\Delta u_{sl} = u_2 - u_{4'}$. Pour nos compositions de verres métalliques, la limite à rupture calculée avec la relation de Stepanov est environ 8% plus élevée que celle

calculée avec la relation de Novikov. Pour un matériau donné, cet écart est constant d'un tir à l'autre et dépend uniquement de sa masse volumique ρ_0 et des vitesses des ondes transversales C_T et longitudinales C_L (et donc *a fortiori* de C_0).

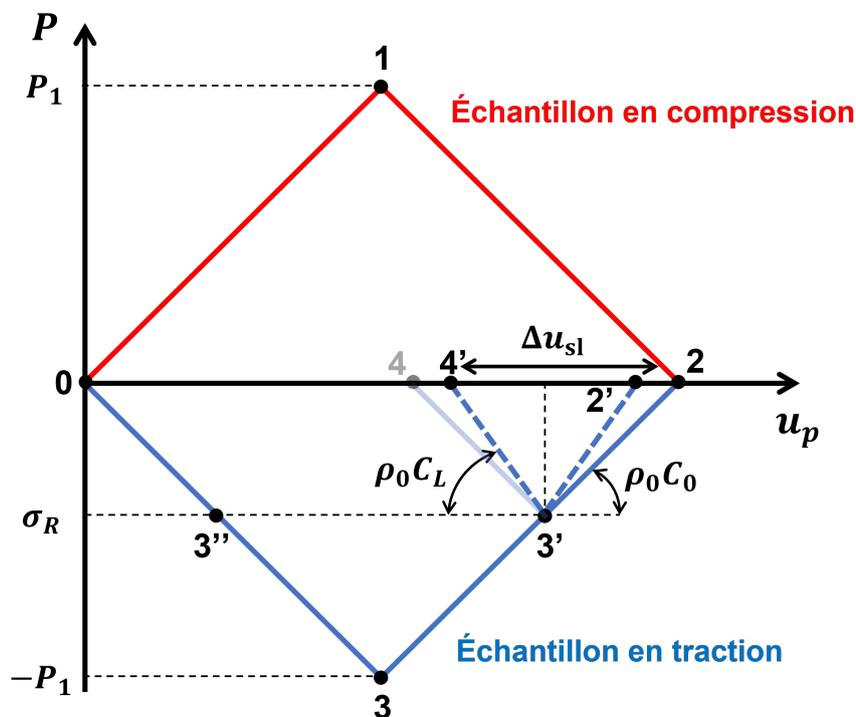


FIGURE 3.13 – Diagramme P - u suivant la méthode de Stepanov [68].

Le modèle de Stepanov est plus abouti que celui de Novikov car la plupart des solides présentent un comportement élasto-plastique. C'est donc cette relation que nous retenons pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux. Ces formules sont construites sur des modèles et sont donc, par définition, imparfaites. Aucune ne permet de calculer précisément la limite à rupture d'un matériau mais l'objectif ici est de l'estimer avec le modèle qui semble être le plus proche de la réalité, et surtout d'appliquer la même méthode d'analyse pour tous les tirs.

Pour essayer d'être le plus exhaustif possible sur les différentes formules qui permettent de calculer la limite à rupture d'un matériau à partir du profil de vitesse, complétons la liste avec deux autres relations que l'on trouve moins souvent dans la littérature :

- Une autre variante de la forme de Novikov développée par Kanel [78, 79] :

$$\sigma_R = \frac{1}{2} \rho_0 C_0 (\Delta U_{sl} + \delta) \quad (3.17)$$

Avec δ un facteur correctif rajouté pour prendre en compte le comportement élasto-plastique. On se rapproche finalement de la relation de Stepanov.

- Enfin, la relation de Grady et Kipp, dans l'ouvrage *High-Pressure Shock Compression of Solids* de Asay et Shahinpoor [80], permet de calculer la limite à rupture

d'un matériau avec une fenêtre en face arrière :

$$\sigma_R = \frac{1}{2}u_{\min}(Z_w + Z_s) + \frac{1}{2}u_{\max}(Z_w - Z_s) \quad (3.18)$$

Avec Z_s et Z_w les impédances respectives du matériau cible et de la fenêtre et u_{\max} et u_{\min} telles que $\Delta u_{sl} = u_{\max} - u_{\min}$ pour les relations précédentes. Pour l'obtention de cette formule, qui utilise finalement la même méthode que Novikov mais mérite tout de même d'être explicitée, j'invite le lecteur à consulter l'annexe B. On choisira ici judicieusement le matériau de la fenêtre pour que son impédance soit bien plus faible que celle de la cible pour que le faisceau de détonées, provenant de la réflexion de l'onde de choc à l'interface avec la fenêtre, soit suffisamment intense pour créer une écaille.

3.2.1.2 Vitesse de déformation

Passons au calcul de la vitesse de déformation. Cette fois, le choix de la formule est bien plus limité. Pour les expériences en impact de plaques, la vitesse de déformation moyenne générée dans la cible peut être estimée par la formule suivante [60] :

$$\bar{\dot{\epsilon}} = \frac{u_t}{\delta_f} \quad (3.19)$$

Avec u_t la vitesse matérielle dans la cible et δ_f l'épaisseur du projectile. Cette formule ne peut évidemment pas être utilisée dans le cas d'expérience de choc laser mais se montrera néanmoins utile pour revenir au contexte d'application de cette étude en comparant nos données expérimentales aux vitesses de déformations générées lors d'impact de débris spatiaux hypervéloces. En utilisant cette relation, Li Y. *et al.* [60] estiment les vitesses de déformation entre $8,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $2,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour leur six tirs réalisés avec un lanceur sur des échantillons de verre métallique de composition $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{9,8}\text{Al}_{3,6}\text{Nb}_{3,4}\text{Y}_{0,2}$.

La relation utilisée pour l'analyse de nos résultats, plus répandue dans la littérature que ne l'est la précédente, permet de calculer la vitesse de déformation, là encore, à partir du profil de vitesse en surface libre :

$$\dot{\epsilon} = -\frac{1}{2C_0} \frac{\Delta u_{sl}}{\Delta t} \quad (3.20)$$

Avec Δu_{sl} et Δt comme définis sur la Figure 3.14. Il est important de noter qu'avec cette relation on calcule la vitesse de déformation moyenne sur tout le segment Δt . Pour les profils de vitesse comme celui de la Figure 3.14 avec une décélération constante, la relation 3.20 est plutôt bien adaptée. En revanche, certains tirs ont pu montrer des profils de vitesse avec une décélération en deux temps, identifiable par une cassure de pente dans le segment Δt . Dans ce cas, la relation 3.20 ne permet pas de décrire de tels événements. En appliquant cette formule aux profils de vitesses en face arrière des 6 tirs réalisés par Li Y. *et al.* [60], on obtient des vitesses de déformation comprises entre $1,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $2,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Ces deux formules semblent donc donner des résultats relativement proches.

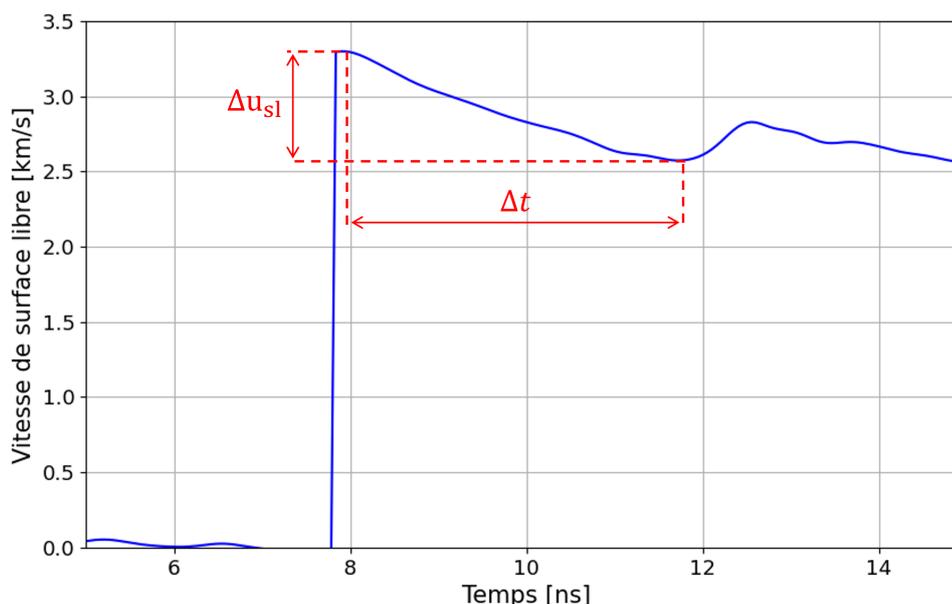


FIGURE 3.14 – Exemple d’un profil de vitesse en surface libre avec des oscillations caractéristiques de l’écaillage de la cible. Choc laser sur un échantillon de verre métallique $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ de $64\ \mu m$ d’épaisseur avec une énergie laser de 552 J, un temps d’impulsion de 15 ns et une tâche focale de 0,9 mm donnant une intensité laser de $5,9\ TW/cm^2$.

3.2.2 Évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation

Pour déterminer la limite à rupture de nos verres métalliques sous choc en utilisant la relation de Stepanov (3.16), il est nécessaire de connaître la vitesse des ondes longitudinales et la vitesse du son du matériau testé. Pour ces raisons, les résultats présentés dans cette partie ne concerneront que les verres métalliques dits "massifs" - c’est à dire synthétisés sous forme de barreaux. En effet, nous rappelons que la forme des rubans ne nous a pas permis de déterminer ces grandeurs avec la méthode d’échographie ultrasonore. Certes, nous aurions pu considérer les valeurs du verre métallique massif de même composition ($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$) synthétisé par le SIMaP également mais, aux vues des différences de masses volumiques mesurées entre les rubans et les barreaux, cela aurait contribué à l’augmentation des incertitudes de façon non négligeable. Ces dernières étant déjà relativement importantes, il ne m’a pas semblé pertinent de rajouter ces quelques points obtenus sur des rubans aux nombreux points obtenus sur des échantillons massifs.

3.2.2.1 État de l’art sur des verres métalliques base zirconium par impact de plaques

Les travaux de Lu *et al.* [61] étant les seuls à apporter des résultats sur une de nos compositions d’intérêt ($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$), nous élargissons cet état de l’art à tous les travaux expérimentaux portés sur l’écaillage des verres métalliques base zirconium [32, 36, 59–67]. Afin de pouvoir correctement comparer les différents résultats issus de ces recherches, et les afficher sur une même figure, un premier travail a consisté à vérifier les différentes méthodes utilisées pour le calcul de σ_R et $\dot{\epsilon}$. Comme évoqué précédemment, il existe plu-

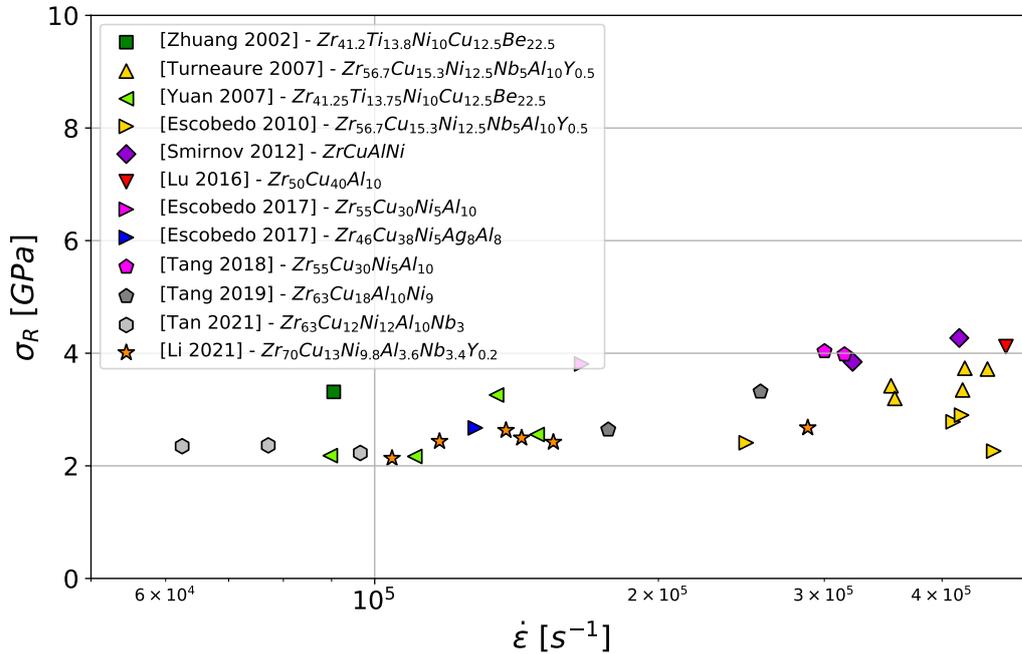


FIGURE 3.15 – Limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation sur des verres métalliques base zirconium recalculées en suivant la méthode détaillée en sous-section 3.2.1. Ces données, issues de la littérature [32,36,59–67], ont été obtenues par impact de plaques.

sieurs formules pour le calcul de ces paramètres amenant à des résultats pouvant différer de manière assez conséquente. Cela n'a cependant pas empêché les différents auteurs de comparer leurs résultats aux travaux précédents sans préciser ou discuter la méthode utilisée. C'est pourquoi, la quasi-totalité des profils de vitesse étant mis à disposition dans les articles, toutes les valeurs de σ_R et $\dot{\epsilon}$ ont été recalculées en utilisant les relations (3.16) et (3.20) respectivement. L'objectif ici n'est pas de favoriser une méthode de calcul par rapport à une autre, chacune étant finalement imparfaite et présentant des spécificités, mais seulement d'appliquer la même procédure de traitement pour toutes ces données et ainsi assurer une certaine cohérence.

Toutes les données de la littérature recalculées sont représentées sur la Figure 3.15. Chaque premier auteur de ces études s'est vu attribuer une forme de marqueur, et chaque composition de verre métallique étudiée s'est vu attribuer une couleur. Point important à garder en tête pour la suite : comme pour les données d'Hugoniot de la littérature, tous ces résultats ont également été obtenus par impact de plaques, aucune de ces recherches n'a étudié le comportement des verres métalliques base zirconium sous choc laser. Même si les compositions diffèrent, on remarque une certaine cohérence entre les résultats de la littérature et surtout une constance relative de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation. La limite à rupture reste en effet globalement comprise entre 2 GPa et 4 GPa pour des vitesses de déformation comprises entre $6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Sur cette gamme de vitesses de déformation, la limite à rupture ne montre aucune tendance particulière, peu importe la composition considérée.

Qu'en est-il de la pression ? On s'intéresse désormais à l'influence de la pression générée par l'onde de choc sur la limite à rupture du matériau. Pour être capable d'étudier séparément les effets de la vitesse de déformation et de la pression sur la limite à rupture, il faudrait idéalement y dédier une campagne d'essais comme l'ont fait C. Li *et al.* [81] sur de l'acier, par impact de plaque, en faisant varier l'un des deux paramètres tout en gardant l'autre constant d'un tir à l'autre autant que possible. Ils ont pour cela étudié l'influence de la vitesse de déformation sur une première campagne de six tirs en faisant varier les épaisseurs des projectiles et des cibles, tout en gardant une vitesse de projectile équivalente. Une seconde campagne de sept tirs a permis, cette fois-ci, d'étudier l'influence de la pression en faisant varier la vitesse du projectile, tout en gardant les épaisseurs inchangées pour minimiser les variations sur la vitesse de déformation, ce qui semble tout de même inévitable (variation de $2,6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ à $8,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Une troisième campagne d'essais pour étudier l'effet de la durée d'impulsion a également été réalisée, mais celle-ci ne concerne que deux tirs et ne nous intéresse pas ici.

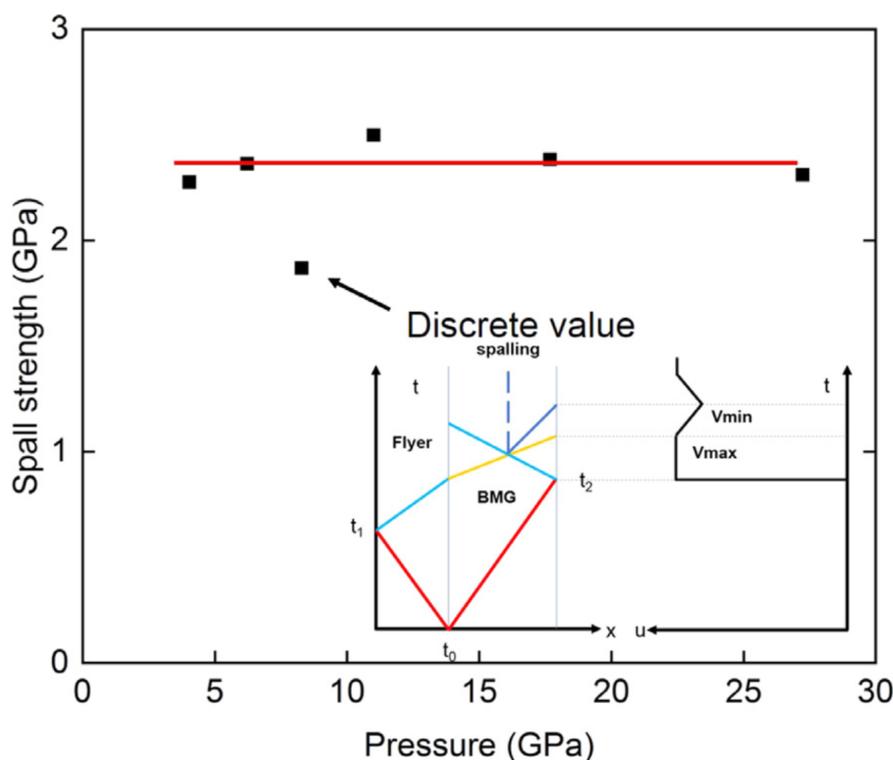


FIGURE 3.16 – Limite à rupture en fonction de différentes conditions de chargement de verres métalliques de composition $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{9,8}\text{Al}_{3,6}\text{Nb}_{3,4}\text{Y}_{0,2}$ par impact de plaques. Figure extraite de [60].

Parmi les travaux précédemment cités sur les verres métalliques base zirconium, seuls Yuan *et al.* [36] et Li Y. *et al.* [60], qui ont respectivement étudié les compositions $\text{Zr}_{41,25}\text{Ti}_{13,75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ et $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{9,8}\text{Al}_{3,6}\text{Nb}_{3,4}\text{Y}_{0,2}$, semblent s'être intéressés à la question. Pour les premiers, la limite à rupture décroît avec la pression passant de 3,5 GPa à 2,35 GPa pour des pressions de 4,4 GPa à 6,1 GPa, puis reste à 2,33 GPa pour

une pression de 7,1 GPa. Le domaine de pression étudié étant très limité (de 4,4 GPa à 7,1 GPa), les résultats sont à prendre avec précaution d'autant que cette tendance (décroissance puis plateau) n'est observée qu'à partir de quatre points expérimentaux. Pour les seconds, en revanche, le domaine de pression étudié est nettement plus large, de 4 GPa à 27,2 GPa. Comme on peut le voir sur la [Figure 3.16](#) montrant l'évolution de la limite à rupture avec le niveau de pression basée sur 6 tirs, la limite à rupture est relativement constante autour de 2,3 GPa. Par conséquent, le niveau de pression ne semble pas avoir d'influence significative sur la limite à rupture de cette composition.

3.2.2.2 Contribution de nos données expérimentales

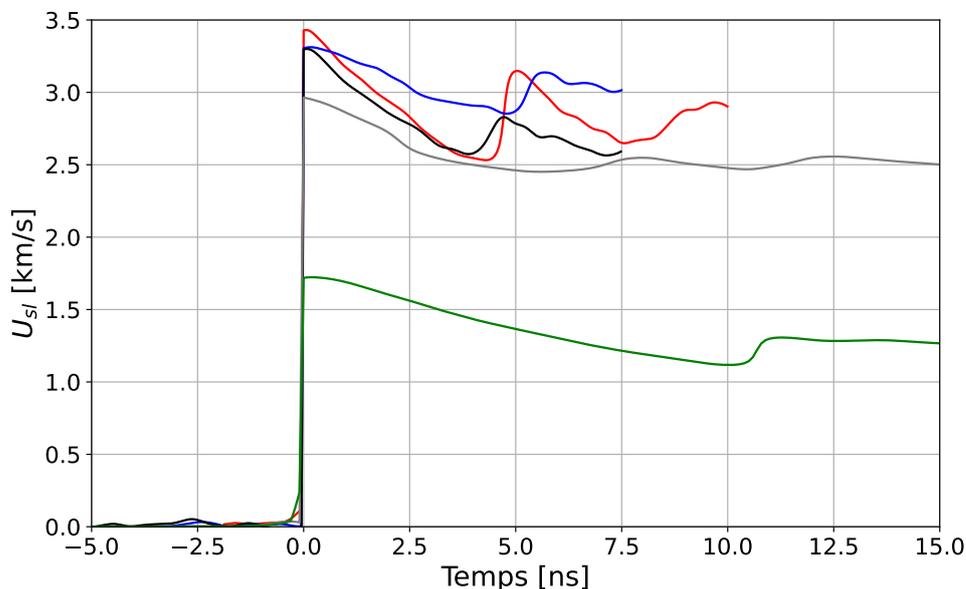


FIGURE 3.17 – Profils de vitesse de surface libre sur des échantillons de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ montrant des oscillations, signe de la formation d'une écaille. Les profils de vitesse ont été décalés temporellement pour simplifier la représentation.

L'ensemble de nos données expérimentales sur l'écaillage des verres métalliques de compositions $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ et $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, comprenant la vitesse de surface libre, la pression induite par le choc, la vitesse de déformation et la limite à rupture, sont regroupées dans le [Tableau 3.4](#) - les données calculées à partir des cinq profils de vitesse de surface libre de la [Figure 3.17](#) sont celles en gras. Ces données sont le fruit de trois campagnes expérimentales : deux sur l'installation LULI2000 (17NSF1 et 20NSF3) et la dernière sur l'installation HERA. Puisque les campagnes expérimentales sont identiques, les conditions laser générales sont également celles précisées dans le [3.2](#). Le lecteur remarquera que les incertitudes associées aux valeurs de limite à rupture et de vitesse de déformation sont très grandes. Pour faire court, en appelant respectivement u_{\max} et u_{\min} la vitesse de débouché du choc et le premier minimum sur le profil de vitesse avant le "pullback", de sorte que $\Delta u_{sl} = u_{\max} - u_{\min}$, la somme des incertitudes sur u_{\max} et u_{\min} peut atteindre le même ordre de grandeur que la différence entre ces vitesses Δu_{sl} . Ce qui permet d'expliquer les

incertitudes importantes pour ces deux grandeurs. Pour plus de détails sur les formules et méthodes utilisées pour le calcul de ces incertitudes, le lecteur est invité à consulter l'annexe A.

Composition	u_{sl} [km/s]	P [GPa]	$\dot{\epsilon}$ [10^6 s^{-1}]	σ_R [GPa]
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀	$3,31 \pm 0,17$	$74,5 \pm 5,1$	$12,2 \pm 10,3$	$6,8 \pm 5,7$
	$1,85 \pm 0,13$	$34,0 \pm 2,9$	$9,4 \pm 4,3$	$9,2 \pm 4,3$
	$2,63 \pm 0,16$	$50,9 \pm 3,3$	$22,8 \pm 11,2$	$9,2 \pm 4,5$
	$2,17 \pm 0,16$	$43,7 \pm 4,3$	$18,6 \pm 10,6$	$9,4 \pm 5,3$
	$3,30 \pm 0,18$	$90,9 \pm 6,6$	$23,2 \pm 13,7$	$10,7 \pm 6,3$
	$2,36 \pm 0,25$	$46,8 \pm 5,2$	$26,8 \pm 11,6$	$13,00 \pm 5,63$
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	$0,37 \pm 0,04$	$6,8 \pm 0,7$	$2,0 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,9$
	$0,46 \pm 0,05$	$8,3 \pm 0,8$	$1,7 \pm 0,7$	$2,8 \pm 1,1$
	$0,45 \pm 0,05$	$8,2 \pm 0,8$	$2,0 \pm 0,7$	$3,0 \pm 1,1$
	$0,65 \pm 0,07$	$13,1 \pm 1,5$	$3,9 \pm 1,2$	$5,1 \pm 1,5$
	$1,27 \pm 0,13$	$34,2 \pm 5,4$	$3,9 \pm 2,2$	$5,8 \pm 3,3$
	$0,82 \pm 0,08$	$15,0 \pm 1,7$	$3,6 \pm 0,7$	$6,3 \pm 1,2$
	$1,53 \pm 0,12$	$33,9 \pm 3,2$	$6,4 \pm 2,8$	$7,0 \pm 3,1$
	$1,01 \pm 0,10$	$21,9 \pm 2,7$	$6,4 \pm 2,3$	$7,1 \pm 2,4$
	$3,00 \pm 0,14$	$62,2 \pm 4,1$	$8,3 \pm 4,2$	$7,8 \pm 3,9$
	$2,96 \pm 0,15$	$73,1 \pm 4,8$	$11,3 \pm 5,9$	$7,8 \pm 4,1$
	$1,14 \pm 0,11$	$21,2 \pm 2,4$	$7,9 \pm 1,9$	$8,6 \pm 1,9$
	$1,21 \pm 0,12$	$17,6 \pm 2,9$	$8,3 \pm 2,6$	$9,2 \pm 2,8$
	$1,20 \pm 0,11$	$35,0 \pm 2,8$	$7,5 \pm 2,3$	$9,2 \pm 2,8$
	$1,57 \pm 0,16$	$29,4 \pm 3,3$	$7,9 \pm 2,1$	$10,6 \pm 2,7$
	$3,10 \pm 0,21$	$61,9 \pm 4,9$	$20,2 \pm 8,1$	$13,5 \pm 5,4$
$3,43 \pm 0,25$	$78,1 \pm 7,6$	$25,8 \pm 11,1$	$13,6 \pm 5,8$	

TABLEAU 3.4 – Récapitulatif des données expérimentales rassemblant les valeurs de limite à rupture et vitesse de déformation sur les verres métalliques de compositions Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀ et Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ avec la vitesse en surface libre et la pression induites associées.

Reprenons là où nous nous sommes arrêtés dans la partie précédente (3.2.2.1), et intéressons-nous à l'influence de la pression sur la limite à rupture de nos échantillons. Parmi l'ensemble des données du Tableau 3.4, nous pouvons former cinq couples avec des vitesses de déformation quasi-équivalentes et des pressions induites différentes, permettant ainsi d'observer une éventuelle évolution sur la rupture de nos compositions. Ces couples sont affichés sur la Figure 3.18 avec en légende les vitesses de déformation moyenne pour chaque couple. Pour trois d'entre eux (les écarts relatifs entre les vitesses de déformation moyennes et expérimentales sont inférieures à 0,5 % et 2 % pour les deux restants). Comme observé par Li Y. *et al.* [60] sur du Zr₇₀Cu₁₃Ni_{9,8}Al_{3,6}Nb_{3,4}Y_{0,2}, il semblerait que la pression induite dans nos compositions de verres métalliques n'ait pas non plus d'effets significatifs sur sa rupture. Cette tendance mériterait tout de même d'être confirmée dans une future campagne expérimentale pour former des groupes plus conséquents avec une vitesse de déformation équivalente, mais une pression induite différente.

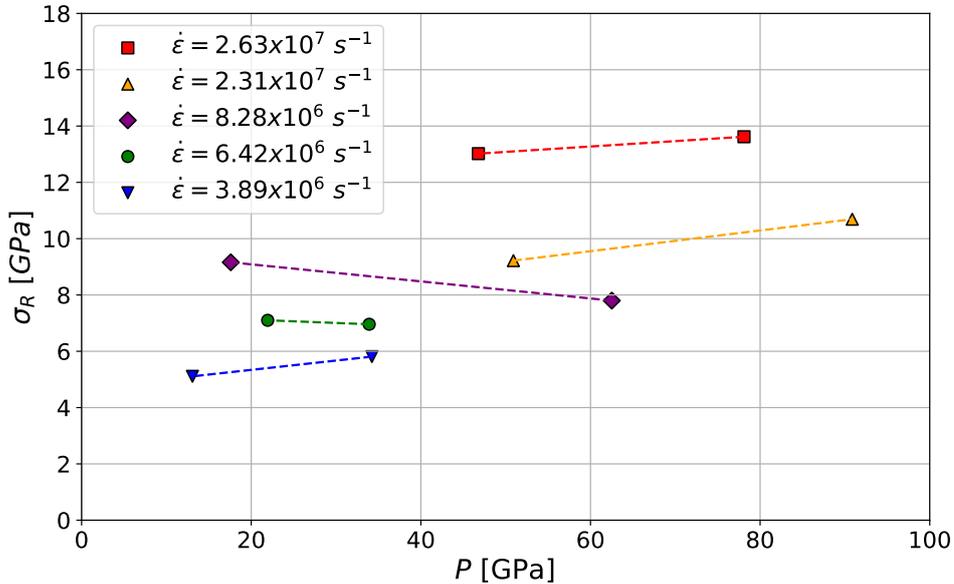


FIGURE 3.18 – Limite à rupture en fonction de la pression induite pour différentes valeurs de vitesse de déformation.

On s'intéresse désormais à l'évolution de la limite à rupture de nos compositions avec la vitesse de déformation. Pour cela, on reprend la Figure 3.15 en y ajoutant nos données expérimentales pour aboutir à la Figure 3.19. On peut ici non seulement comparer nos résultats expérimentaux avec ceux de la littérature sur des verres métalliques base zirconium, mais également comparer les expériences en choc laser avec les expériences en impact de plaques. Voici les trois principales observations que l'on peut faire en observant la Figure 3.19 :

- Premièrement, comme prévu les expériences en chocs laser permettent d'atteindre des vitesses de déformation bien supérieures aux expériences de choc en impact de plaques. Les vitesses de déformation atteintes dans la littérature sont en effet comprises entre $6,2 \times 10^4 s^{-1}$ et $4,7 \times 10^5 s^{-1}$ tandis que nous apportons de nouvelles données entre $1,7 \times 10^6 s^{-1}$ et $2,7 \times 10^7 s^{-1}$ appartenant aux domaines des impacts hypervéloces.
- Deuxièmement, contrairement à ce qui avait pu être observé avec les données de la littérature, la limite à rupture σ_R augmente avec la vitesse de déformation à partir de $2 \times 10^6 s^{-1}$ passant de 2,5 GPa à 13,6 GPa. Ainsi, la limite à rupture a été multipliée par un facteur sept par rapport à la résistance à la traction de 2 GPa mesurée en quasi-statique par Yokoyama *et al.* [39] sur du $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$.
- Troisièmement, comme ont pu le faire avant nous Jean-Paul Cuq-Lelandais *et al.* [74, 82], nous choisissons une loi puissance comme courbe de tendance pour nos données. Pour mieux s'ajuster à la résistance en traction en quasi-statique de 2 GPa [39], on considère finalement une relation de la forme :

$$\sigma_R[\text{GPa}] = A\dot{\epsilon}^B + \sigma_R^{QS} \quad (3.21)$$

Ce qui donne, par optimisation avec un solveur utilisant la méthode Évolutionnaire (intégrée dans Microsoft Excel) :

$$\sigma_R[\text{GPa}] = 9,37 \times 10^{-4} \dot{\varepsilon}^{0.548} + \sigma_R^{QS} \quad (3.22)$$

Avec $\sigma_R^{QS} = 2 \text{ GPa}$. Cette relation est obtenue à partir de nos données expérimentales seulement sur les compositions $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ et $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$. On suppose, par conséquent, que la résistance à la traction du $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ est également proche de 2 GPa avec les incertitudes associées. Néanmoins, on peut remarquer que la courbe ainsi obtenue permet également de relativement bien représenter les données de la littérature et s'applique donc aux verres base zirconium.

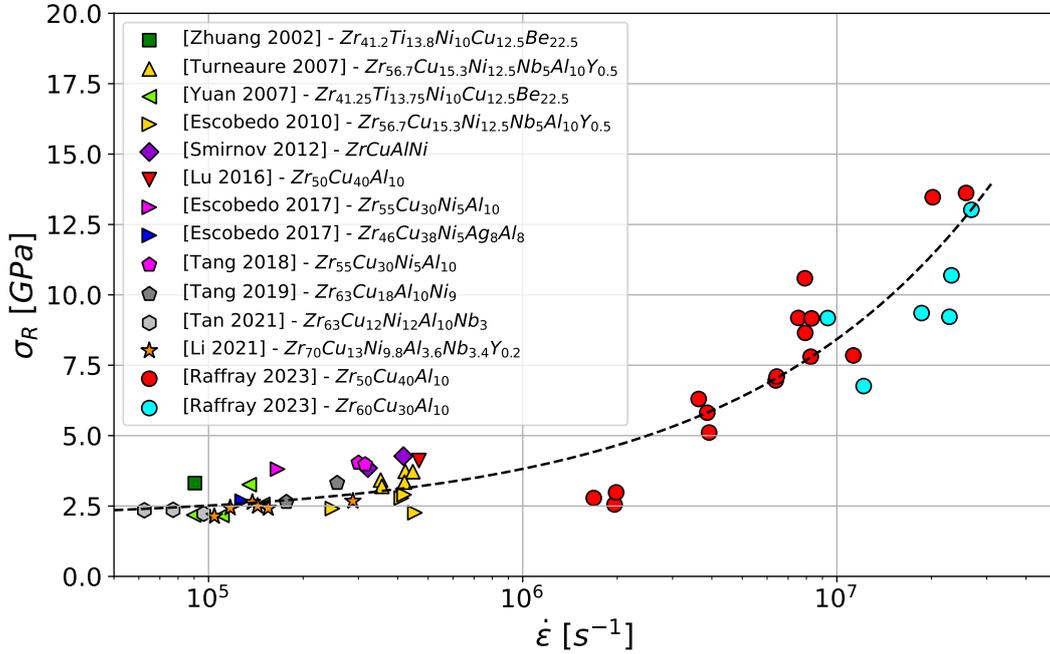


FIGURE 3.19 – Évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation. Comparaison des résultats issus de ces travaux de thèse et de ceux de Benjamin Jodar [7] avec les données de la littérature sur des verres métalliques base zirconium. Les données de la littérature ont été corrigées en suivant la méthode détaillée en sous-section 3.2.1.

Concentrons nous maintenant sur nos résultats en différenciant les données sur le $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ de celles sur le $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$, et reportons nous à la Figure 3.20. Cette fois, on garde une échelle linéaire pour l'axe des abscisses et non une échelle logarithmique. De la même manière que pour la relation 3.22, on utilise deux lois puissance comme courbes de tendance pour chacune des compositions :

$$\sigma_R[\text{GPa}] = 2,06 \times 10^{-4} \dot{\varepsilon}^{0.645} + 2 \quad (3.23)$$

$$\sigma_R[\text{GPa}] = 2,01 \times 10^{-5} \dot{\varepsilon}^{0.765} + 2 \quad (3.24)$$

Pour le $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ et le $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ respectivement.

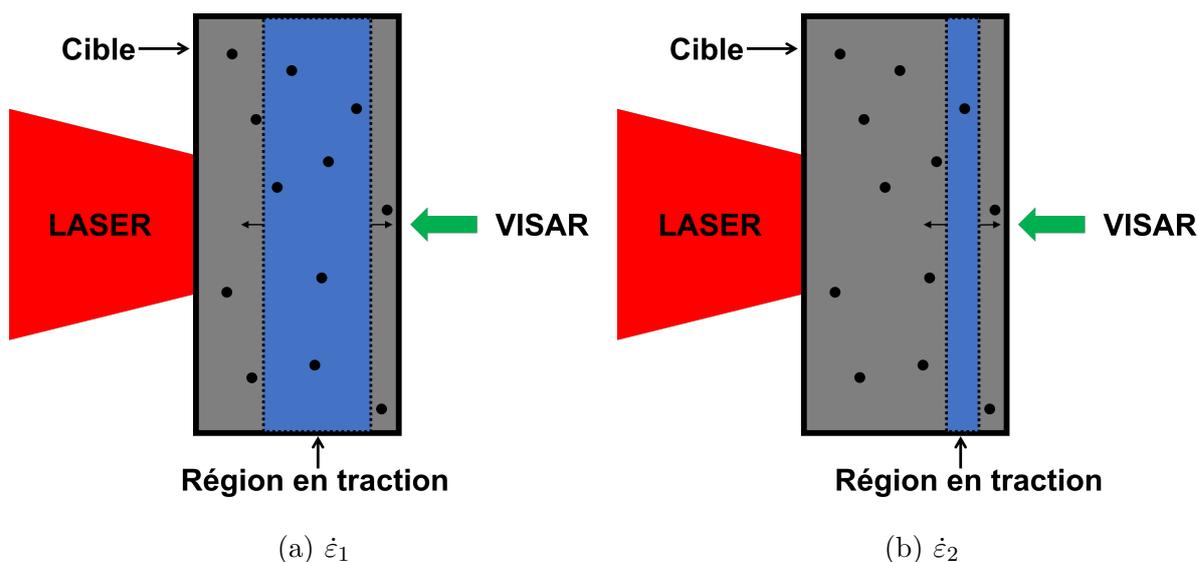


FIGURE 3.21 – Effet de la vitesse de déformation sur la taille de la région en traction dynamique avec $\dot{\epsilon}_1 < \dot{\epsilon}_2$.

3.2.2.3 Cohérence de nos résultats et remise en contexte

Une telle évolution de la limite à rupture avec la vitesse de déformation a déjà été observée sur des matériaux plus répandus tels que l'aluminium [71–74, 77, 78, 85] et le cuivre [71, 72, 76, 77]. Sur la Figure 3.22 sont rassemblés l'ensemble des résultats obtenus sur les verres métalliques base zirconium dans la littérature (triangles bleus), avec nos données (ronds bleus), et sont comparés aux données du cuivre (marqueurs orange), et de l'aluminium (marqueurs gris). Ici encore, pour les données sur le cuivre et l'aluminium, on associe une forme de marqueurs au premier auteur de ces différentes recherches. Enfin, les courbes de tendance des données sur le cuivre et l'aluminium ont été obtenues de la même manière que pour nos données, en laissant cette fois le dernier paramètre - σ_R^{QS} pour nos données - libre. On trouve les relations suivantes pour l'aluminium et le cuivre respectivement :

$$\sigma_R[\text{GPa}] = 3 \times 10^{-3} \dot{\epsilon}^{0.386} + 0.74 \quad (3.25)$$

$$\sigma_R[\text{GPa}] = 3 \times 10^{-4} \dot{\epsilon}^{0.56} + 1.27 \quad (3.26)$$

On peut remarquer que, pour une vitesse de déformation fixée, nos compositions ternaires présentent une limite à rupture plus élevée que le cuivre et l'aluminium. Cela suggère que l'énergie nécessaire pour atteindre le seuil de rupture du matériau est plus élevée pour les verres métalliques ce qui peut présenter un réel intérêt dans le cadre d'impact hyperveloces de débris spatiaux submillimétrique. Dans une certaine mesure, ces observations vont dans le sens de celles des travaux de Huang *et al.* [5], de Hamill *et al.* [6] et de Hofmann *et al.* [4] évoqués en introduction de ce manuscrit.

Prenons le temps de résumer cette partie consacrée à l'évolution de la limite à rupture avec la vitesse de déformation. Tout d'abord, nous avons vu que la limite à rupture de nos compositions augmente fortement à partir de $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Nous avons également vu qu'une telle augmentation de la limite à rupture avait déjà été observée sur des matériaux plus classiques comme le cuivre et l'aluminium. Cependant, nous pouvons nous interroger

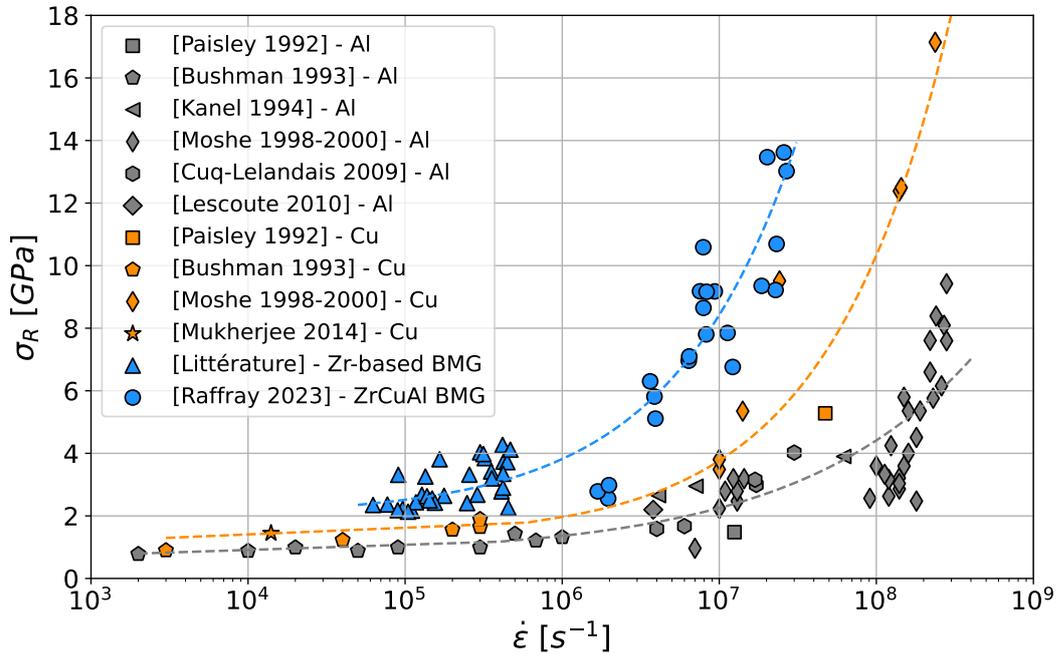


FIGURE 3.22 – Évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation. Comparaison de l'ensemble des résultats obtenus sur des verre métalliques base zirconium (littérature par impacts de plaques et ces travaux par chocs laser) avec ceux obtenus sur l'aluminium et le cuivre.

sur le réel intérêt d'apporter ces nouvelles données à des vitesses de déformation aussi élevées au regard de la problématique des impacts hypervéloces de débris spatiaux.

Ainsi, pour nous situer, on estime les vitesses de déformation qui seraient générées dans une cible de verre métallique base zirconium suite à l'impact d'un débris hypervélocé en aluminium, en cuivre ou encore en titane qui sont des matériaux très utilisés dans le domaine spatial et que l'on retrouve, *a fortiori*, parmi les débris spatiaux. On estime les vitesses de déformation à l'aide de la formule 3.19 que l'on rappelle : $\dot{\epsilon} = \frac{u_t}{\delta_f}$ avec u_t la vitesse matérielle dans la cible et δ_f l'épaisseur du projectile. Cette formule étant valable dans le cadre d'un choc plan monodimensionnel, nous nous plaçons ici dans les bonnes conditions pour pouvoir l'appliquer, l'idée étant simplement d'avoir des ordres de grandeur. Pour calculer la vitesse matérielle u_t dans la cible à partir de la vitesse du débris, on utilise la méthode des polaires de choc, à l'aide des données expérimentales présentées sur la Figure 3.9a pour les verres métalliques base zirconium (Figure 3.23). Ne souhaitant pas extrapoler cette courbe d'Hugoniot pour éviter d'introduire des incertitudes supplémentaires, nous limitons la vitesse des débris considérés à 6,8 km/s, 6,1 km/s et 4,6 km/s pour l'aluminium, le titane et le cuivre respectivement, et s'assurer que la polaire du débris intersecte nos données expérimentales. Concernant l'épaisseur du débris, on la fait varier de 3 mm à 0,1 mm pour l'aluminium. Pour le cuivre et le titane en revanche, on ne considère que le cas d'un débris de 1 mm d'épaisseur. Les vitesses de déformation ainsi estimées sont reportées dans le Tableau 3.5.

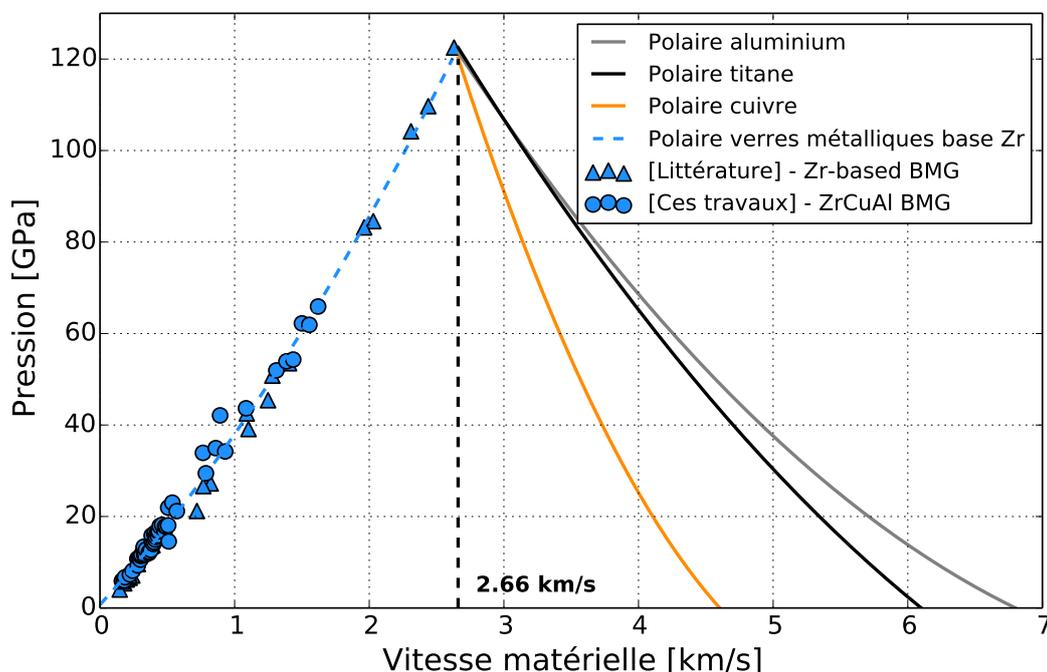


FIGURE 3.23 – Méthode des polaires de choc pour estimer la vitesse matérielle dans une cible de verre métallique base zirconium générée par l'impact d'un débris en aluminium, en titane ou en cuivre avec des vitesses respectives de 6,8 km/s, 6,1 km/s et 4,6 km/s.

Matériau	Vitesse débris [km/s]	u_t [km/s]	δ_f [mm]	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]
Aluminium	6,8	2,65	3	$8,8 \times 10^5$
			1	$2,7 \times 10^6$
			0,5	$5,3 \times 10^6$
			0,1	$2,7 \times 10^7$
Titane	6,1	2,66	1	$2,7 \times 10^6$
Cuivre	4,6	2,64	1	$2,6 \times 10^6$

TABLEAU 3.5 – Estimations des vitesses de déformation $\dot{\epsilon}$ générées par un impact hypervélocé sur un blindage en verre métallique base zirconium, en fonction du matériau du débris, de son épaisseur δ_f et de sa vitesse. La vitesse matérielle dans la cible u_t est estimée avec la méthode des polaires de choc (Figure 3.23).

Finalement, ces estimations nous confortent dans l'apport de nos résultats pour de telles applications. Les vitesses de déformations estimées avec un débris en aluminium d'une taille comprise entre 1 mm et 0,1 mm recouvrent en effet complètement nos données expérimentales. Pour des débris avec une épaisseur plus importante, les vitesses de déformation estimées sont cependant plus faibles que celles que nous avons obtenu. Néanmoins, les vitesses des projectiles considérées correspondent seulement à la borne inférieure des

impact hyperveloces (> 7 km/s). Une vitesse d'envol plus importante provoquera naturellement une vitesse de déformation dans la cible également plus importante.

3.3 Isentrope

Que ce soit pour la construction des courbes d'Hugoniot ou pour étudier l'évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation, les expériences en choc laser sont relativement "simples" à dimensionner, le post-traitement et l'analyse des résultats sont relativement rapides pour la plupart des tirs. Cependant, rassembler toutes les données expérimentales présentées jusqu'ici a été très couteux en nombre de campagnes d'essais nécessaires. En effet, un tir laser en configuration choc permet, dans le meilleur des cas, d'ajouter un point sur les courbes d'Hugoniot et un point sur la courbe limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation.

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous mettons les chocs laser de côté pour passer aux compressions quasi-isentropiques. Contrairement aux chocs, les expériences de compression quasi-isentropique sont bien plus délicates à préparer, que ce soit dans l'élaboration des échantillons ou dans le dimensionnement des tirs avec le choix des caractéristiques du laser (énergie, temps d'impulsion et profil temporel de l'impulsion laser), et également plus compliquées en ce qui concerne le traitement et l'analyse des données. Cependant, ces expériences se rattrapent par leur efficacité car, en théorie, un seul tir permet d'obtenir l'isentrope $P(\rho)$ de nos compositions. L'intérêt de déterminer l'isentrope d'un matériau est double. Cela permet dans un premier temps de la comparer avec les courbes d'Hugoniot pour, notamment, valider ou invalider l'approximation de l'adiabatique unique qui amène directement à l'approximation de la vitesse de la surface libre pour le calcul de la vitesse matérielle, $u_p = \frac{u_{sl}}{2}$. De plus, comparer l'isentrope et l'Hugoniot peut nous aider à comprendre l'origine des différents régimes R_1 à R_4 des courbes d'Hugoniot de nos compositions, et notamment si ces changements de régimes sont dus à un changement de phase ou de comportement. Dans un second temps, avec l'isentrope et l'Hugoniot d'un matériau, nous devrions être capable de déterminer son équation d'état en utilisant, par exemple, le modèle de Mie-Grüneisen référencé à l'isentrope⁵ pour ensuite l'implémenter dans un code de simulation numérique par éléments finis. Nous commencerons, ici encore, par une partie théorique avant de présenter les résultats expérimentaux.

3.3.1 Théorie

Comme on peut le voir sur la [Figure 3.24](#), tout commence par l'application d'une rampe de compression quasi-isentropique sur un échantillon à marche. L'objectif d'une telle expérience est de déterminer la vitesse du son lagrangienne C^L , en fonction de la vitesse matérielle u_p . Pour cela, on compare les profils de vitesse matérielle correspondant aux deux épaisseurs de la marche. On remarque au passage que le deuxième profil de vitesse est plus raide que le premier. Ceci est dû aux ondes de compression qui se rapprochent les unes des autres au cours de leur propagation jusqu'à former un choc mais

5. Spoiler alert : Nous verrons dans le chapitre 5 que nous avons finalement choisi le modèle de Mie-Grüneisen mais référencé à une isotherme et non à l'isentrope.

uniquement dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment grande pour le permettre. D'après l'analyse lagrangienne [86–89], pour une vitesse matérielle u_p donnée, la vitesse du son correspond à l'épaisseur de marche Δx , supposée constante, divisée par le temps Δt séparant les deux profils de vitesse pour atteindre la vitesse u_p . On obtient ainsi la relation :

$$C^L = C^L(u_p) \quad (3.27)$$

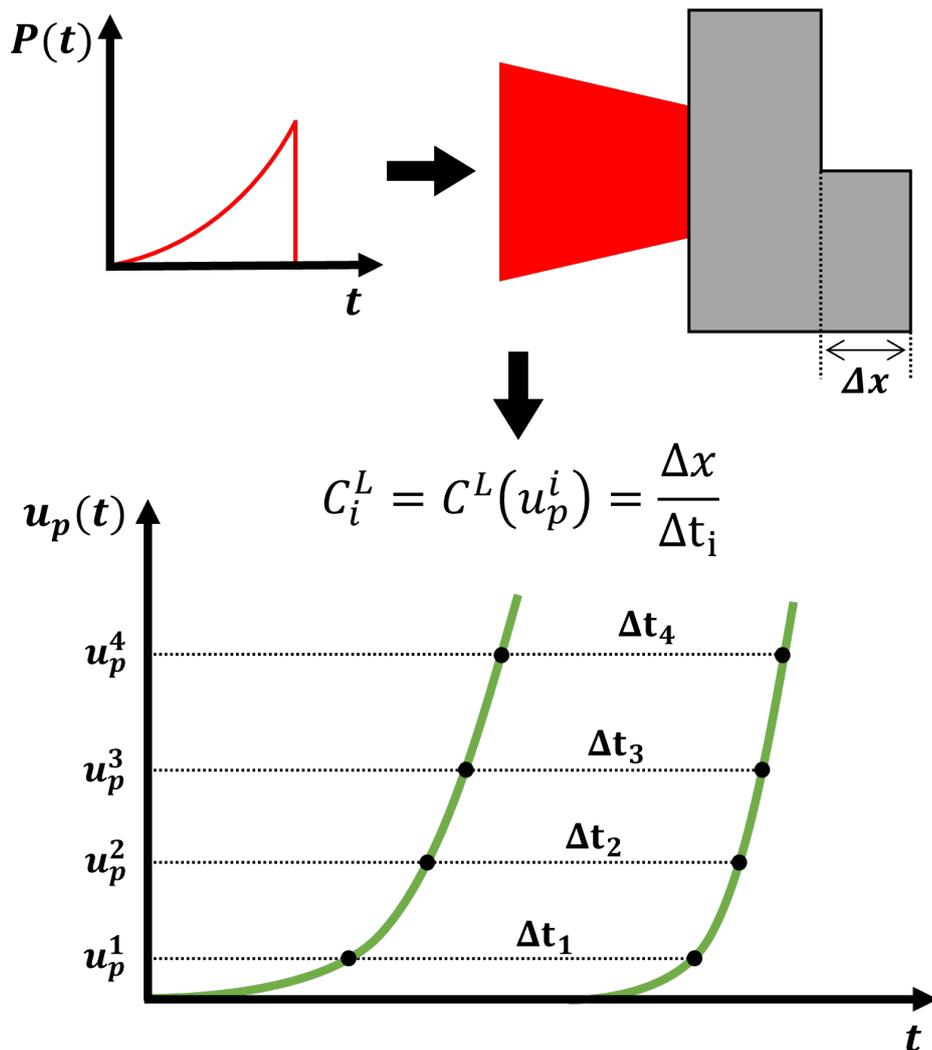


FIGURE 3.24 – Méthode pour déterminer la vitesse du son lagrangienne C^L à partir d'un échantillon à marche soumis à une rampe de compression quasi-isentropique.

En intégrant la relation précédente, on peut déterminer la pression ainsi que la masse volumique en fonction de la vitesse matérielle [90] :

$$p - p_0 = \int_0^{u_p} \rho_0 C^L(u'_p) du'_p \quad (3.28)$$

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = -\frac{1}{\rho_0} \int_0^{u_p} \frac{du'_p}{C^L(u'_p)} \quad (3.29)$$

C'est à partir de ces deux dernières relations que l'on peut remonter à l'isentrope :

$$P = P(\rho) \quad (3.30)$$

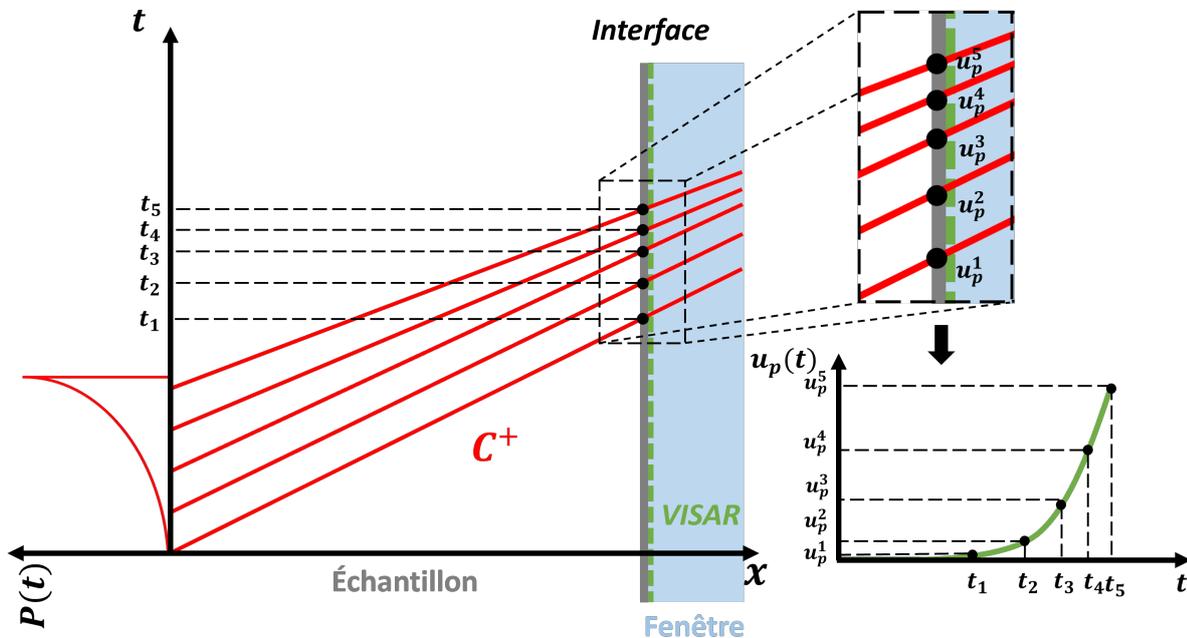


FIGURE 3.25 – Mesure de la mise en vitesse progressive de la face arrière d'un échantillon soumis à une rampe de compression quasi-isentropique avec une fenêtre en face arrière de même impédance que le matériau cible.

À première vue, la méthode pour obtenir l'isentrope d'un matériau semble donc relativement simple. Cependant, tout ceci repose à la base sur la connaissance des profils de vitesse matérielle des deux marches de l'échantillon. La première étape importante consiste donc à mesurer ou à déterminer ces profils de vitesse matérielle. Pour cela, plusieurs possibilités, avec pour chacune des avantages et des inconvénients. La première possibilité serait de mettre en face arrière de notre échantillon une fenêtre de même impédance que le matériau cible et transparente pour la longueur d'onde du laser sonde du VISAR. De cette manière, comme illustré sur la [Figure 3.25](#), les ondes de compression seraient complètement transmises dans la fenêtre sans aucune réflexion de détente dans le matériau cible. Ainsi, en mesurant la vitesse à l'interface entre la cible et la fenêtre, on mesure finalement la vitesse matérielle réelle induite par les ondes de compression uniquement. Cette méthode est idéale car elle ne nécessite aucune approximation mais elle est très compliquée voire impossible à mettre en place dans notre cas. En effet, la fenêtre doit correspondre parfaitement à la marche réalisée en face arrière et avoir une impédance identique à l'échantillon de verre métallique sur la plage de pression étudiée. Le protocole expérimental pour réaliser ces marches, détaillé en [sous-section 2.3.3](#), étant encore très imprécis et les marches irrégulières, nous avons éliminé cette option. La face arrière de nos échantillons restera donc "libre", c'est à dire en contact avec le vide. La deuxième possibilité serait de tout simplement appliquer l'approximation de la vitesse de

surface libre $u_p = \frac{u_{sl}}{2}$ au profil de vitesse mesuré avec le VISAR. Cependant, comme son nom l'indique, il s'agit ici d'une approximation. Pour déterminer avec précision le profil de vitesse matérielle à partir du profil de vitesse de surface libre, on fait alors appel à la méthode des caractéristiques [91–94].

3.3.1.1 Méthode des caractéristiques

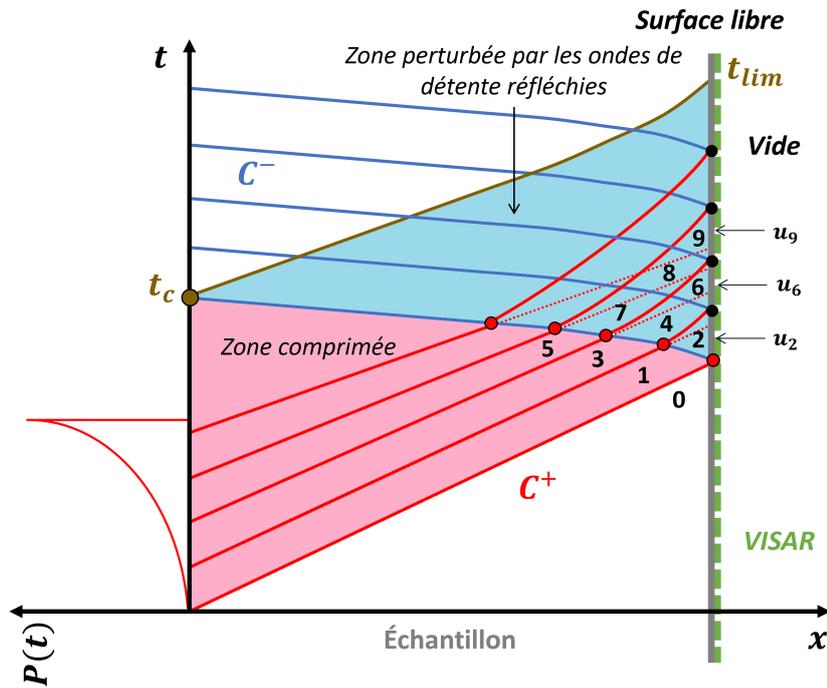
Illustré sur le diagramme de marche de la [Figure 3.26a](#), en l'absence de fenêtre en face arrière, les ondes de compression - les caractéristiques positives notées C^+ - se réfléchissent en détente - caractéristiques négatives notées C^- - et viennent ainsi perturber la propagation des ondes de compressions suivantes. Les caractéristiques ont pour pentes $u \pm C$ avec u la vitesse matérielle et C la vitesse du son. Dans la zone comprimée, ces grandeurs étant constantes le long d'une même caractéristique, ce sont des droites. On appelle cette zone la zone d'ondes simples. Dans la zone bleue en revanche, les interactions entre les C^+ et C^- modifient localement la vitesse du son ce qui a pour effet de courber les caractéristiques.

L'objectif ici est donc de déterminer le profil de vitesse qu'on mesurerait en face arrière si les caractéristiques C^+ n'étaient pas perturbées par les caractéristiques C^- en corrigeant l'approximation $u_p = \frac{u_{sl}}{2}$. Pour être plus exact dans la démarche, c'est l'approximation $u_p(t) = \frac{u_{sl}(t)}{2}$ que l'on souhaite corriger et la nuance a toute son importance. Pour le comprendre, analysons le diagramme de marche et le diagramme P - u associé ([Figure 3.26b](#)), avec la méthode des polaires appliquée ici à des isentropes (représentées par des droites par soucis de simplification). Les vitesses mesurées par le VISAR en face arrière correspondent aux vitesses u_2 , u_6 et u_9 , tandis que les vitesses que l'on souhaite déterminer sont les vitesses u_1 , u_3 et u_5 . Les ondes de compression et de détente étant toutes des isentropes, on obtient par symétrie $u_1 = \frac{u_2}{2}$, $u_3 = \frac{u_6}{2}$ et $u_5 = \frac{u_9}{2}$. De plus, travaillant avec des isentropes, nous n'avons pas besoin de l'approximation de la polaire unique et de l'approximation de l'adiabatique unique (voir [3.1.1.3](#)) pour arriver à un tel résultat. Nous venons donc de voir que les valeurs de vitesse n'ont pas besoin d'être corrigées en considérant $u_p = \frac{u_{sl}}{2}$. En revanche, ce sont les temps correspondant à chacune de ces vitesses qu'il faut corriger, car pour un temps t donné, on a $u_p(t) \neq \frac{u_{sl}(t)}{2}$ comme représenté sur la [Figure 3.26a](#) avec les lignes en pointillées rouges qui correspondent aux trajets des caractéristiques C^+ si elles n'étaient pas déviées par les C^- . Ces déviations provoquent un retard sur le temps d'arrivée des caractéristiques C^+ en face arrière. Pour résumer, la méthode des caractéristiques permet, à partir des informations mesurées en face arrière (rond noirs), de remonter aux vitesses matérielles dans la zone non perturbée (ronds rouges) et d'associer à ces vitesses les temps d'arrivée en face arrière corrects, c'est à dire ceux qu'on mesurerait en l'absence de perturbation.

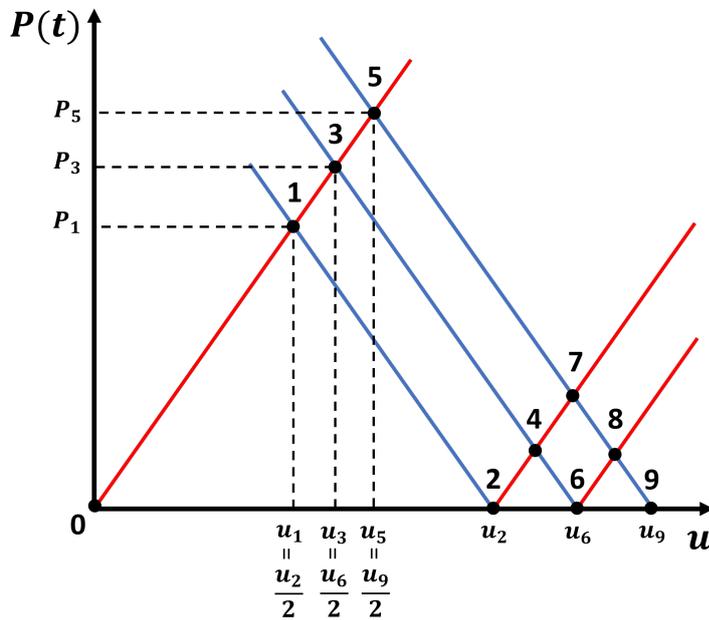
Faisons place désormais aux équations pour appliquer la méthode des caractéristiques en pratique. Pour décrire les caractéristiques positives et négatives, on utilise les invariants de Riemann, R et S respectivement. Ces derniers s'expriment sous la forme :

$$R = u + \sigma \quad (3.31)$$

$$S = u - \sigma \quad (3.32)$$



(a) Diagramme de marche représentant la propagation et réflexion des ondes de compression sur la face arrière. Les ondes de détente réfléchies perturbent la propagation des ondes de compression incidentes.



(b) Diagramme $P-u$ avec la méthode des polaires appliquée ici à des isentropes.

FIGURE 3.26 – Illustration de l'intérêt de la méthode des caractéristiques pour corriger l'approximation $u_p(t) = \frac{u_{sl}(t)}{2}$.

Avec u la vitesse matérielle et σ tel que :

$$\sigma = \int \frac{dP}{\rho_0 C^L} \quad (3.33)$$

Avec ρ_0 la masse volumique initiale, P la pression et C^L la vitesse du son lagrangienne. De cette manière, on est capable d'exprimer la vitesse matérielle $u_{i,j}$ à chaque point d'intersection $x_{i,j}$ entre la $i^{\text{ème}}$ caractéristique positive R_i et la $j^{\text{ème}}$ caractéristique négative S_j :

$$u_{i,j} = \frac{1}{2} (R_i + S_j) \quad (3.34)$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{1}{2} (R_i - S_j) \quad (3.35)$$

Avec les coordonnées $x_{i,j}$ de ces points données par :

$$x_{i,j} = x_{i,j-1} + \frac{1}{2} (C_{i,j}^L + C_{i,j-1}^L) (t_{i,j} - t_{i,j-1}) \text{ sur } R \quad (3.36)$$

$$x_{i,j} = x_{i-1,j} + \frac{1}{2} (C_{i,j}^L + C_{i-1,j}^L) (t_{i,j} - t_{i-1,j}) \text{ sur } S \quad (3.37)$$

Avec $\frac{1}{2} (C_{i,j}^L + C_{i,j-1}^L)$ et $\frac{1}{2} (C_{i,j}^L + C_{i-1,j}^L)$ les vitesses du son lagrangiennes moyennes sur les segments $(x_{i,j}; x_{i,j-1})$ et $(x_{i,j}; x_{i-1,j})$ respectivement. Pour résoudre en tout point ce système d'équation en remontant successivement de la face arrière (ronds noirs) jusqu'à la frontière définie par la 1^{ère} caractéristique négative (ronds rouges) on définit les conditions initiales en face arrière. Étant en contact avec le vide, on a $P = 0$ ce qui implique $\sigma = 0$. Ainsi :

$$R = S = u_{sl} \quad (3.38)$$

De cette manière, pour chaque caractéristique positive i , on est capable de remonter à la vitesse matérielle $u_p(t_i)$ au temps t_i déterminé en extrapolant linéairement la caractéristique de la zone d'ondes simples jusque la face arrière :

$$u_p(t_i) = u_{i,1} = \frac{1}{2} R_i \quad (3.39)$$

Et :

$$t_i = t_{i,1} + \frac{ep - x_{i,1}}{C_{i,1}^L} \quad (3.40)$$

3.3.1.2 Limites de la méthode des caractéristiques et dimensionnement de la campagne expérimentale

Limites

La méthode des caractéristiques est applicable tant qu'on garantit une compression quasi-isentropique de notre échantillon. De fait, la formation d'un choc ou bien un changement de phase, générant tous deux un saut d'entropie, invalideront aussitôt l'analyse des profils de vitesse par cette méthode. De plus, la méthode des caractéristiques permet seulement d'analyser la zone bleue sur la [Figure 3.26a](#), et non la zone se trouvant au dessus avec la réflexion en face avant des caractéristiques négatives.

Dimensionnement

Plusieurs précautions sont à prévoir pour éviter la formation d'un choc. Tout d'abord, en considérant un échantillon infiniment épais, les ondes de compression finiront inévitablement par former un choc, peu importe la forme du profil d'impulsion laser. Par conséquent, l'échantillon doit être suffisamment mince pour que les ondes de compression se rencontrent fictivement après avoir atteint la surface libre de la cible (Figure 3.27a). Cependant, pour un profil d'impulsion laser donné, si l'échantillon est trop mince la 1^{ère} caractéristique négative pourrait atteindre la face irradiée avant la fin du chargement laser (Figure 3.27c). Ainsi, pour valoriser l'ensemble de l'impulsion laser, il faut soit s'assurer que le temps d'impulsion soit inférieur au temps critique t_c , soit, lorsque l'impulsion laser est fixée, augmenter l'épaisseur de l'échantillon pour retarder l'arrivée de la 1^{ère} caractéristique négative en face avant (Figure 3.27b). Pour notre part, nous avons préféré fixer le profil d'impulsion laser. L'épaisseur des cibles doit donc se trouver entre une épaisseur minimale, pour assurer l'arrivée de la première caractéristique négative en face avant après la fin de l'impulsion laser, et une épaisseur maximale pour éviter que les ondes de compression ne forment une onde de choc avant d'atteindre la face arrière de la cible. Enfin, pour retarder la formation du choc dans la cible et ainsi permettre de travailler avec des échantillons plus épais, le chargement laser doit être suffisamment progressif. On préférera par exemple un profil d'impulsion laser avec une forme exponentielle ou en " t^2 " (Figure 3.27d) plutôt qu'un profil linéaire - ou triangulaire (Figure 3.27e).

On comprend bien ici qu'il est tout aussi important d'optimiser le profil d'impulsion laser que de correctement dimensionner l'épaisseur des échantillons. Pour le premier, nous avons repris la forme issue des travaux de thèse de Nourou Amadou *et al.* [95] optimisée pour du fer en utilisant comme équation d'état la table SESAME 2140. Le manque de données sur nos compositions de verres métalliques lors de la préparation de cette campagne expérimentale ne nous permettait pas de construire une équation d'état pour reproduire la procédure d'optimisation du profil d'impulsion laser suivie par Nourou. De plus, on justifie également ce choix d'utiliser une rampe de compression quasi-isentropique optimisée pour du fer par la proximité des polaires de choc de ce dernier avec nos compositions de verres métalliques. Seule la durée d'impulsion laser a été augmentée en passant de 5 ns à 15 ns pour nous autoriser à travailler sur des échantillons plus épais. La durée d'impulsion de 5 ns pour le fer est en effet optimale pour une épaisseur de cible de 10 μm ce qui est actuellement impossible à atteindre pour nos échantillons avec la méthode de polissage décrite dans 2.3.1. Enfin, plus la hauteur de marche sera importante, plus le calcul de la vitesse du son Lagrangienne sera précis.

3.3.2 Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats présentés ici sont le fruit de seulement deux jours d'essais de la campagne 20NSF3, ce qui représente un total de sept tirs dédiés aux compressions quasi-isentropiques. Parmi ces sept tirs, seuls trois sont exploitables pour cette partie sur l'obtention d'une isentrope.

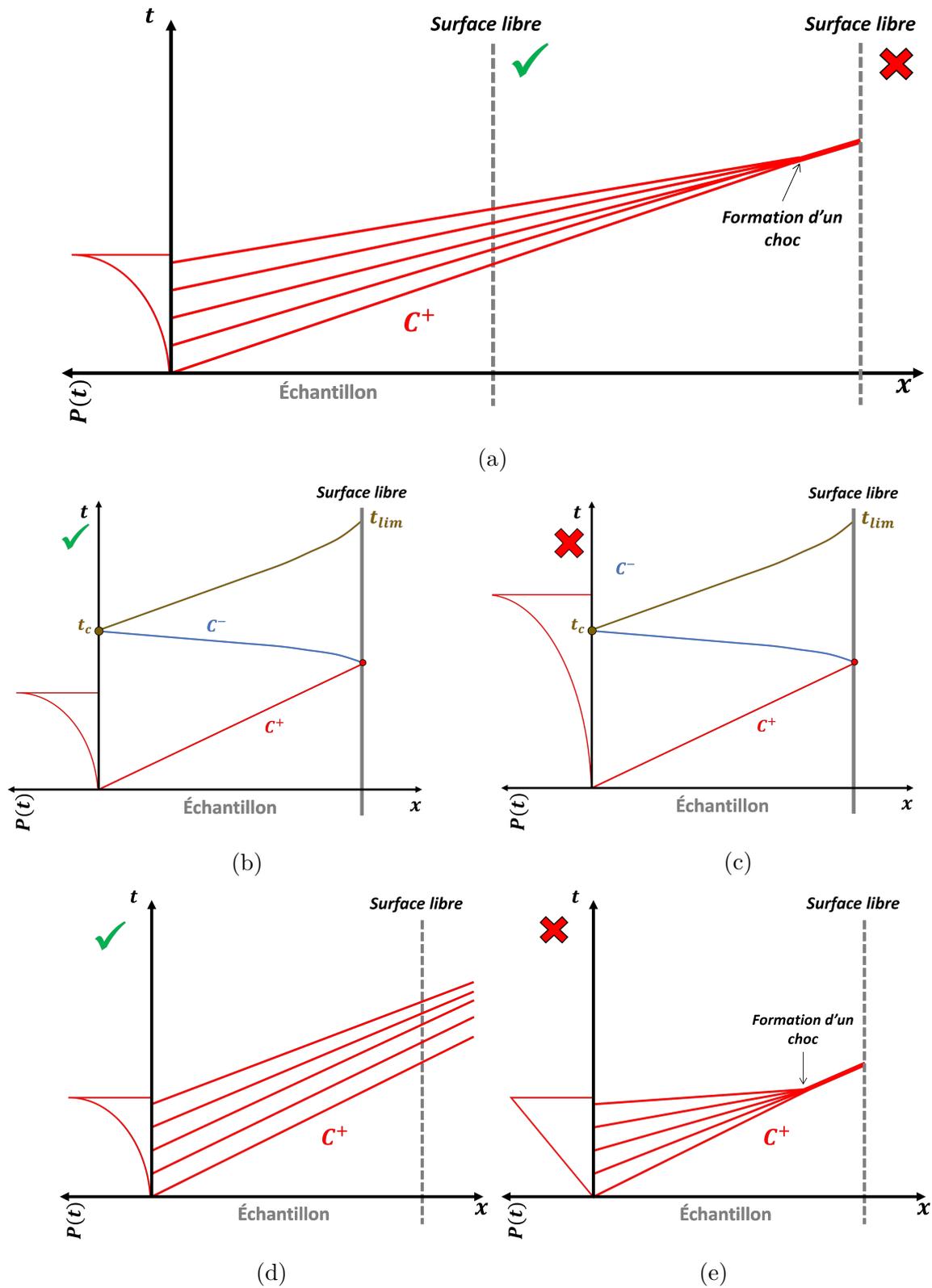
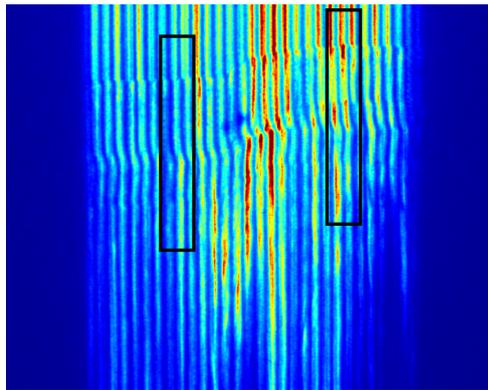
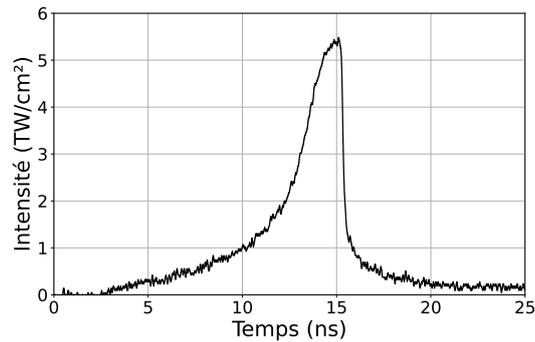


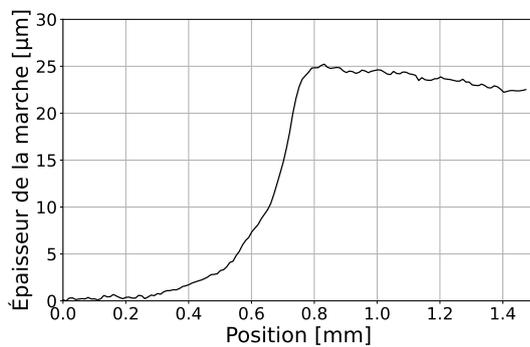
FIGURE 3.27 – Principales conditions à respecter pour appliquer la méthode des caractéristiques auxquelles il faut rajouter l'absence de changement de phase.



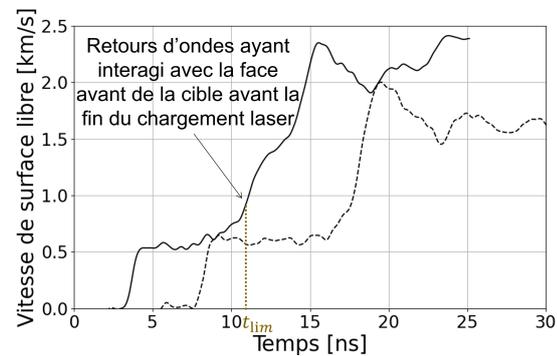
(a) VISAR 1ω



(b) Profil d'impulsion laser en rampe.



(c) Profil de la marche mesurée au profilomètre optique confocal.



(d) Profils de vitesse de surface libre extraits des deux marches.

FIGURE 3.28 – Tir 57 de la campagne LULI2000 20NSF3 avec une énergie de 500 J, une durée d'impulsion totale de 15 ns et un diamètre de tâche focale de 1,7 mm.

3.3.2.1 Cas pratique d'un échantillon à marche

Commençons cette partie par une étude de cas avec le tir 57 sur du $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, avec comme caractéristiques laser une énergie de 498 J, une durée d'impulsion totale de 15 ns et un diamètre de tâche focale de 1,7 mm. On rassemble sur la [Figure 3.28](#) l'image de la streak du bras à 1ω du VISAR ligne ([3.28a](#)), le profil d'impulsion laser en rampe ([3.28b](#)), le profil d'épaisseur de la marche mesuré par le profilomètre optique confocal ([3.28c](#)) et les profils de vitesse de surface libre correspondants ([3.28d](#)). On remarque sur ces derniers que la mise en vitesse de la face arrière se fait en deux temps séparés par une vitesse plateau autour de 550 m/s. La raison de ce plateau fera en partie l'objet de l'étude menée dans le [chapitre 4](#). L'épaisseur totale de la cible était d'environ 40 μm , et la hauteur de marche d'environ 20 μm . Bien qu'on ait mesuré l'épaisseur de la marche haute avec un comparateur et la profondeur de la marche avec un profilomètre, tous deux relativement précis, il est très difficile d'extraire le profil d'épaisseur correspondant parfaitement à la zone sondée par le VISAR ligne en face arrière. La profondeur de marche et l'épaisseur totale de l'échantillon n'étant pas régulières ([sous-section 2.3.3](#)) nous ne connaissons donc pas précisément les épaisseurs correspondant aux profils de vitesses de la [Figure 3.28d](#). Pour les déterminer, on suppose que les premières ondes de compressions mettant en mouvement la surface libre se propagent à la vitesse C_L . De cette manière on obtient les

épaisseurs $x_1 = 38,9 \mu\text{m}$ et $x_2 = 17,3 \mu\text{m}$ soit une hauteur de marche $\Delta x = 21,6 \mu\text{m}$.

On observe une différence majeure entre les deux profils de vitesse (Figure 3.28d) pour des vitesses comprises entre $0,83 \text{ km/s}$ et $1,50 \text{ km/s}$ correspondant à des temps compris entre $10,8 \text{ ns}$ et $13,7 \text{ ns}$ pour le profil de vitesse de la marche la plus fine (ligne continue). Cette bosse, qui n'apparaît pas sur le second profil de vitesse, est le résultat du retour des ondes ayant interagi avec la face avant de la cible, avant la fin du chargement laser. On se retrouve donc dans le cas de la Figure 3.27c avec une cible trop mince ou, en tout cas, avec une épaisseur qui n'est pas adaptée à la durée du chargement laser. La méthode des caractéristiques n'est donc plus valide à partir du temps $t_{lim} = 10,8 \text{ ns}$, pour le premier profil de vitesse, car si t_{lim} est inférieur à la durée du chargement, le temps critique t_c l'est également *a fortiori*.

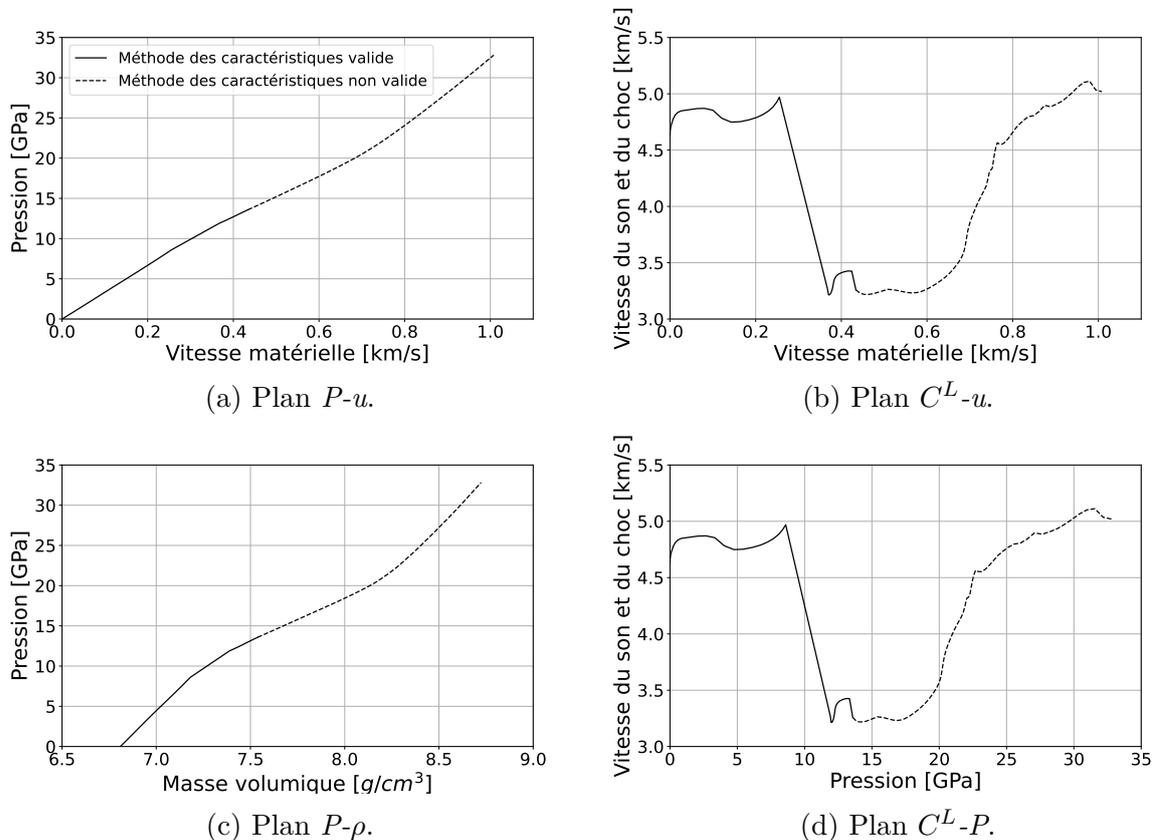


FIGURE 3.29 – Isentrope projetée suivant différents plans.

Les profils de vitesse de surface libre sont ensuite injectés en entrée d'un code Matlab pour les analyser en appliquant la méthode des caractéristiques après un lissage et une légère adaptation de ces derniers pour le code (notamment au niveau du plateau observé sur les deux profils de vitesse qui donneraient des résultats aberrants s'ils étaient laissés tels quels). Bien que la méthode des caractéristiques ne soit pas valide sur toute la plage de vitesses matérielles atteintes, l'intégralité des profils de vitesses a été analysée toute en distinguant sur la Figure 3.29 le domaine valide du domaine non valide. À partir de l'isentrope $P(\rho)$ et connaissant l'évolution de la vitesse matérielle et de la vitesse du son,

on peut tracer l'isentrope projetée sur les plans $P-u$ (3.29a), C^L-u (3.29b), $P-\rho$ (3.29c) et C^L-P (3.29d). Ainsi, l'isentrope est valide pour des vitesses matérielles inférieures à 0,440 km/s correspondant à des pressions inférieures à 13,6 GPa et des masses volumiques inférieures à 7,55 g/cm³.

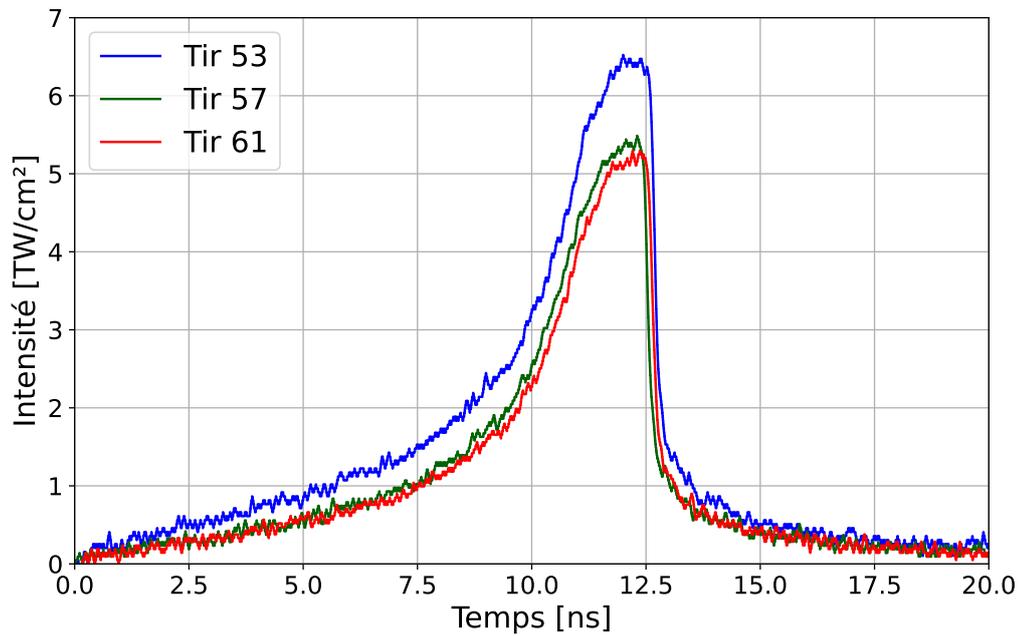
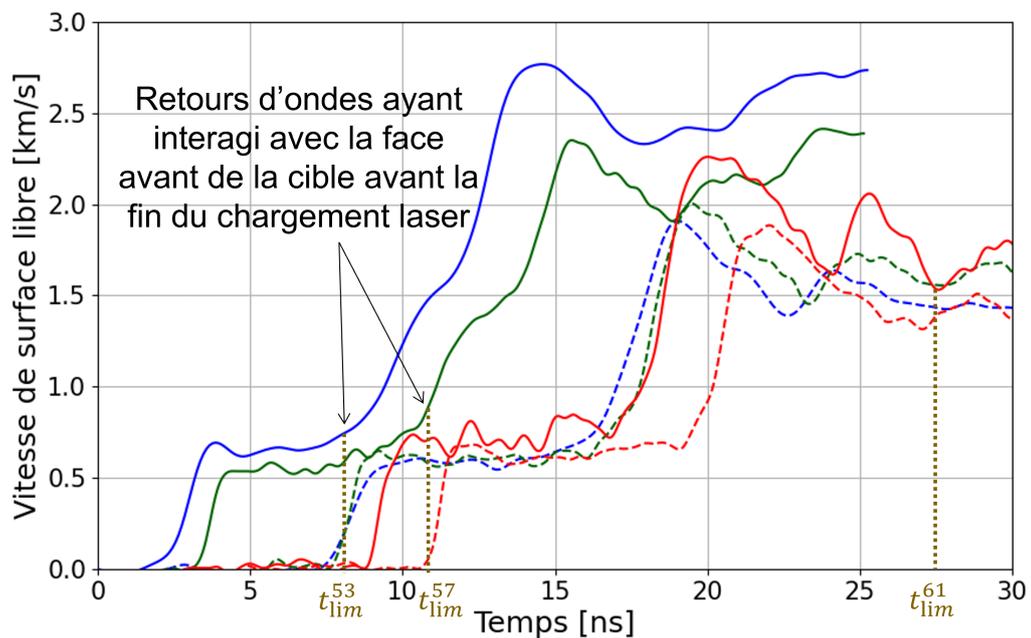
3.3.2.2 Comparaison entre les isentropes et l'Hugoniot

On applique la même procédure aux tirs 53 et 61 de la même campagne sur la même composition de verre métallique Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀. Toujours avec un temps d'impulsion de 15 ns et un diamètre de tâche focal de 1,7 mm. Seule l'énergie du tir, l'épaisseur de l'échantillon et la hauteur de marche varient de 656 J, $x_1 = 38,9 \mu\text{m}$ et $\Delta x = 26 \mu\text{m}$ pour le premier à 475 J, $x_1 = 53,3 \mu\text{m}$ et $\Delta x = 9,5 \mu\text{m}$ pour le second. De plus, les profils temporels de l'impulsion laser sont très stables d'un tir à l'autre comme en témoigne la Figure 3.30a.

Les profils de vitesse de surface libre de ces trois tirs sont tracés sur la Figure 3.30b avec, pour chaque tir, le temps t_{lim} correspondant au domaine de validité de la méthode des caractéristiques pour la marche la plus fine. Comme pour le tir 57, le profil de vitesse en ligne continue du tir 53 présente une bosse due au retour des ondes ayant interagi avec la face avant de la cible avant la fin du chargement laser. Par conséquent, la méthode des caractéristiques n'est applicable que sur un domaine restreint également pour ce tir. Les épaisseurs de la cible du tir 61 étant bien plus importantes, il n'y a aucune contre-indication à l'application de la méthode des caractéristiques sur toute la gamme de vitesses matérielles atteintes. Le temps t_{lim}^{61} arrive en effet bien après les événements qui nous intéressent ici.

Sur la Figure 3.31, on rassemble les trois isentropes obtenues ainsi que les données d'Hugoniot sur le Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ également projetées sur les quatre plans $P-u$ (3.31a), $C^L/D-u$ (3.31b), $P-\rho$ (3.31c) et $C^L/D-P$ (3.31d). L'isentrope du tir 53 est, quant à elle, valide pour des vitesses matérielles inférieures à 0,370 km/s correspondant à des pressions inférieures à 11,3 GPa et des masses volumiques inférieures à 7,45 g/cm³. Bien que les isentropes montrent une certaine dispersion invitant à prendre du recul sur ces résultats, une tendance semble tout de même se dégager sur chaque plan. Dans un premier temps, la vitesse du son est stable autour de 4,8 km/s⁶ pour des vitesses matérielles inférieures à 250 m/s correspondant à une pression de 8 GPa. Ensuite, la vitesse du son chute fortement autour de 3,2 km/s, marquant le passage à la deuxième partie du profil de vitesse, stagne, puis semble augmenter progressivement à partir d'environ 17 GPa. Comparons maintenant directement les données d'Hugoniots avec les isentropes que l'on pourrait finalement découper en deux parties. Dans la première partie, recalée pour que la vitesse des premières ondes soient de 4,8 km/s, les données d'Hugoniot sont en relativement bon accord avec les isentropes étant données les incertitudes. Dans la deuxième partie en revanche, isentropes et Hugoniot divergent légèrement et l'Hugoniot se trouve systématiquement au dessus.

6. On rappelle que cette vitesse a été fixée pour calculer les épaisseurs.

(a) Profils d'impulsion laser en " t^2 ".

(b) Profils de vitesse de surface libre des trois échantillons à marche.

FIGURE 3.30 – Tirs 53, 57 et 61 de la campagne 20NSF3 avec un temps d'impulsion de 15 ns, un diamètre de tâche focale de 1,7 mm et des énergies respectives de 656 J, 498 J et 475 J.

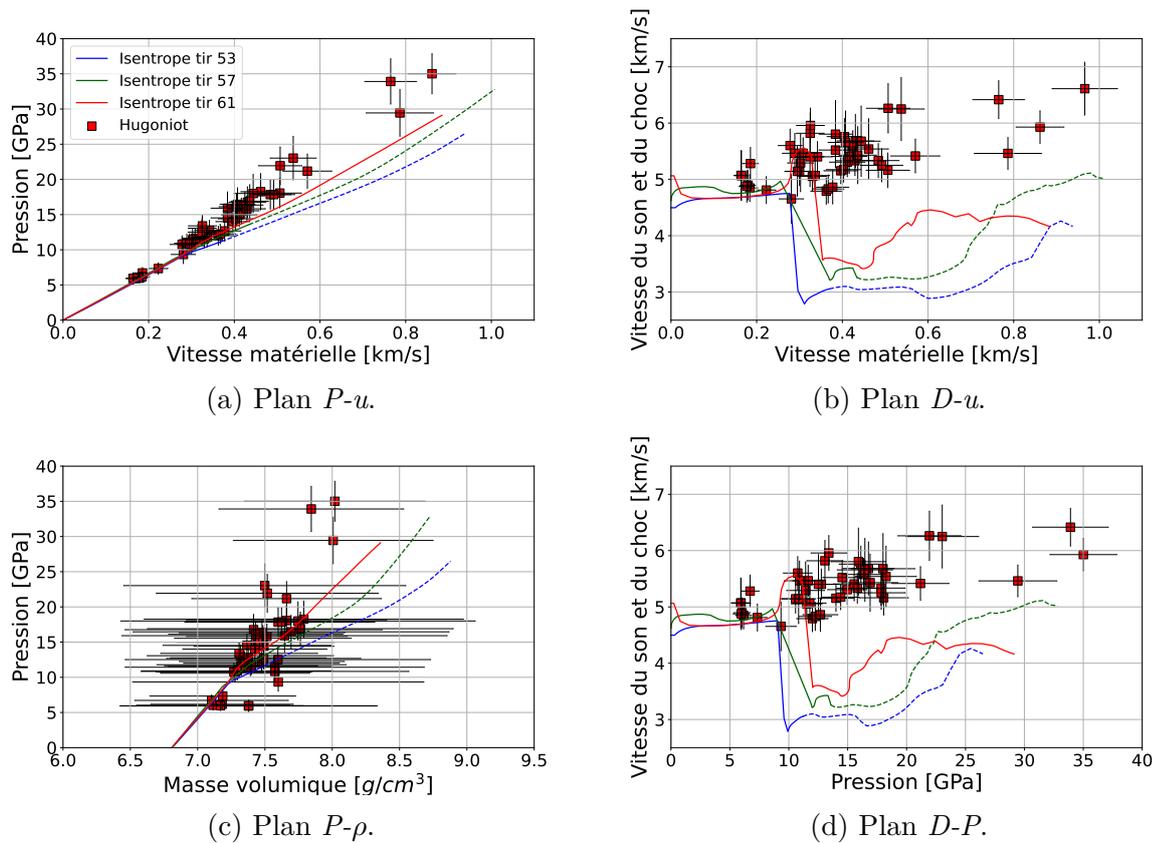


FIGURE 3.31 – Comparaison entre les isentropes et l’Hugoniot projetées suivant différents plans.

3.3.2.3 Discussion / Analyse

Les discussions de la partie précédente sont volontairement très courtes et uniquement descriptives sur les observations de la Figure 3.31. Nous allons voir ici qu’il est en effet compliqué de pousser davantage l’analyse de ces résultats pour diverses raisons. Les deux premières raisons, déjà évoquées, sont le manque de répétabilité entre les différentes isentropes, et les difficultés pour mesurer exactement les épaisseurs des échantillons et les profondeurs de marche de la zone sondée par le VISAR ligne. La troisième raison est un mauvais dimensionnement des échantillons lors de la préparation de la campagne expérimentale. Les cibles ont en effet été reprises pour être amincies et ainsi s’assurer que les ondes de compression ne formeraient pas de choc. Cependant, nous n’avons pas réalisé sur le moment que la durée du chargement laser était certainement trop importante pour l’épaisseur de certaines cibles (toutes les cibles n’avaient pas la même épaisseur), ce qui se traduit par l’arrivée de la 1^{ère} caractéristique négative au niveau de la face irradiée avant la fin du dépôt laser (Figure 3.27c) pour les tirs 53 et 57. En pratique, il est relativement compliqué de faire correspondre l’épaisseur de cible avec la durée du chargement laser sans équation d’état de notre matériau et, *a fortiori*, sans modèle de simulation numérique. De plus, avec un chargement laser progressif comme ceux de la Figure 3.30a, on ne sait pas vraiment quand se forme et se propage la première onde de compression dans la cible. Enfin, la présence du plateau sur les profils de vitesse en face arrière pourrait remettre

en cause toute cette étude car il pourrait être le signe d'un changement de phase qui invaliderait l'application de la méthode des caractéristiques. La question d'un changement structurel dans nos verres métalliques est au cœur du [chapitre 4](#).

3.4 Synthèse et perspectives

Prenons le temps de résumer ce premier chapitre de résultats relativement denses. On reprend les trois sections de ce chapitre en rappelant les perspectives évoquées lors de l'analyse et de l'interprétation des résultats exposés.

3.4.1 Hugoniot

Pour des pressions inférieures à 70 GPa, les courbes d'Hugoniot de nos verres métalliques sont en accord avec les résultats de la littérature sur des verres métalliques base zirconium sollicités par impacts de plaques. Pour des pressions supérieures à 70 GPa, en revanche, nous avançons une hypothèse de changement d'état - de solide à liquide - qui remettrait en cause la méthode de post-traitement si elle est avérée. Une campagne expérimentale dédiée pour obtenir de nouveaux points à hautes pressions avec, en plus du VISAR ligne pour la mesure de la vitesse en face arrière, d'autres diagnostics comme la visualisation transverse ou encore la mise en place de cube de gel en face arrière devrait permettre d'apporter une réponse franche. La visualisation transverse servirait à observer l'envol des éjectas en face arrière et, par conséquent, à contrôler leur état. Les gouttelettes liquides étant facilement repérables par leur forme sphérique. La collecte des éjectas dans des cubes de gel confirmerait ces observations. Il faut cependant mettre en place un protocole expérimental pour ne collecter que les éjectas qui nous intéressent. C'est à dire ceux issus de la face arrière et non la cible en entier pulvérisée en plusieurs morceaux après le tir laser. Sans cela, nous ne pourrions attester de l'origine des gouttelettes collectées. Si elles proviennent effectivement de la face arrière ou bien de la face avant irradiée par le laser comme déjà relevé par Émilien Lescoute concernant des tirs sur de l'or pendant ses travaux de thèse [85].

3.4.2 Limite à rupture et vitesse de déformation

Grâce au choc laser, nous avons montré l'évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation jusqu'à $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ là où la littérature ne dépasse pas $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. On atteint ainsi le domaine ciblé de l'étude avec des vitesses de déformation équivalentes à celles générées lors d'impacts hypervéloces de débris spatiaux. Pour aller plus loin, on pourrait réduire le temps d'impulsion, tout en diminuant l'épaisseur de nos échantillons pour éviter l'amortissement hydrodynamique, et ainsi atteindre des vitesses de déformation sensiblement plus élevées que celles atteintes dans ces travaux de thèse, et valider ou invalider l'hypothèse avancée sur la limite intrinsèque du matériau identifiable par un plateau de la limite à rupture.

3.4.3 Isentrope

Les quelques tirs en compression quasi-isentropique réalisés pour ces travaux de thèse ont permis d'identifier le protocole pour réaliser ces expériences dans les meilleures conditions. Les résultats préliminaires mettent en avant l'apparition d'une transition autour de 10 GPa qui sera l'objet du chapitre suivant. Une future campagne expérimentale de choc laser couplée à la spectroscopie EXAFS à l'ESRF devrait également permettre d'étudier les changements structuraux qui opèrent sous choc dans le voisinage des atomes de cuivre.

Diffraction par rayons X sous choc laser : Mise en évidence d'une cristallisation

No one has yet observed the microstructural change occurring within the MGs during shock compression and explanations of the kinks observed in the U_p - U_s Hugoniot curves continue to be a matter of debate.

Wen *et al.*, 2018

Sommaire

4.1	Signes d'un changement structurel ou d'une cristallisation	112
4.1.1	Sous compression quasi-isentropique	112
4.1.2	Sous choc	114
4.1.3	Que dit la littérature à ce sujet ?	115
4.2	Campagne expérimentale de DRX sous choc laser	119
4.2.1	Présentation du dispositif expérimental	119
4.2.2	Méthode d'analyse des résultats	121
4.2.3	Préparation de la campagne expérimentale de mars 2023 . . .	126
4.2.3.1	Dimensionnement des cibles	126
4.2.3.2	Mesure DRX en statique d'une cible cristallisée avec un diffractomètre "classique"	128
4.2.3.3	Choix du backlighter	130
4.2.3.4	Alignement de la boîte de diffraction	131
4.2.3.5	Mesures DRX dans la boîte de diffraction d'une cible cristallisée	131
4.2.4	Résultats expérimentaux et perspectives	132
4.2.5	Méthodes pour estimer la pression	138
4.2.6	Conclusion et perspectives	140

Les résultats expérimentaux du [chapitre 3](#) ont permis de compléter les données d'Hugoniot de nos compositions de verres métalliques, et mis en évidence une nette augmentation de leur limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation. De nombreuses perspectives ont été ouvertes, et des campagnes expérimentales sont encore indispensables pour

approfondir les études déjà bien avancées, avec des données sous choc à des pressions et vitesses de déformation supérieures à 100 GPa et $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ou pour étudier les causes de certains comportements étonnants observés, comme l'allure des profils de vitesse de surface libre lors des expériences de compressions quasi-isentropiques. C'est dans cette dynamique que s'inscrit ce nouveau chapitre expérimental et que je vous emmène sur la piste d'un changement structural - voire même d'une cristallisation - dans nos verres métalliques lors d'expériences en choc laser. Ce chapitre, centré sur les mesures de DRX sous choc, commence par reposer le contexte de l'étude pour comprendre ce qui nous a amené à vouloir réaliser des expériences de DRX sous choc sur nos échantillons. On passera ensuite à la présentation, puis à la préparation d'une telle campagne expérimentale, avant de terminer sur quelques résultats expérimentaux marquants amenant, ici encore, à de nouvelles perspectives. Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a également fait l'objet du stage de fin d'études de Marie-Hélène Carron sous l'encadrement d'Alessandra Benuzzi-Mounaix et d'Adrien Denoëud.

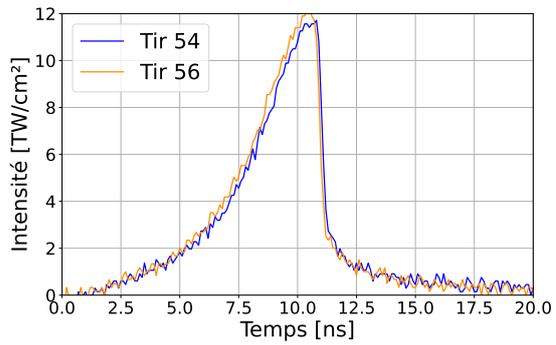
4.1 Signes d'un changement structural ou d'une cristallisation

Dans cette partie, on reprend certains résultats du chapitre précédent et on montre comment ces derniers nous ont amené à rédiger un proposal pour réaliser une campagne expérimentale de DRX sous choc sur l'installation LULI2000 l'année suivante. On commence par les résultats obtenus sous compression quasi-isentropique, puis on enchaîne avec les résultats sous choc.

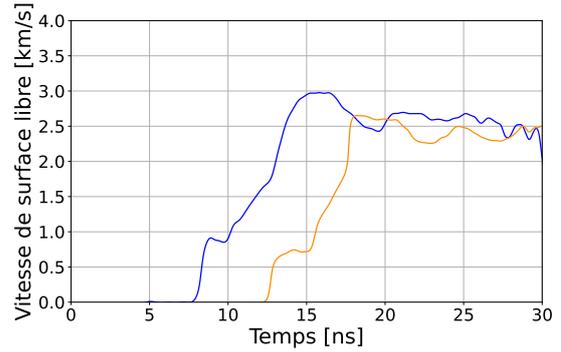
4.1.1 Sous compression quasi-isentropique

L'étude du comportement des verres métalliques sous chargement quasi-isentropique avait commencé dès la campagne 17NSF1 pendant les travaux de thèse de Benjamin Jodar [7] et continué pendant la campagne 19NSF6, toujours au LULI2000. En rassemblant l'ensemble des données expérimentales de ces trois campagnes (17NSF1, 19NSF6, 20NSF3), sur une même composition ($\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$), et notamment en comparant les profils de vitesse de surface libre, nous avons remarqué qu'en fonction des conditions de chargement de la cible, dictées par la forme du profil laser, la durée et la vitesse d'apparition du plateau séparant les deux parties du profil de vitesse différent (voir [Figure 4.1](#)). On identifie trois niveaux d'apparition du plateau : autour de 0,8 km/s pour 17NSF1, autour de 1,7 km/s pour 19NSF6 et autour de 0,6 km/s pour 20NSF3. Quant à la durée du plateau, elle peut être relativement courte, et durer seulement 1 ns à 2 ns pour 17NSF1, ou être bien plus longue, et durer entre 5 ns et 7 ns pour les deux campagnes qui ont suivi. On note également que le profil triangulaire de la campagne 19NSF6 a très certainement conduit à la formation d'un choc dans la cible, identifiable par le front de montée très raide de la première partie du profil de vitesse. Le chargement laser était en effet plus progressif lors de la campagne 17NSF1, et encore plus lors de la campagne 20NSF3, se rapprochant de la forme optimisée pour du fer utilisée dans les travaux de Nourou Amadou [95].

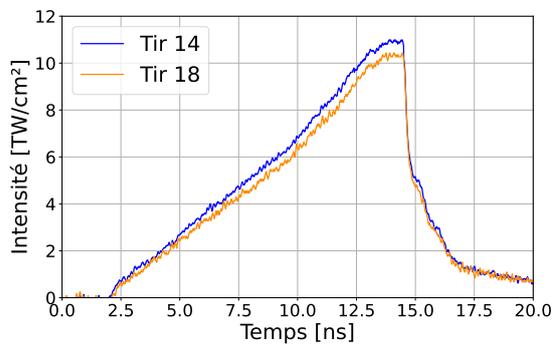
En temps normal, lorsque l'on travaille avec des métaux polycristallins, un tel plateau



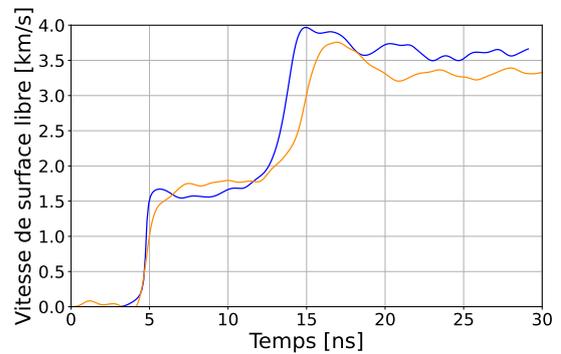
(a) Chargements laser.
Campagne 17NSF1.



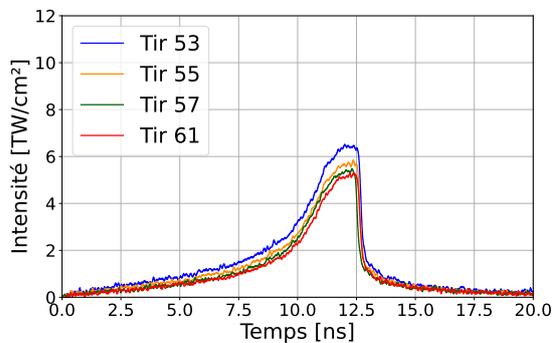
(b) Profils de vitesse en face arrière.
Campagne 17NSF1.



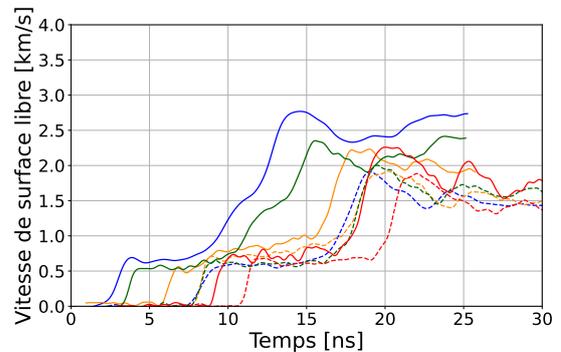
(c) Chargements laser.
Campagne 19NSF6.



(d) Profils de vitesse en face arrière.
Campagne 19NSF6.



(e) Chargements laser.
Campagne 20NSF3.



(f) Profils de vitesse en face arrière.
Campagne 20NSF3.

FIGURE 4.1 – Évolution des profils de vitesse en face arrière avec des chargements en rampes. Tous ces tirs ont été effectués sur du $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. Pour chaque campagne expérimentale, un chargement laser différent amène à des profils de vitesse en face arrière différents.

sur le profil de vitesse en face arrière témoigne d'un changement de phase de la cible lors du chargement. C'est par exemple le cas pour le fer dont le plateau indique le changement de la phase α vers la phase ε [96]. Cependant, pour nos verres métalliques, amorphes par définition, nous ne savons pas vraiment à quel mécanisme attribuer ce plateau. Il pourrait

tout à fait s'agir d'un début de cristallisation, ou d'un changement de phase amorphe à une autre phase amorphe. Le parallèle avec le fer ne s'arrête pas là. Comme présenté sur la [Figure 4.2](#), lors d'expériences de compression quasi-isentropique par laser, Nourou *et al.* [96] ont montré que le profil de vitesse évolue avec l'intensité du tir laser, notamment la durée du plateau et la vitesse matérielle correspondante. En effet le plateau apparaît à des vitesses matérielles d'autant plus élevées et est d'autant plus court, que l'intensité du tir laser est importante. Lors de ces expériences, la forme du profil d'impulsion laser reste inchangée d'un tir à l'autre, seule l'énergie laser varie. Ce phénomène illustre finalement la cinétique du changement de phase $\alpha - \varepsilon$ du fer qui dépend de la vitesse de déformation et donc de l'intensité laser.

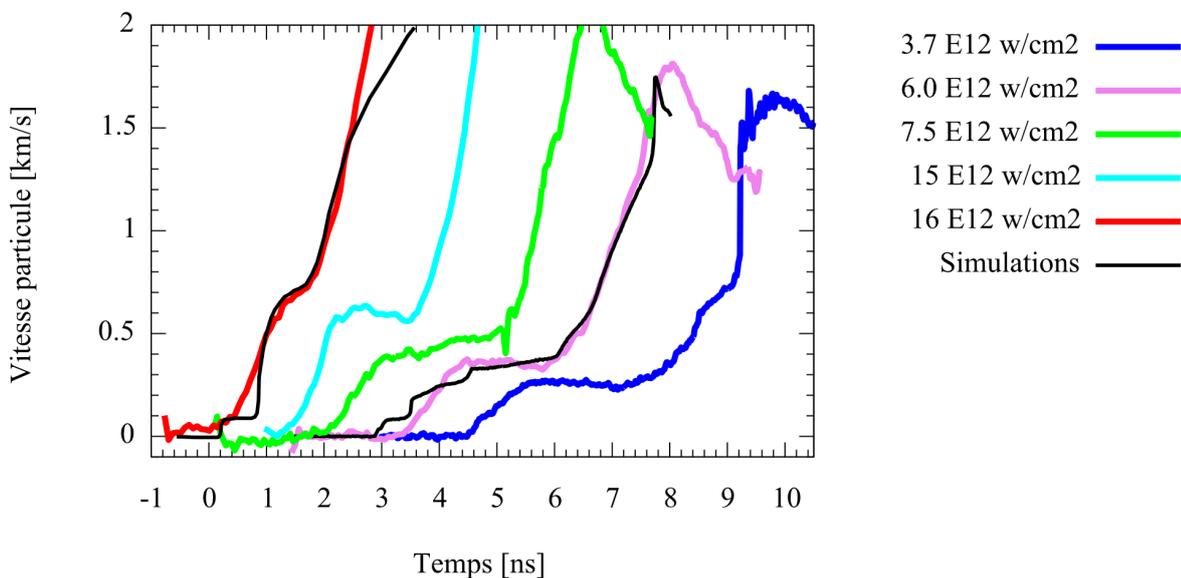


FIGURE 4.2 – Profils de vitesse obtenus sur des échantillons de fer soumis à des chocs laser d'intensité croissante. Les courbes sont temporellement décalées pour plus de clarté. Figure tirée des travaux de thèse de Nourou Amadou [95].

En ce qui nous concerne, les trois campagnes expérimentales 17NSF1, 19NSF6 et 20NSF3 ont toutes des profils d'impulsion laser différents, et n'avaient pas pour objectif initial de retrouver ce type de comportement. Nous devons donc rester prudent sur l'analogie entre les observations avérées sur le fer et celles faites sur nos échantillons de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. Toutefois, il faut reconnaître que la comparaison est fondée, et que cela mérite de mener une enquête plus approfondie sur l'origine de ce phénomène pour nos verres métalliques.

4.1.2 Sous choc

Concernant les expériences sous choc laser, les observations sont moindres mais vont tout de même dans le sens de celles faites précédemment. Continuons de comparer nos résultats expérimentaux avec le fer, et penchons nous désormais sur les polaires de choc de la [Figure 4.3](#). Pour la polaire de nos verres métalliques, les points à plus haute pression

n'ont pas été considérés aux vues des incertitudes qui persistent sur ces points à l'heure actuelle (cf 3.1.2.3). Le fer n'étant pas le matériau d'intérêt ici, nous optons pour un modèle purement hydrodynamique. Pour des pressions inférieures à 40 GPa, la polaire du fer et des verres métalliques ZrCuAl se superposent parfaitement. À $P = 40$ GPa, en revanche, la polaire de choc construite à partir de nos données expérimentales présente une discontinuité et se distance de la polaire du fer. Généralement, une telle discontinuité de la polaire de choc est, soit le signe d'un comportement élasto-plastique, soit le signe d'un changement de phase ou encore un signe de densification de notre matériau. Nous écartons d'office la première hypothèse aux vues des pressions considérées ici, bien supérieures aux limites élastiques d'Hugoniot (σ_{HEL}) des verres métalliques base zirconium déterminées dans la littérature (≈ 7 GPa).

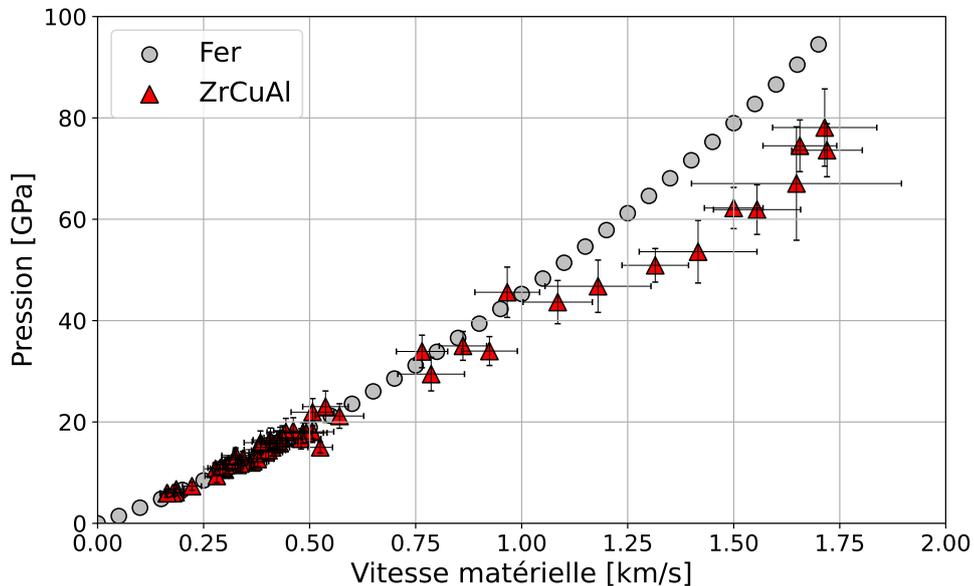


FIGURE 4.3 – Comparaison entre la polaire de choc du fer (modélisation purement hydrodynamique) avec la polaire construite à partir des données expérimentales sur le $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ et $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$.

4.1.3 Que dit la littérature à ce sujet ?

Faisons un bref état de l'art sur les changements structuraux, voire cristallisation, des verres métalliques base zirconium observés lors de précédentes recherches.

Tout d'abord, les travaux de Martin *et al.* sur du $Zr_{57}Nb_5Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}$ [56], et de Mashimo *et al.* sur du $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ [57], font tous deux état d'un régime R_3 correspondant, selon eux, à une transition de phase. Ce régime concerne les données d'Hugoniot pour des pressions allant de 26 GPa à environ 65 GPa pour les premiers, et pour des pressions supérieures à 14 GPa pour les seconds. En ce qui nous concerne, on rappelle que le régime R_3 correspond aux pressions comprises entre 20 GPa et 65 GPa environ, et que la

discontinuité de la polaire de choc semble se situer autour de 40 GPa. Toutes ces observations vont donc pour l'instant dans le même sens.

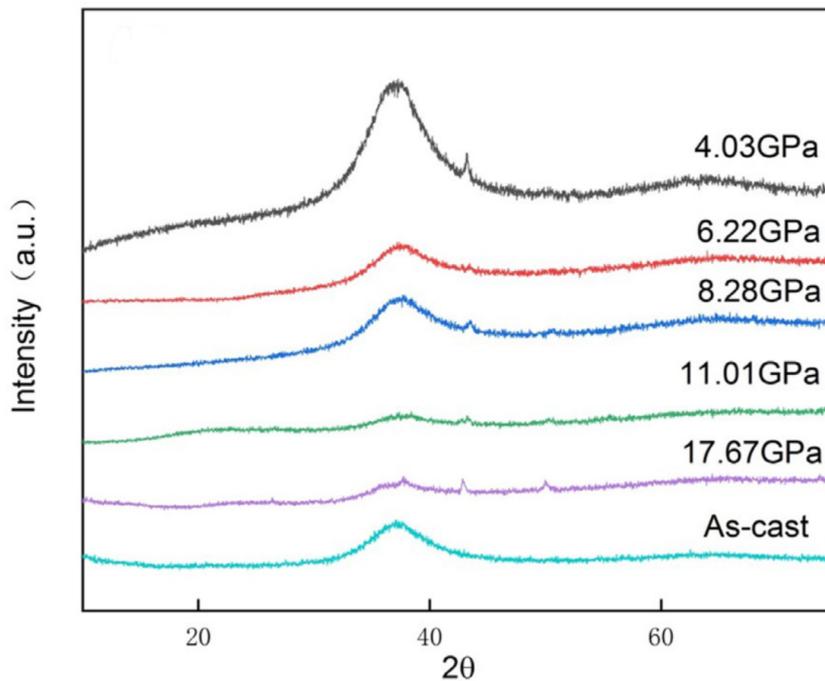


FIGURE 4.4 – Mesures DRX *post mortem* sur des échantillons $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{9,8}\text{Al}_{3,6}\text{Nb}_{3,4}\text{Y}_{0,2}$ après des expériences d'impact de plaques induisant plusieurs niveaux de pressions. Ces mesures sont comparées à une mesure de référence sur un échantillon "as-cast" et montrent des pics de cristallisation qui accentuent à mesure que la pression augmente. Figure tirée de [60].

Ensuite, des mesures et observations *post mortem* sur des échantillons de verres métalliques soumis à un choc par impact de plaques ont révélé des signes de cristallisation. C'est en effet ce que rapportent Smirnov *et al.* sur du ZrCuAlNi [59], qui ont observé de la cristallisation proche de la face arrière à l'aide de lumière polarisée. Il est important de noter que les pressions atteintes sont relativement faibles et ne dépassent pas 12 GPa. Pour étudier l'influence de la pression sur la cristallisation des verres métalliques base zirconium, Li *et al.*, sur du $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{9,8}\text{Al}_{3,6}\text{Nb}_{3,4}\text{Y}_{0,2}$ [60], ont effectué des mesures DRX sur des cibles récupérées après des impacts de différentes intensités induisant différents niveaux de pressions dans la cible. La Figure 4.4, tirée de [60] compare les mesures DRX *post mortem* pour des pressions comprises entre 4 GPa et 18 GPa, avec une mesure de référence d'un échantillon "as-cast". On observe distinctement l'apparition d'un pic autour de $2\theta = 42^\circ$ dès 4 GPa. Un deuxième pic, autour de $2\theta = 49^\circ$, semble apparaître à mesure que la pression du tir augmente. Ici aussi, ces pics, signe d'une cristallisation permanente des échantillons après le passage du chargement, apparaissent pour des niveaux de pression relativement bas. Ces mesures DRX ont été réalisées avec un diffractomètre D8 Advance SB001 utilisant une source $\text{Cu K}\alpha$ et un pas de $6^\circ/\text{min}$. Ces résultats sont d'autant plus marquants que jusqu'ici, seuls Togo *et al.* [97] avaient réalisé des mesures DRX en *post*

mortem sur des verres métalliques base zirconium ($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ¹), pour des pressions comprises entre 7 GPa et 40 GPa. Contrairement à l'étude précédente, les mesures DRX de la Figure 4.5 tirée de [97], ne montrent aucun signe de cristallisation. Cependant, aucune précision n'est apportée sur le réglage du diffractomètre pour ces mesures DRX. Il est tout a fait possible que la résolution spatiale de la sonde ne permette pas de détecter d'éventuels cristaux formés s'il s'agit de nano-cristallisation par exemple. Enfin, bien qu'il ne s'agisse pas d'une étude réalisée en régime dynamique, les travaux de Yang *et al.* [34] sur du $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, ont mis en évidence la cristallisation de cette composition sous compression quasi-statique par des mesures DRX *in-situ* au synchrotron HASYLAB.

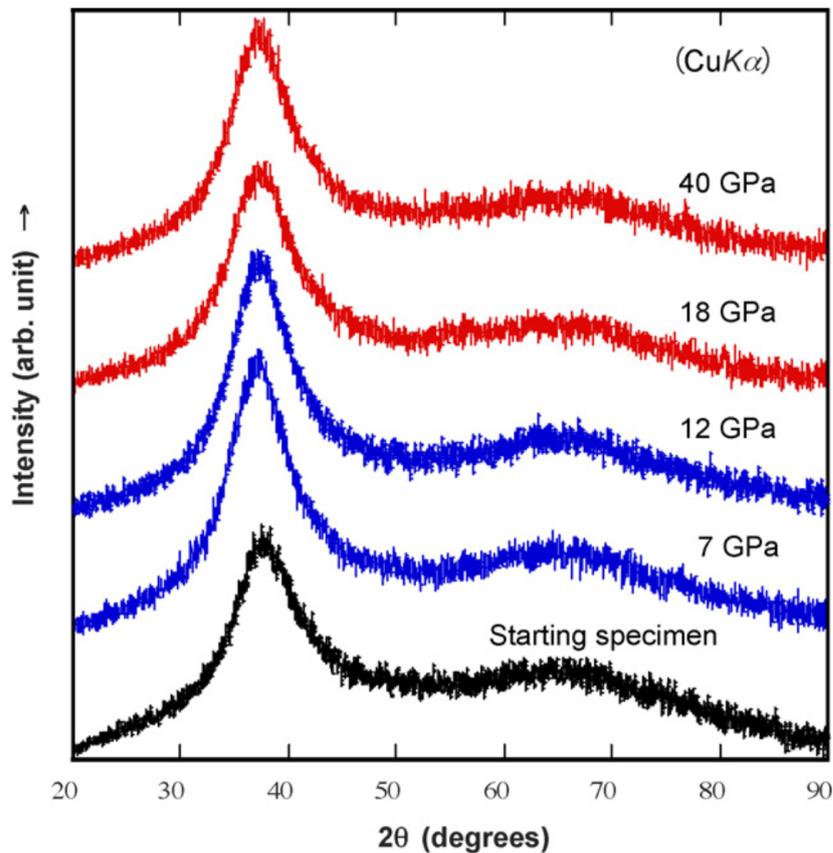


FIGURE 4.5 – Mesures DRX *post mortem* sur des échantillons $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ après des expériences d'impact de plaques induisant plusieurs niveaux de pressions. Ces mesures sont comparées à une mesure de référence sur un échantillon "as-cast" et ne montrent aucun signe de cristallisation. Figure tirée de [97].

On synthétise l'ensemble de ces observations dans le Tableau 4.1 en précisant l'année de publication de l'étude, la composition du verre métallique, et la gamme de pressions atteintes lors de l'étude.

Terminons cette section par l'épigraphe tirée de Wen *et al.* [21] (2018) qui résume

1. Les résultats expérimentaux analysés dans cette étude sont les mêmes que dans celle de Mashimo *et al* [57], ce qui explique la composition identique.

TABLEAU 4.1 – Synthèse des observations de la littérature concernant un changement de phase ou de la cristallisation dans les verres métalliques base zirconium.

Année	Auteurs	Composition	Gamme de pressions	Observations
2006	Yang <i>et al.</i> [34]	Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	$0, 5 \leq P \leq 6,5$ GPa (quasi-statique)	Cristallisation
2006	Mashimo <i>et al.</i> [57]	Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	$P \geq 14$ GPa	Transition de phase
2007	Martin <i>et al.</i> [56]	Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15,4} Ni _{12,6} Al ₁₀	$26 \leq P \leq 65$ GPa	Transition de phase
2007	Togo <i>et al.</i> [97]	Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	$7 \leq P \leq 40$ GPa	-
2012	Smirnov <i>et al.</i> [59]	ZrCuAlNi	$P \leq 12$ GPa	Cristallisation
2021	Li <i>et al.</i> [60]	Zr ₇₀ Cu ₁₃ Ni _{9,8} Al _{3,6} Nb _{3,4} Y _{0,2}	$4 \leq P \leq 18$ GPa	Cristallisation

parfaitement la problématique actuelle qui nous a poussé à réaliser des expériences de DRX sous choc laser :

"No one has yet observed the microstructural change occurring within the MGs during shock compression and explanations of the kinks observed in the U_p - U_s Hugoniot curves continue to be a matter of debate."

On comprend ici l'intérêt des simulations de dynamique moléculaire pour étudier à l'échelle atomique, et *in-situ*, les éventuels changements structuraux sous choc dans les verres métalliques ($Zr_{50}Cu_{50}$ pour l'étude de Wen *et al.* [21]). Cependant, ces simulations ont des limites et, c'est pourquoi, il semble désormais indispensable de pouvoir observer et étudier de tels changements expérimentalement.

4.2 Campagne expérimentale de DRX sous choc laser

4.2.1 Présentation du dispositif expérimental

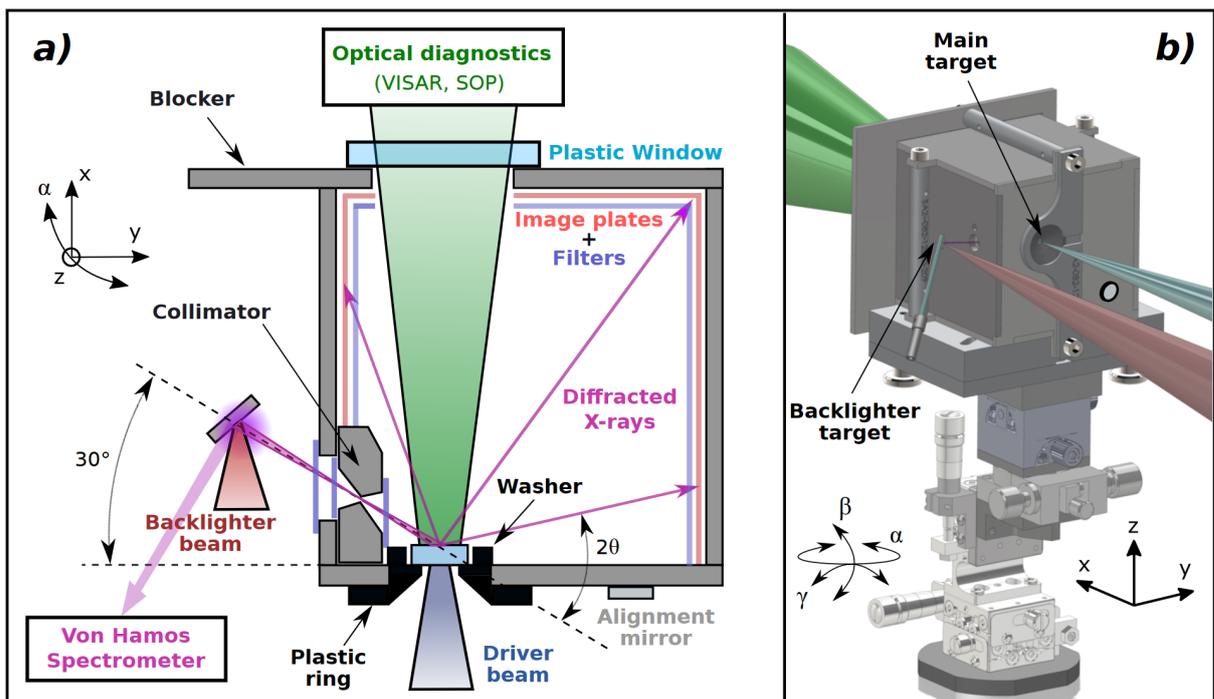


FIGURE 4.6 – a) Représentation schématique de la boîte de diffraction. Les faisceaux bleu, rouge et vert représentent respectivement le laser pour générer l'onde de choc dans la cible, celui pour générer les rayons X et le laser sonde du VISAR ligne pour mesurer la vitesse en face arrière de la cible. b) Représentation 3D de la boîte de diffraction fixée sur une tour permettant des translations et rotations selon les trois axes pour un positionnement précis. Schémas tirés de [98].

Rentrons dans le vif du sujet dans cette deuxième section avec, pour commencer, une présentation du dispositif expérimental utilisé lors de la campagne d'essais qui s'est tenue

en mars 2023 au LULI2000. Le lecteur trouvera tous les détails sur ce dispositif, son fonctionnement et les premiers résultats associés dans [98]. Nous nous contenterons ici d'une présentation assez générale.

Développée par Adrien Denoed, la boîte de diffraction en carbure de tungstène, est représentée sur la [Figure 4.6](#), tirée de [98], en configuration réflexion. Cette configuration est la plus adaptée à la source X du LULI et est valable pour tout type de matériau. Elle permet de travailler avec des échantillons plus épais, car les rayons X sont envoyés directement sur la face arrière de la cible, contrairement à la configuration en transmission pour laquelle les rayons X sont envoyés sur la face avant et doivent traverser l'ensemble de la cible. En plus de faciliter la préparation des échantillons, la configuration en réflexion est plus adaptée pour des expériences de choc car elle augmente les chances de sonder un volume de l'échantillon dans des conditions hydrodynamiques homogènes. En contrepartie, il est plus difficile d'assurer une bonne synchronisation entre l'arrivée de l'onde de choc et l'arrivée des rayons X en face arrière.

Chaque mesure DRX sous choc nécessite l'utilisation des deux chaînes laser du LULI2000, la chaîne Nord, et la chaîne Sud converties à 2ω . Le faisceau de la chaîne Sud est focalisé sur la cible, avec une tâche focale estimée à 1,4 mm de diamètre, pour générer le choc (en bleu sur la [Figure 4.6](#)). Le faisceau de la chaîne Nord (en rouge), est quant à lui focalisé sur un drapeau - aussi appelé backlighter - de fer ou de nickel, avec une tâche focale estimée à 0,12 mm de diamètre. Couplée à une durée d'impulsion très courte de 1,5 ns, cela permet d'atteindre des intensités autour de $1,5 \text{ PW/cm}^2$, nécessaire pour générer des rayons X dits "durs" c'est à dire capable de sonder en profondeur la face arrière de nos échantillons.

La boîte de diffraction présente trois ouvertures. Une première en face avant, fermée par l'échantillon une fois mis en place à l'aide d'une rondelle en plastique parfaitement ajustée. Une seconde en face arrière, alignée sur la première et fermée par une fenêtre en plastique transparente à la longueur d'onde du laser sonde du VISAR ligne (en vert). Cette fenêtre permet de mesurer la vitesse en face arrière, et connaître ainsi les conditions hydrodynamiques de la cible choquée. Enfin, une troisième ouverture, un collimateur plus précisément, permet d'acheminer les rayons X jusque la face arrière de la cible en assurant un angle de 30° . En forme de sablier le collimateur a une ouverture de $300 \mu\text{m}$, $350 \mu\text{m}$ ou $550 \mu\text{m}$. Un collimateur avec une ouverture plus importante augmente la quantité de rayons X qui atteignent l'échantillon, augmente la taille de la zone sondée (en forme d'ellipse), et augmente l'épaisseur des raies débouchant sur un diffractogramme moins bien résolu car les pics de diffraction sont plus également plus larges. Le collimateur est choisi en fonction du niveau de diffraction de la cible, et en fonction de la quantité de rayons X générés par le backlighter qui dépend cette fois des conditions laser.

Des plaques d'imagerie ("image plates"), dénommées IP dans la suite, recouvrent entièrement l'intérieur de la boîte de diffraction afin de collecter les rayons diffractés, pour des angles 2θ compris entre 33° et 152° . Des filtres en plastique de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont placés devant les IP pour les protéger des débris générés par la fragmentation de la cible. Ces mêmes filtres sont utilisés pour éviter que des rayons X dits "mous" pénètrent dans

la boîte de diffraction par l'ouverture du collimateur, et donc minimiser le signal parasite issu de les couronnes des plasmas de la cible choquée et du backlighter. Ces rayons X "mous" tiennent leur nom de leur faible profondeur de pénétration. Ils sont eux aussi issus du plasma généré par l'irradiation du backlighter par le faisceau laser de la chaîne Nord.

Enfin, en plus des trois filtres placés au niveau du collimateur, quelques précautions supplémentaires sont prises pour bloquer au maximum les plasmas générés par les deux chaînes laser Nord et Sud, au niveau du drapeau et de la cible respectivement, et les empêcher de pénétrer dans la boîte de diffraction. Pour cela, l'arrière de la boîte a été prolongée du côté du drapeau pour faire écran au plasma de la chaîne Nord, il s'agit du "blocker" sur la Figure 4.6. Du ruban aluminium adhésif a également été rajouté comme on peut le voir sur la Figure 4.7. Enfin, concernant le plasma de la cible choquée, trois morceaux de plomb ont été rajoutés autour de la cible pour former des parois et limiter l'expansion du plasma.

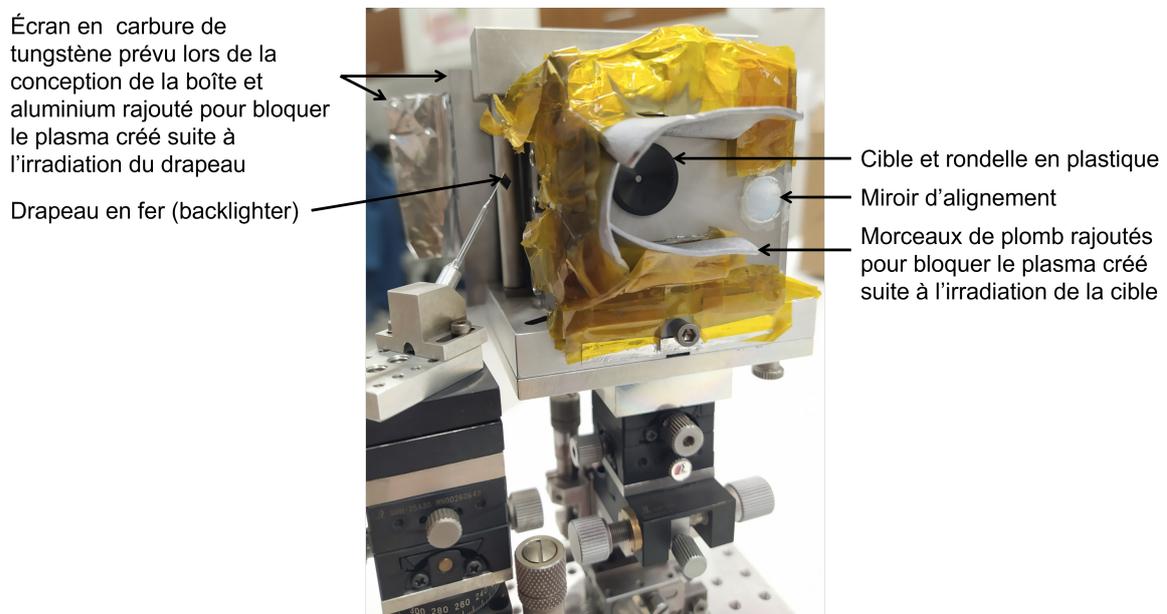


FIGURE 4.7 – Boîte de diffraction avec quelques dispositifs supplémentaires pour bloquer les plasmas générés pas les deux chaînes laser.

4.2.2 Méthode d'analyse des résultats

Les tirs présentés dans cette partie sont issues des travaux de recherche d'Adrien Denoed *et al.* [98]. Pour la première expérience, il s'agit d'un tir que l'on dira "froid" par la suite, c'est à dire sur une cible au repos avec seulement la chaîne Nord pour générer les rayons X. La cible est un échantillon de bismuth avec une fenêtre diamant en face arrière. Nous passerons ensuite à un tir "chaud", c'est à dire avec les deux chaînes laser pour générer les rayons X et un choc, sur une cible de fer, dans le but d'observer le changement de phase $\alpha - \varepsilon$ sous choc.

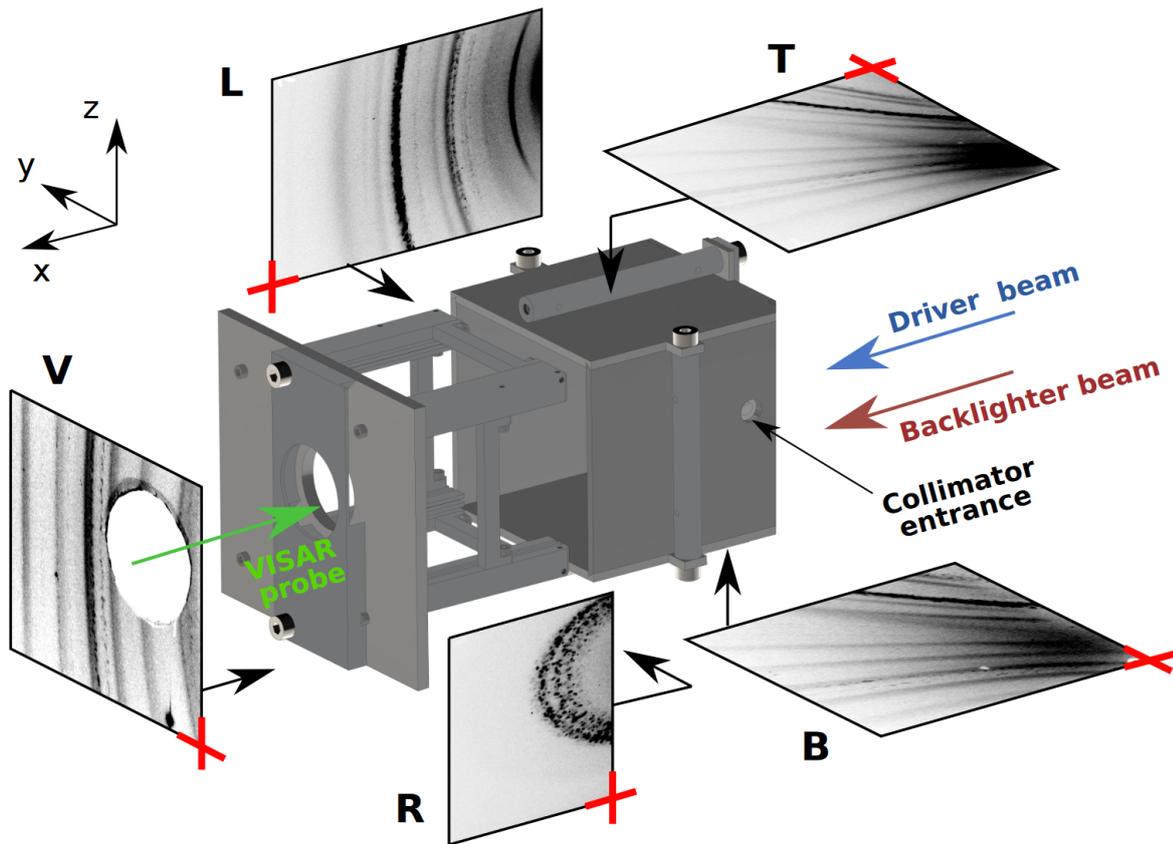


FIGURE 4.8 – Mesure DRX sur un échantillon de bismuth avec une fenêtre en diamant et un backlighter en vanadium pour la source X. Le tir est dit "froid" c'est à dire sans impulsion laser de la chaîne Sud pour générer un choc dans la cible. Les raies collectées par les IP sont celles du bismuth et du diamant. Les noms donnés aux IP correspondent à leur position dans la boîte de diffraction : T pour Top, B pour Bottom, L pour Left, R pour Right et V pour VISAR. Figure tirée de [98].

L'échantillon de bismuth, avec une fenêtre en diamant en face arrière, est un cas intéressant car il présente de nombreuses raies de diffraction. Pour la source des rayons X, un backlighter en vanadium a été utilisé. La Figure 4.8, tirée de [98], donne un aperçu de la répartition et de la forme des raies de diffraction sur les différents IP. Les noms donnés à ces dernières correspondent à leur position dans la boîte de diffraction : T pour Top, B pour Bottom, L pour Left, R pour Right et V pour VISAR. Sur ces IP, on peut à la fois voir les raies du bismuth, celles du diamant, et également celles du carbure de tungstène qui est le matériau constituant la boîte. Dans un premier temps, pour avoir une idée assez grossière de la position en 2θ des raies de diffraction, un abaque a été réalisé (Figure 4.9 tirée de [98]) en simulant des cônes de diffraction, espacés de 5° en 2θ , centrés sur la face arrière de la cible et projetés sur les IP. On remarque que chaque IP couvre un domaine angulaire 2θ différent : $[33^\circ ; 88^\circ]$ pour L, $[46^\circ ; 128^\circ]$ pour T, $[53^\circ ; 123^\circ]$ pour B, $[90^\circ ; 132^\circ]$ pour V et $[128^\circ ; 152^\circ]$ pour R. On remarque également que le niveau de gris évolue d'une raie à l'autre, ou le long d'une même raie en fonction de l'IP considérée. Cela représente la perte d'intensité des rayons X diffractés en fonction de la distance à

la cible. Ce contraste est à prendre en compte lors de l'intégration azimutale des IP pour obtenir le diffractogramme.

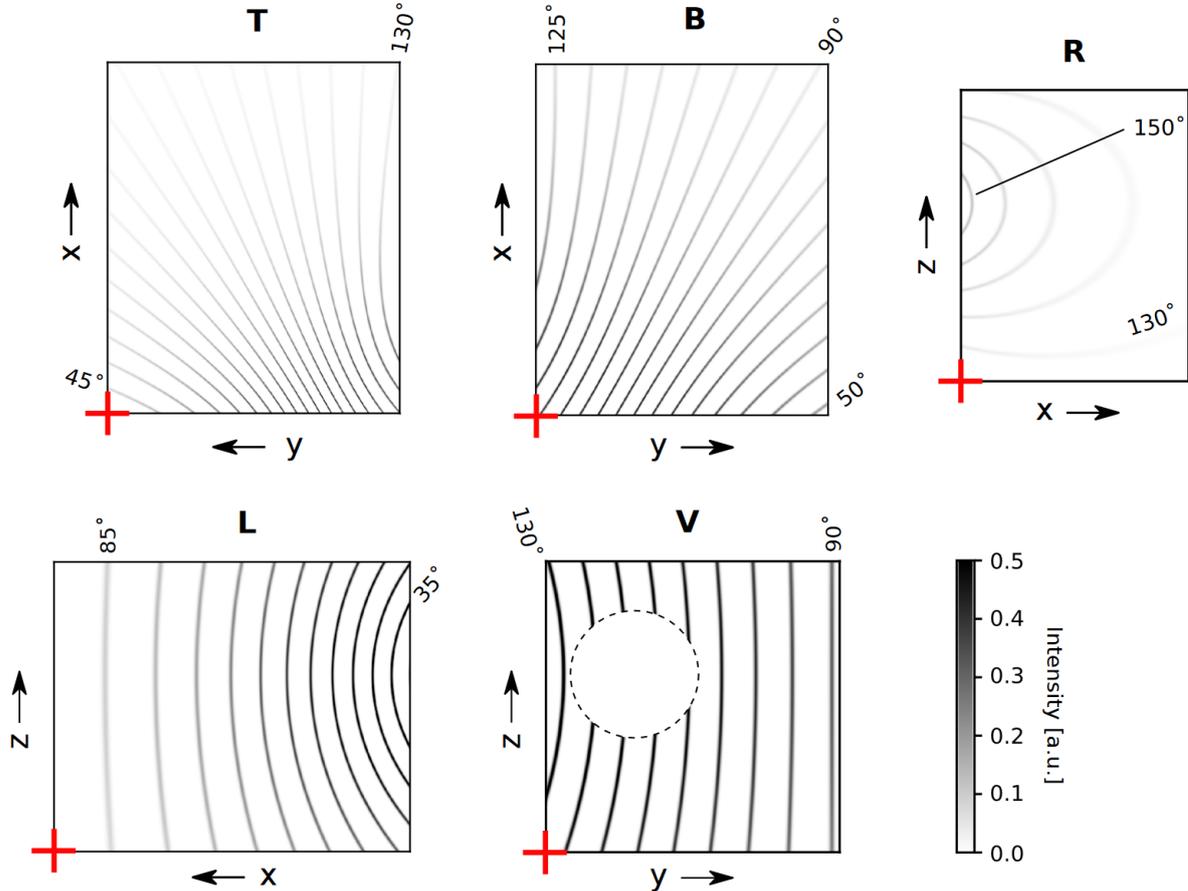


FIGURE 4.9 – Calibration des IP pour le post-traitement. Chaque raie, espacée de 5° , correspond à la projection d'un cône de diffraction simulé et centré sur la face arrière de la cible. Le niveau de gris de chaque raie ou le long d'une même raie représente la perte d'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'éloignement avec la cible. Figure tirée de [98].

Pour comprendre l'intérêt de la prise en compte de ce contraste, passons à la [Figure 4.10](#) (toujours tirée de [98]). La partie supérieure de cette figure est une projection dans le plan $(2\theta - \phi)$ des IP pour redresser les raies de diffraction. Une fois cette projection effectuée, on intègre pour obtenir le diffractogramme représenté dans la partie inférieure. Les signaux noirs et gris correspondent respectivement aux intégrations, avec et sans prise en compte du contraste en intensité, sur les IP. Quant aux raies rouges et bleues, elles correspondent respectivement au bismuth et au diamant. Cependant, même après la projection dans le plan $(2\theta - \phi)$, une raie reste courbée. Cette dernière, marquée par des carrés orange, est une raie du carbure de tungstène, matériau composant la boîte. L'origine du cône de diffraction donnant cette raie ne se situant pas en face arrière de la cible comme pour les autres raies, la projection n'est donc pas adaptée. Peu importe la cible considérée, on retrouvera systématiquement cette raie sur les IP.

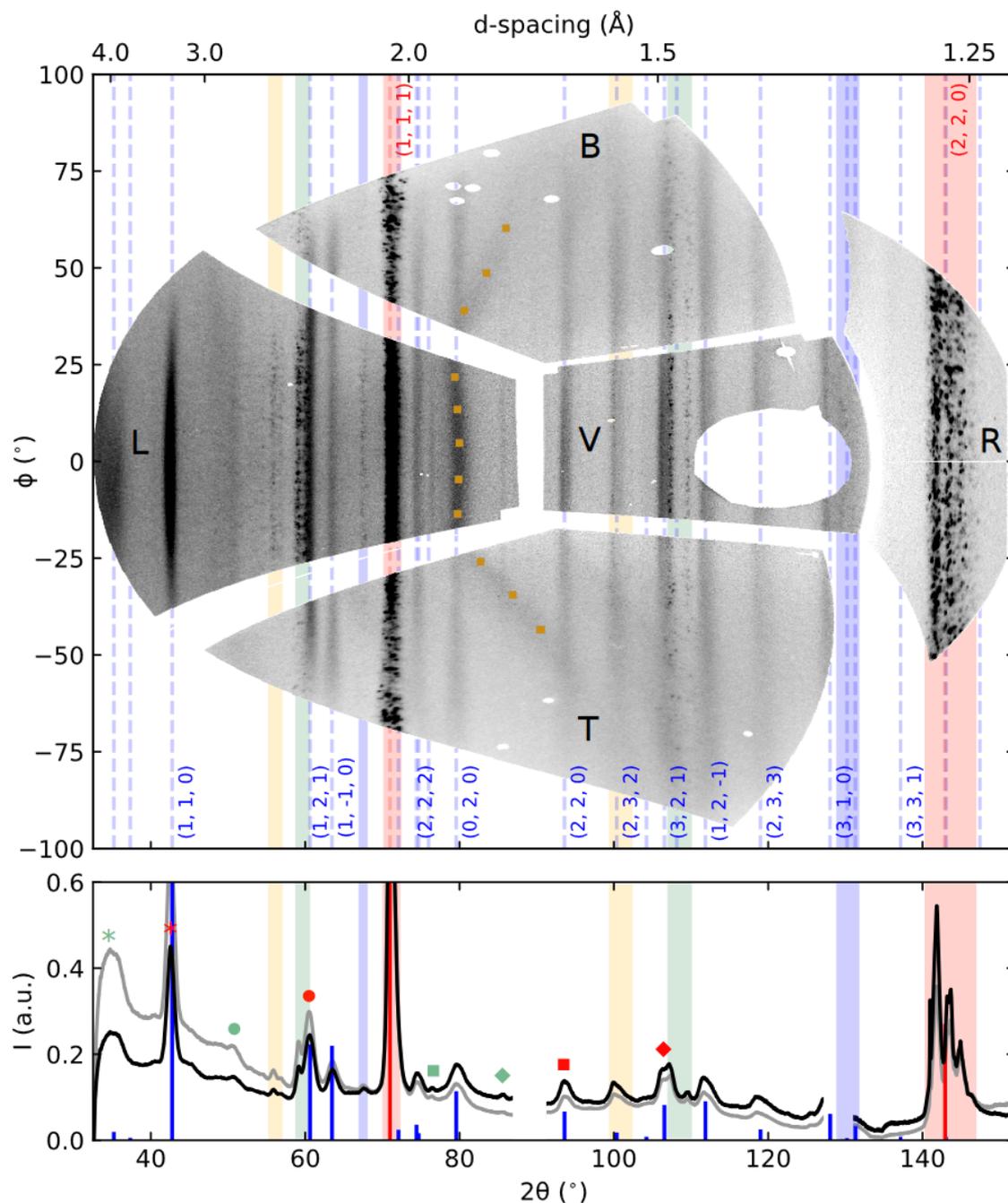


FIGURE 4.10 – Projection des IP de la Figure 4.8 dans le plan $(2\theta - \phi)$ puis intégration azimutale pour la construction du diffractogramme. Les raies rouges et bleues correspondent respectivement au bismuth et au diamant. Même après la projection, une raie reste courbée, il s'agit d'une raie parasite issue du collimateur en carbure de tungstène. L'origine des rayons X diffractés étant différente de ceux issus de la face arrière de la cible, la projection dans le plan $(2\theta - \phi)$ nécessite une calibration différente. Sur le diffractogramme, les signaux noirs et gris correspondent respectivement aux intégrations azimutales avec et sans correction angulaire de l'intensité. Figure tirée de [98].

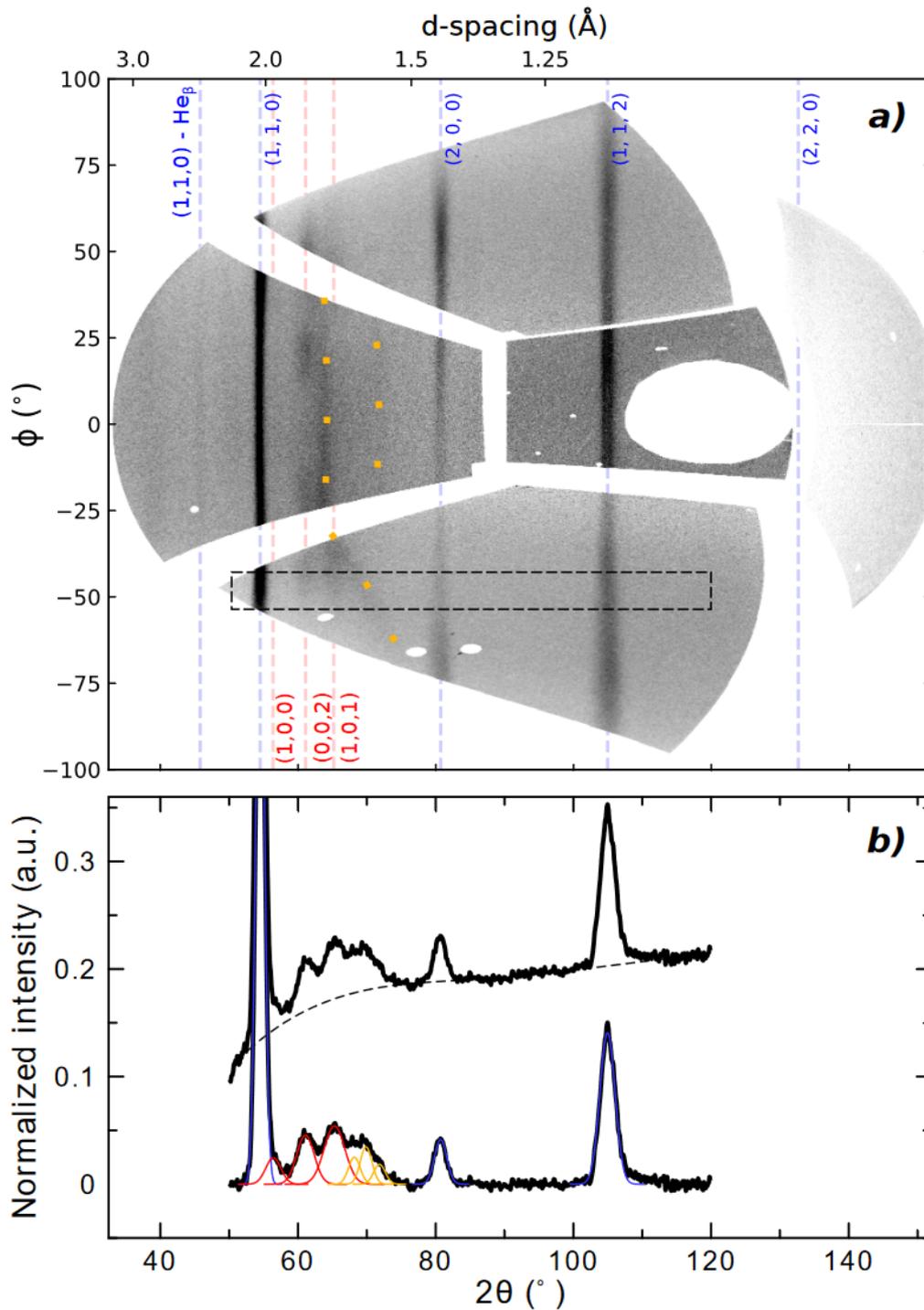


FIGURE 4.11 – Projection des IP dans le plan $(2\theta - \phi)$ d'un tir "chaud", c'est à dire sur une cible de fer choquée, puis intégration azimutale pour la construction du diffractogramme. On retire le bruit de fond du diffractogramme obtenu (la baseline), pour aplatir le signal. Les courbes de Gauss bleues et rouges correspondent respectivement à la phase α (réseau bcc) et ε (réseau hcp) du fer tandis que les jaunes correspondent aux raies du carbure de tungstène. Figure tirée de [98].

Pour finir, intéressons nous à une mesure DRX sous choc sur une cible de fer. Cette fois, pas de fenêtre diamant en face arrière. La projection des IP dans le plan $(2\theta - \phi)$, et le diffractogramme associé après intégration azimutale, sont représentés sur la [Figure 4.11](#). On retire le bruit de fond - la baseline - pour aplatir le signal. Les courbes de Gauss bleues et rouges correspondent respectivement à la phase α (réseau bcc), et ε (réseau hcp), du fer, tandis que les jaunes correspondent aux raies du carbure de tungstène. Ainsi, ce tir a permis de mettre en évidence le changement de phase $\alpha - \varepsilon$ du fer à l'aide d'une mesure DRX lors d'une expérience de choc laser.

4.2.3 Préparation de la campagne expérimentale de mars 2023

La préparation, et le dimensionnement de cette campagne expérimentale, ont demandé un travail bien plus conséquent que pour les précédentes. Que ce soit pour déterminer l'épaisseur des cibles, leur configuration, le choix de la source X, la préparation de la boîte de diffraction ou encore la caractérisation d'échantillons cristallisés, chaque étape à son importance dans le bon déroulement d'une expérience aussi élaborée que celle-ci.

4.2.3.1 Dimensionnement des cibles

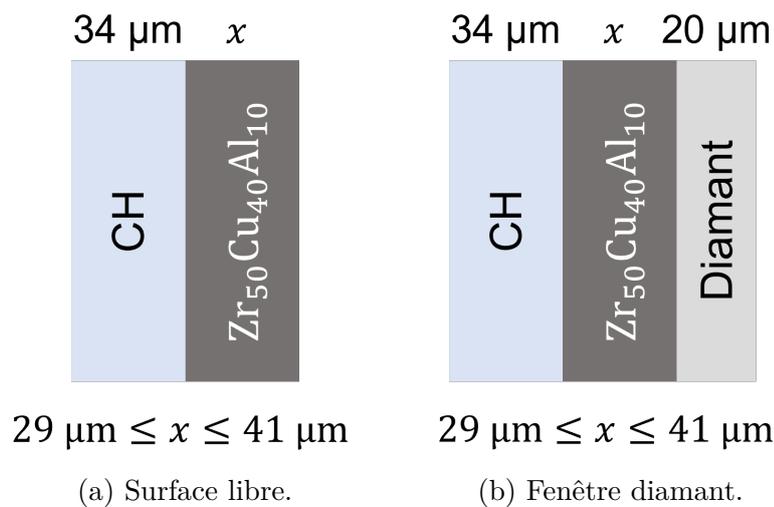


FIGURE 4.12 – Configurations des cibles pour les expériences de DRX sous choc avec et sans fenêtre diamant en face arrière.

Pour commencer, l'épaisseur des cibles est déterminée en fonction du niveau d'absorption des rayons X de notre matériau. Il faut en effet que l'échantillon soit suffisamment épais pour absorber en totalité les rayons X générés par le laser de choc et ainsi ne pas bruyter les IP avec des rayons X parasites. À partir de la composition du verre métallique - $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ - l'épaisseur minimale a été estimée à $20\mu\text{m}$. Par mesure de précaution, l'épaisseur visée lors du polissage des échantillons étaient plutôt de $30\mu\text{m}$. Plus l'épaisseur est importante, plus nous sommes assurés de complètement bloquer les rayons X non désirés. Cependant, plus la cible est épaisse, plus il est difficile de prévoir le temps de débouché du front de choc en face arrière et de le synchroniser avec l'arrivée des rayons X issus du backlighter. Sans oublier l'amortissement hydrodynamique, inévitable pour des

cibles trop épaisses, qu'il faut absolument éviter pour connaître les conditions hydrodynamiques dans lesquelles se trouve le matériau choqué. Ainsi, en prenant en compte ces deux paramètres, les cibles utilisées avaient toutes une épaisseur comprise entre $29\ \mu\text{m}$ et $41\ \mu\text{m}$.

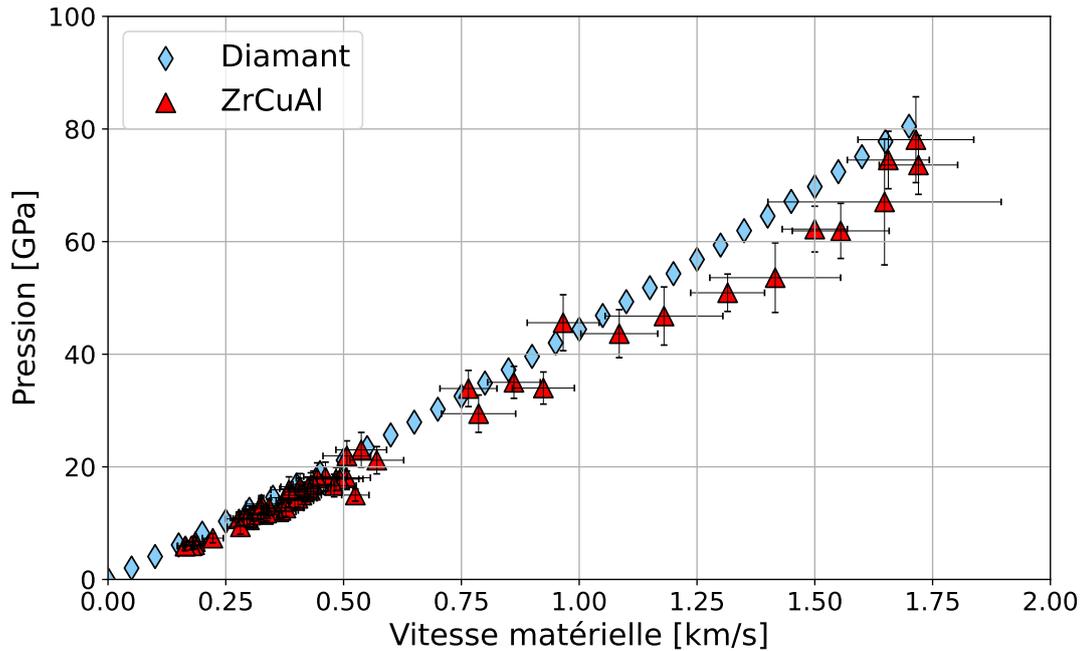


FIGURE 4.13 – Comparaison entre la polaire de choc du diamant (modélisation purement hydrodynamique) et la polaire construite à partir des données expérimentales sur le $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ et $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$.

L'épaisseur des échantillons fixée, il reste à trouver la configuration des cibles. Deux ont été retenues et sont présentées sur la Figure 4.12. La première, avec seulement un ablateur en polystyrène d'environ $34\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, la face arrière restant libre. La seconde, avec en plus de l'ablateur une fenêtre en diamant d'environ $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur en face arrière. Les deux configurations présentent des avantages et des inconvénients. L'intérêt d'une fenêtre diamant en face arrière est double. Tout d'abord, comme on peut le voir sur la Figure 4.13, les polaires de choc du diamant et de nos verres métalliques ZrCuAl sont très proches. Par conséquent, l'onde de choc se propageant dans la cible de verre métallique est transmise dans sa quasi-totalité au diamant, sans réflexion de détente, ce qui permet de maintenir l'échantillon dans un état comprimé plus longtemps et ainsi avoir plus de tolérance sur la synchronisation avec les rayons X. Sans fenêtre, il faut que la synchronisation entre les rayons X, et l'arrivée du front de choc en face arrière, soit parfaite car un faisceau de détente est immédiatement réfléchi dans la cible et en modifie donc les conditions hydrodynamiques. De plus, le diamant étant un matériau bien connu, il sert de référence pour la calibration des IP et la construction du diffractogramme. Tout semble donc justifier l'utilisation d'une fenêtre en face arrière de même impédance que le matériau d'étude pour des mesures de DRX sous choc laser. Cependant, la fenêtre en diamant absorbe une partie

des rayons X qui doivent donc traverser environ 40 μm de diamant avant d'atteindre la cible en verre métallique. Ces 40 μm sont dus à l'orientation de 30° des rayons X par rapport à la cible ce qui revient à multiplier par deux les distances de traversée. La fenêtre ne doit donc pas être trop épaisse. Quant aux rayons X, ils doivent être intenses pour assurer une bonne profondeur de pénétration, et s'assurer ainsi de sonder l'échantillon de l'étude. Les résultats présentés à la fin de ce chapitre ne concerneront que des cibles avec la configuration de la [Figure 4.12b](#), c'est à dire avec une fenêtre en diamant en face arrière. Nous n'avons pas réussi à exploiter les tirs sur l'autre configuration, en partie à cause des problèmes de synchronisation.

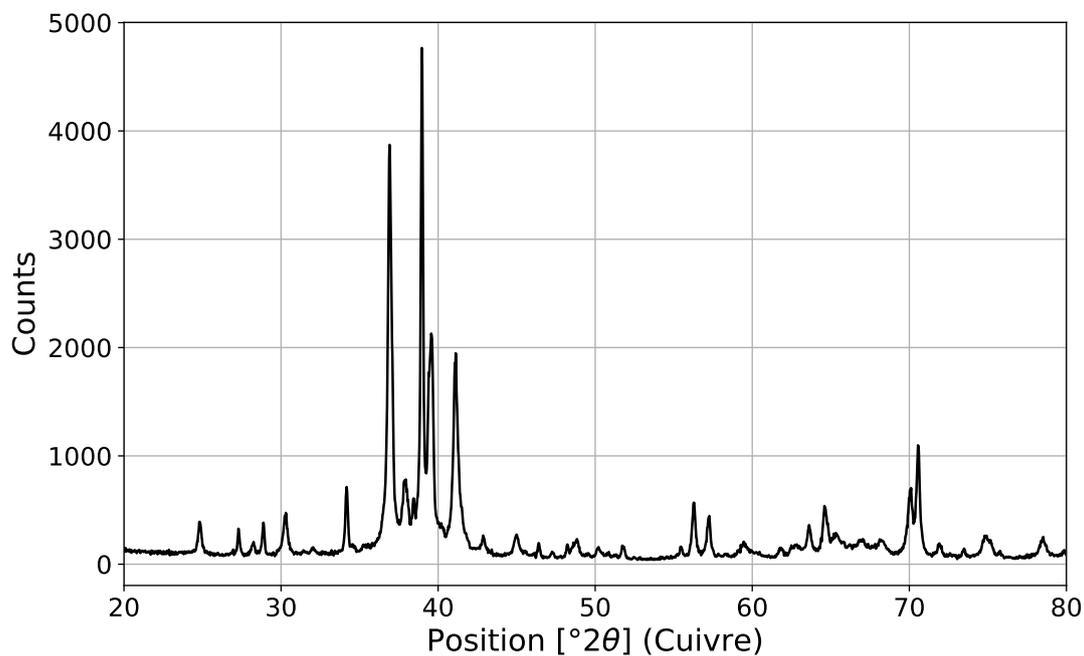
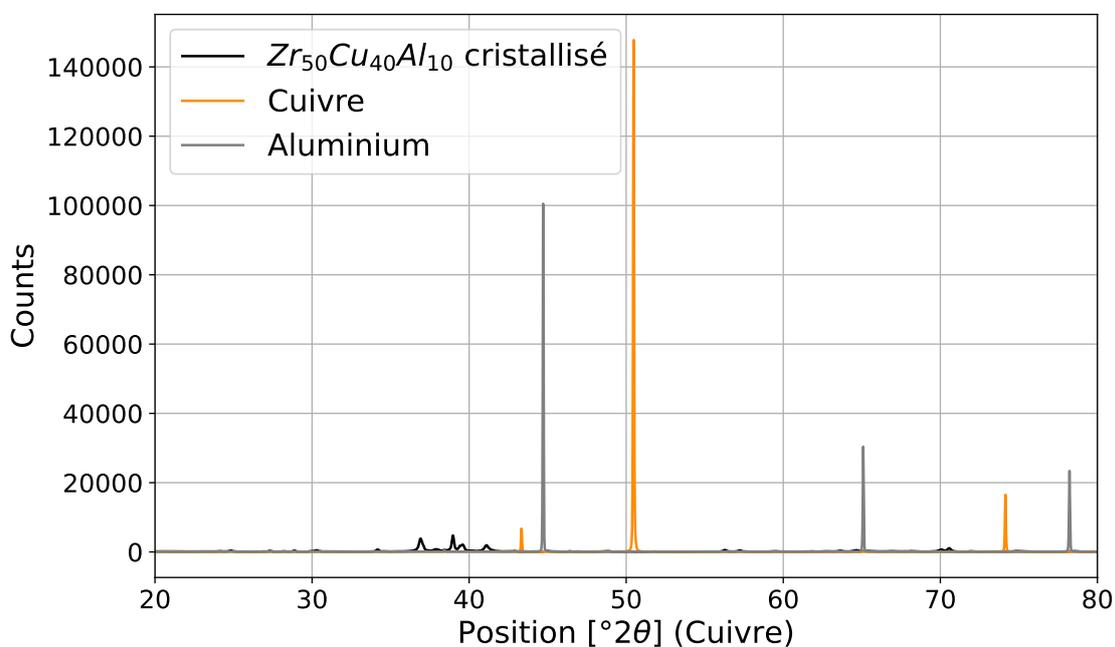
4.2.3.2 Mesure DRX en statique d'une cible cristallisée avec un diffractomètre "classique"

Cette campagne expérimentale ayant pour objectif d'observer un éventuel début de cristallisation sous choc de notre composition de verre métallique, nous avons fait subir à nos échantillons un traitement thermique pour avoir une idée des phases cristallines susceptible de se former.

Pour la cristallisation des verres métalliques, la première étape a consisté à encapsuler chaque échantillon individuellement dans des tubes de silice, après y avoir fait le vide pour éviter qu'ils s'oxydent lors du traitement thermique. Ensuite, les échantillons ont été placés dans un four pour atteindre 513 °C, correspondant à la température du pic de cristallisation déterminée par DSC, avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min. Enfin, les échantillons ont été maintenus à 513 °C pendant 2 h, avant de redescendre à 20 °C/min jusqu'à température ambiante.

Comme déjà présenté dans le [chapitre 2](#), (2.2.4), des mesures DRX ont été effectuées avec un diffractomètre Panalytical Empyrean. On s'intéressera ici uniquement à la composition $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ (voir [Figure 4.14](#)), car c'est la seule composition étudiée sous choc lors de cette campagne. L'objectif est de connaître les positions des principaux pics de cristallisation dans le but d'anticiper les zones qui auront un plus grand intérêt sur les IP. On remarque ainsi que les positions présentant les pics les plus intenses se trouvent entre 35° et 45° ainsi qu'autour de 70° pour une source X cuivre. Il faut cependant nuancer car les phases cristallines qui se forment peuvent dépendre fortement du chemin thermodynamique suivi, il est donc tout à fait possible que ce que l'on observe sur nos échantillons cristallisés soit totalement différent d'une cristallisation à haute pression. Ces mesures constituent néanmoins un point de départ.

Enfin, en plus de vouloir anticiper les positions des pics de cristallisation sur les IP, la dernière étape consistait à comparer le signal DRX de notre composition avec des mesures sur du cuivre et de l'aluminium, dans des conditions similaires, pour évaluer la capacité de notre matériau à diffracter. Comme on peut le voir sur la [Figure 4.15](#), les résultats montrent que l'intensité des pics pour le cuivre, et l'aluminium, comparée à celle de l'échantillon cristallisé de verre métallique, laisse à penser que ce dernier ne diffracte pas suffisamment pour être capable de détecter ces mêmes pics avec la boîte de diffraction. Le collimateur et le backlighter, pour générer les rayons X, devront donc être choisis en fonction.

FIGURE 4.14 – Mesure DRX d’une cible de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ cristallisée.FIGURE 4.15 – Mesures DRX dans les mêmes conditions d’une cible en cuivre et en aluminium pour avoir une idée de la capacité de diffraction de la composition $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$.

4.2.3.3 Choix du backlighther

Première étape, il faut décider si on souhaite sonder notre échantillon en surface ou en volume. Le premier cas permet d'avoir des conditions hydrodynamiques bien plus homogènes car on sonde sur le front de choc, mais cela rend plus difficile la synchronisation avec les rayons X. Le second cas, les conditions hydrodynamiques sont moyennées sur un volume mais permet plus de tolérance sur la synchronisation. Dans un premier temps, on veut seulement voir s'il y a des pics de cristallisation qui se forment, donc on s'oriente vers la deuxième technique, moins précise temporellement, mais qui augmente nos chances de sonder une zone cristallisée s'il y en a une. Sonder en surface aura un intérêt dans un second temps si on réussit à voir des pics pour essayer de sonder un volume plus réduit avec des conditions thermodynamiques plus homogènes.

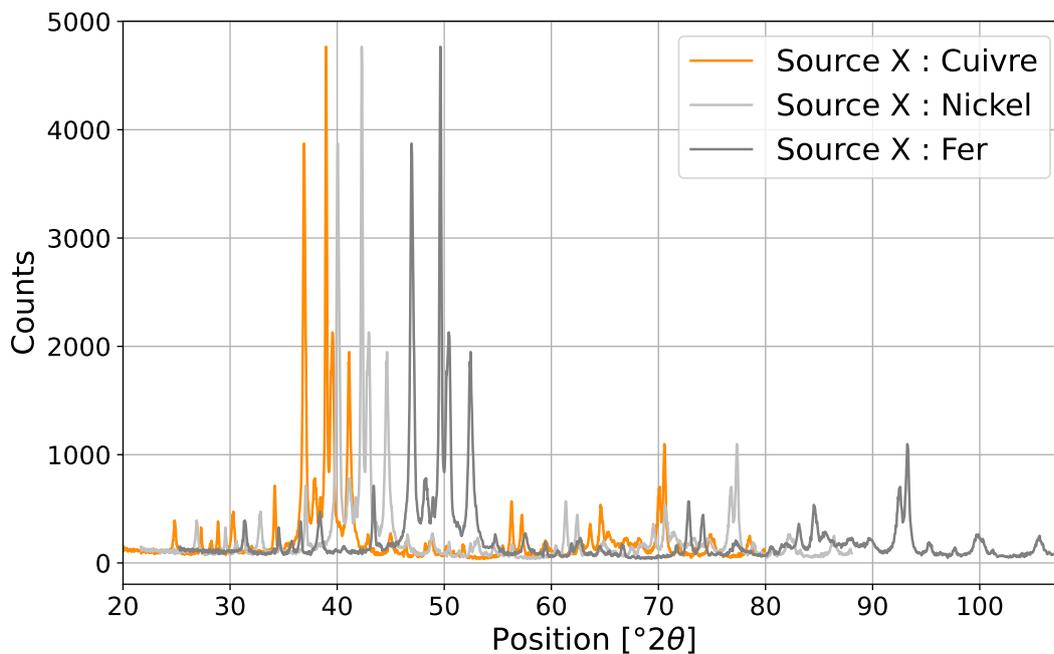


FIGURE 4.16 – Diffractogrammes de la cible $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ cristallisée en fonction de la source X utilisée (cuivre, nickel ou fer).

Deuxième étape, il faut choisir le matériau du backlighther pour générer les X. Nous avons le choix entre le cuivre, le nickel et le fer en fonction des niveaux d'émission He_{α} qui sont respectivement de 8,4 keV, 7,8 keV et 6,7 keV. Comme illustré sur la [Figure 4.16](#), le choix du matériau a deux effets sur le diffractogramme : le décaler, et rapprocher ou espacer les pics. En effet, changer de source X par rapport à la mesure DRX effectuée à l'ISCR ([Figure 4.14](#)), pour du nickel ou encore du fer qui ont un niveau d'émission He_{α} plus faible que le cuivre, dilate le diffractogramme vers les plus grands angles, et les pics sont donc mieux résolus. Pour obtenir les diffractogramme avec différentes sources X à

partir d'une mesure déjà établie, nous utilisons la relation :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{[2d]} \quad (4.1)$$

Avec d un paramètre lié à la structure du matériau², constant ici, et λ la longueur d'onde des rayons X égaux respectivement à 1,47 Å, 1,59 Å et 1,85 Å pour le cuivre, le nickel et le fer. La configuration de la boîte permettant de scanner à partir d'environ 33°, choisir du cuivre ou du nickel comme backlighter présente un risque car les pics les plus intenses se retrouveront très proches du bord de l'IP L, ce qui peut rendre l'analyse des signaux compliquée par la suite. Nous faisons donc le choix de travailler avec un backlighter en fer pour faciliter la lecture des IP en recentrant la zone d'intérêt autour de 50°, et surtout en espaçant davantage les pics, en prenant le risque de sonder un volume plus petit car les rayons X générés pénétreront moins profondément dans la cible. Ce risque est néanmoins compensé par la plus grande quantité de photons générés par une source X fer par rapport au cuivre et à l'aluminium [99].

4.2.3.4 Alignement de la boîte de diffraction

L'alignement de la boîte de diffraction est primordial. Dans un premier temps, toute une partie de la phase d'alignement consiste à bien centrer la cible sur le centre chambre, régler l'orientation de la boîte ainsi que la position du backlighter. Les étapes concernant l'alignement de la boîte de diffraction qui précède la campagne d'essais ne seront pas détaillées dans ce manuscrit. Nous nous contenterons d'évoquer les vérifications et potentiels ré-alignements du montage entre deux tirs.

La boîte étant relativement lourde, il est très facile de dérégler quelques rotations du support lorsqu'on la retire après un tir pour récupérer les IP ou même lorsqu'on la replace sur le support pour préparer le tir suivant. Avant chaque tir, le montage est placé sur le banc d'alignement pour vérifier et éventuellement corriger tous ces réglages. Pour cela, comme on peut le voir sur la [Figure 4.17](#), deux pointeurs laser éclairent chacun un miroir d'alignement sur une face différente de la boîte. Des repères scotchés aux murs de la salle de réglage indiquent où doivent réfléchir les pointeurs laser pour assurer un bon alignement du montage. En amont, il aura bien entendu fallu s'assurer que les pointeurs laser n'ont pas été déréglés involontairement à l'aide de deux autres repères valables en l'absence de la boîte.

4.2.3.5 Mesures DRX dans la boîte de diffraction d'une cible cristallisée

Nous commençons la campagne expérimentale avec un tir froid sur la cible de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ cristallisée. Le résultat de ce tir était déterminant pour la suite de la campagne. En effet, si le matériau volontairement cristallisé ne diffractait pas suffisamment pour voir les raies sur les IP, il y avait peu de chance de pouvoir espérer observer quoi que ce soit sur des échantillons initialement amorphes, soumis à un choc, pour lesquels la cristallisation, s'il y en a, n'aurait eu que très peu de temps pour opérer. Finalement, il suffit de consulter les IP rassemblées sur la [Figure 4.18](#), à comparer avec la [Figure 4.22b](#) sur une cible

2. On ne peut pas vraiment parler de distance interréticulaire pour nos verres métalliques.

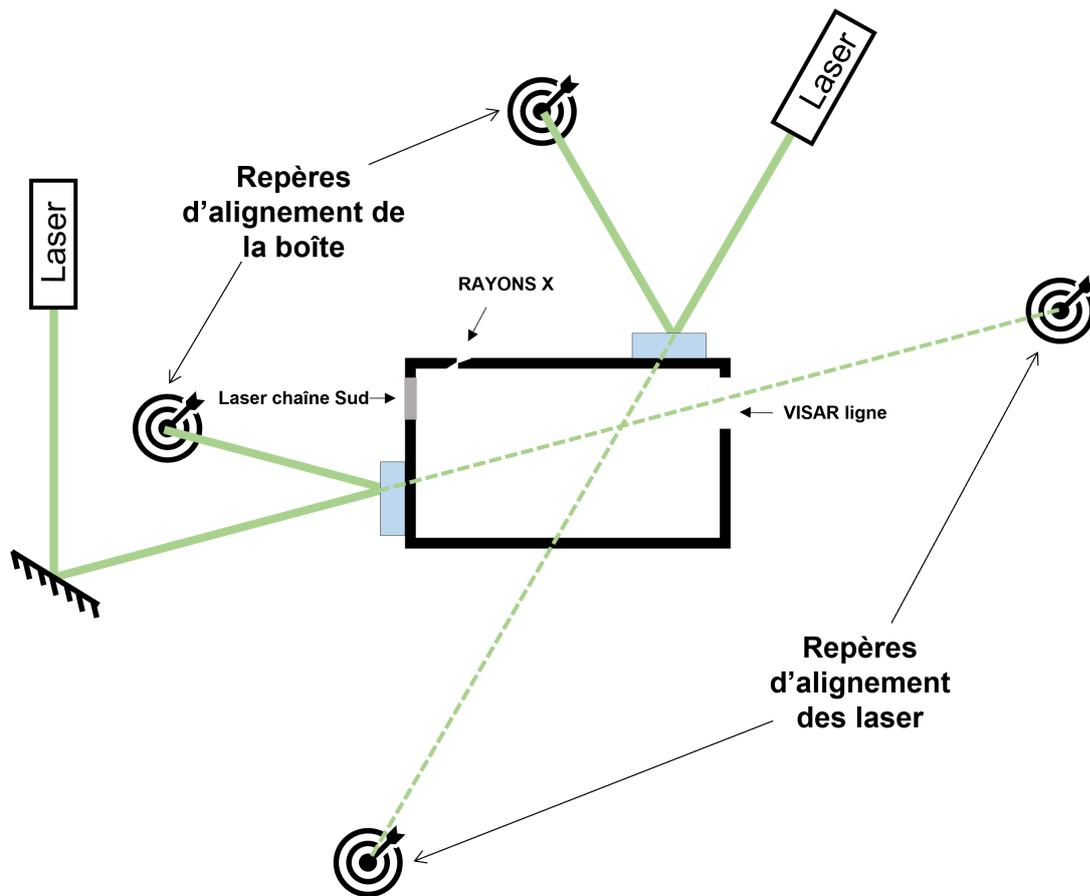


FIGURE 4.17 – Vérifications et éventuelles corrections de l'orientation de la boîte de diffraction entre deux tirs à l'aide de miroirs d'alignement, de pointeurs laser et de repères scotchés sur les murs.

amorphe, pour comprendre que la campagne s'est poursuivie après ce tir. On distingue en effet plusieurs raies sur chaque IP, dont 3 raies très intenses sur l'IP de gauche (L) aux bas angles.

On reconstruit ensuite le diffractogramme après une projection des IP dans le plan $(2\theta - \phi)$, puis par intégration azimutale (Figure 4.19a). Ce diffractogramme peut être comparé à celui réalisé à l'ISCR avec un diffractomètre classique recalé pour une source fer pour les rayons X (Figure 4.19b). Sur la Figure 4.19a, la bosse autour de 65° correspond à la boîte en carbure de tungstène. Les autres pics sont ceux de l'échantillon de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ cristallisé. Le diffractogramme obtenu avec la boîte de diffraction est naturellement moins résolu que celui avec un diffractomètre classique, néanmoins, il permet de retranscrire les zones avec les pics les plus intenses assez fidèlement.

4.2.4 Résultats expérimentaux

Abordons maintenant les résultats de cette campagne expérimentale. Une fois les tirs de calibration réalisés, le schéma de début de campagne était le même pour chaque échantillon : un tir de référence froid suivi d'un tir chaud sur la même cible. Cette stratégie di-

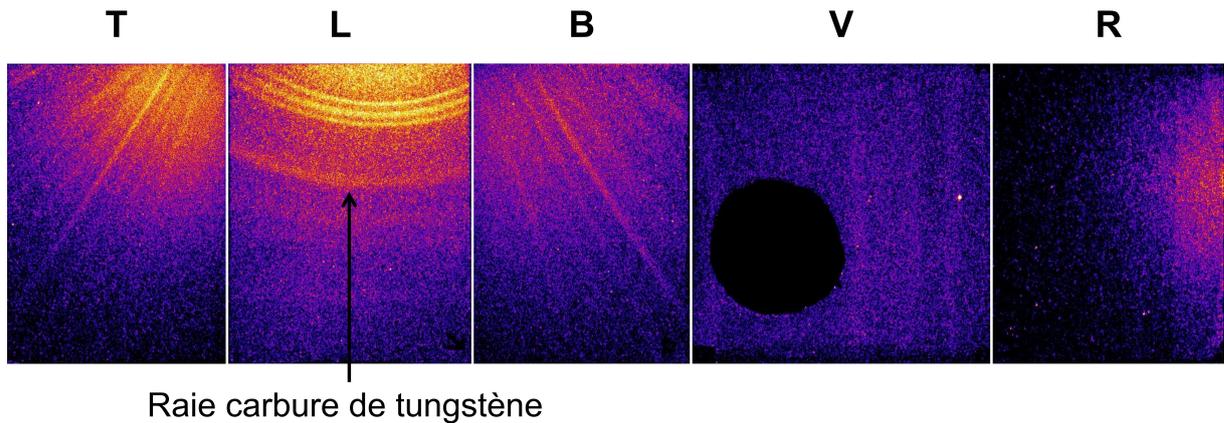
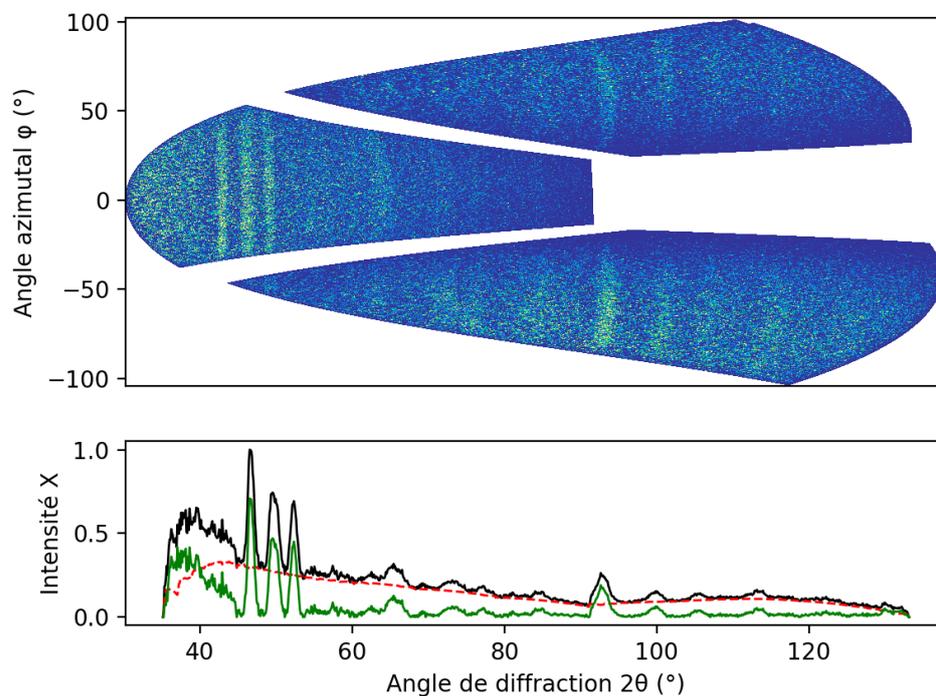


FIGURE 4.18 – Scans des IP du tir froid sur la cible cristallisée de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. Parmi toutes ces raies, une est celle de la boîte en carbure de tungstène.

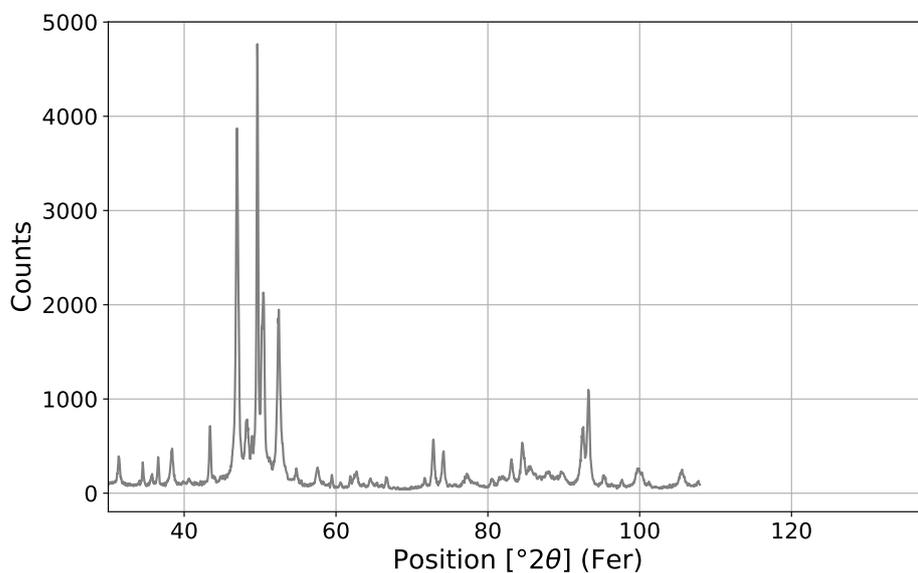
minue certes par deux le nombre d'échantillon à tester, mais c'est une précaution qui nous a semblé judicieuse étant données les variations ou hétérogénéités que certains échantillons peuvent présenter. Si les IP montrent des signes de cristallisation, il faut être certains que l'échantillon froid ne présentait pas déjà ces signes.

Le début de la campagne expérimentale a permis de tester plusieurs configurations avec différents ablateurs, comme du film Mylar PET de $24\mu\text{m}$ d'épaisseur et du polystyrène de $34\mu\text{m}$ d'épaisseur ; différents backlighters comme le fer et le nickel ; et différents collimateurs pour passer d'une ouverture de $300\mu\text{m}$ à une ouverture de $500\mu\text{m}$. Ces tests ont été réalisés sur des cibles avec et sans fenêtre en diamant en face arrière, et ont permis de converger vers la configuration optimale composée d'un backlighter en fer, d'un ablateur en plastique, d'un collimateur avec une ouverture de $500\mu\text{m}$, et avec une fenêtre en diamant en face arrière. Cette configuration optimale ayant été adoptée à la fin de l'avant-dernier jour de la campagne expérimentale, les tirs restants étaient précieux. De plus, jusque-là, les tirs de références à froid étaient tous reproductibles. Pour ces raisons, et aux vues des premiers résultats qui ont suivi le changement de collimateur (dernier changement effectué), nous avons pris la décision de ne plus commencer par un tir froid pour ne plus "perdre" davantage de tirs. Le tir 43, dont les IP sont rassemblées sur la [Figure 4.20](#), est l'unique tir qui nous servira de référence pour les suivants. Les raies sur ces IP sont celles de la fenêtre en diamant hormis la troisième raie (en partant du haut), de l'IP L qui est celle de la boîte en carbure de tungstène. Les zones diffuses sur le haut des IP L et B sont la signature du caractère amorphe de l'échantillon.

On rassemble les tirs suivants, du tir 45 au tir 49, sur la [Figure 4.21](#) en les ordonnant en fonction du niveau de pression atteint. La plage de pression ainsi balayée commence à 56 GPa avec le tir 49 ([Figure 4.21a](#)), jusque 85 GPa avec le tir 48 ([Figure 4.21e](#)). Les différentes méthodes pour estimer les niveaux de pression atteints sont expliquées dans la sous-section 4.2.5. Concentrons nous, pour commencer, sur ce tir 49. On remarque l'apparition de nombreuses raies très proches des raies du diamant déjà observées sur le tir de référence. Ces nouvelles raies ont également été observées lors d'un tir sur une cible



(a) Projection des IP dans le plan $(2\theta - \phi)$ et diffractogramme obtenu par intégration azimutale.



(b) Diffractogramme réalisé à l'ISCR recalé pour une source fer pour les rayons X.

FIGURE 4.19 – Post-traitement des IP du tir froid sur une cible cristallisée et comparaison entre les diffractogrammes obtenus à l'ISCR avec un diffractomètre classique et celui obtenu avec la boîte de diffraction au LULI.

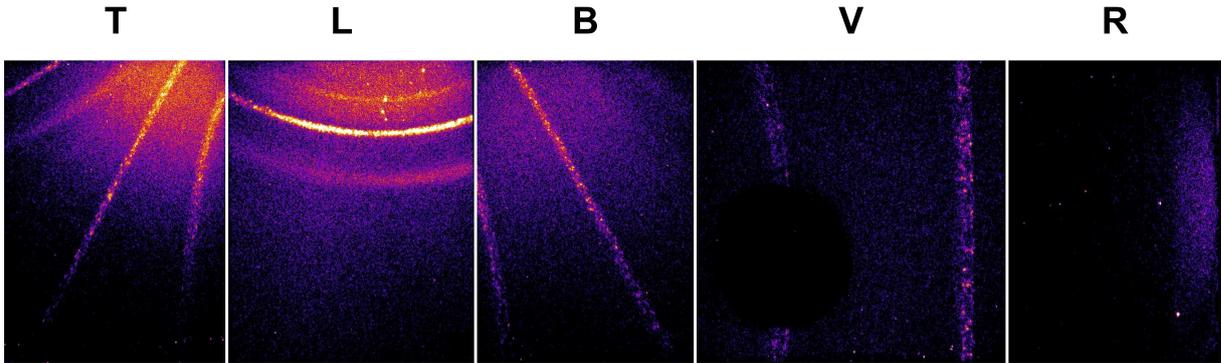
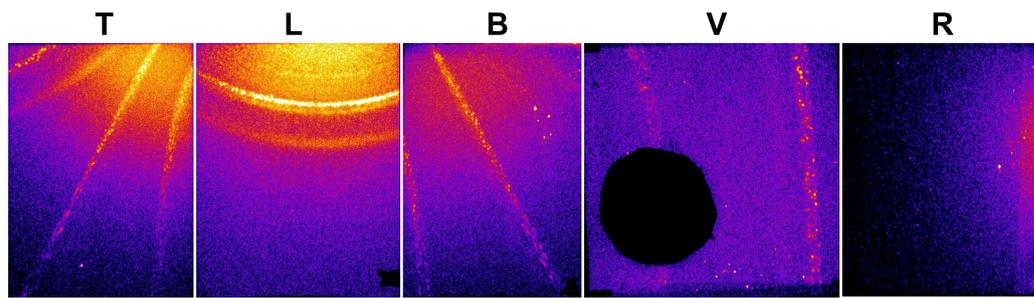


FIGURE 4.20 – Tir 43 à froid pour servir de référence.

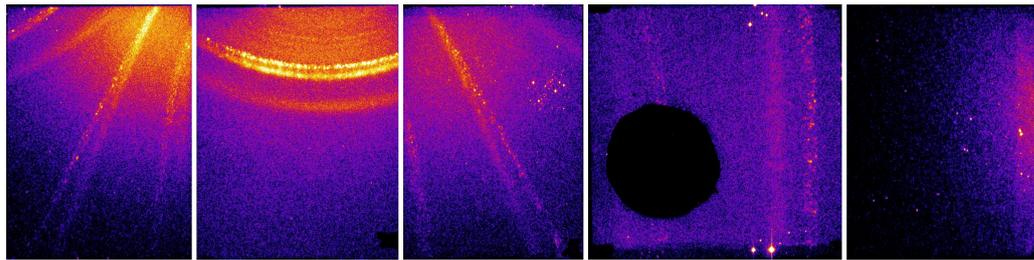
en fer et une fenêtre en diamant en face arrière. Nous en déduisons que ces nouvelles raies sont celles du diamant comprimé. Lors d'un même tir, nous sommes donc capable de sonder à la fois le diamant "froid" et le diamant comprimé au passage de l'onde de choc. En effet, la compression du diamant diminue la distance interréticulaire d ce qui a pour effet, d'après la relation 4.1, d'augmenter la position 2θ de la raie. Mis à part les raies du diamant doublées, il semblerait qu'il n'y ai rien d'autre de pertinent à relever sur ce tir concernant l'échantillon de verre métallique d'après les IP.

Passons aux quatre tirs suivants qui, cette fois, semblent montrer des signes de cristallisation. En effet, dès le tir 46, on peut distinguer de nombreuses raies sur la partie supérieure de l'IP L. Cette observation est confirmée par les tirs suivant. Il faut tout de même rester prudent car nous savons qu'à ces positions en 2θ se trouve une raie du diamant doublée par la compression. Cependant, nous arrivons à distinguer trois voire quatre raies ce qui impliquerait possiblement un début de cristallisation de nos échantillons sous choc.

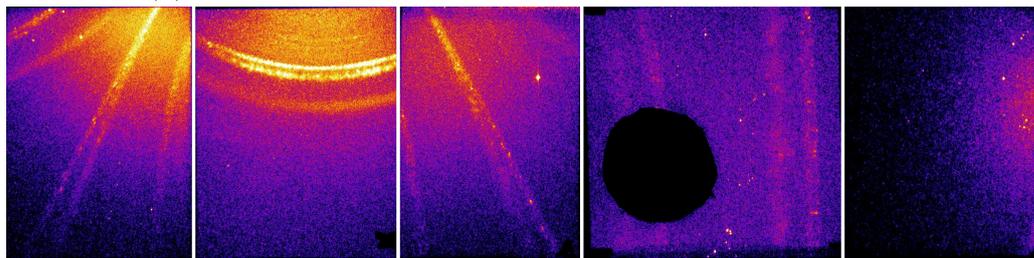
Pour nous en convaincre, nous appliquons la procédure habituelle pour analyser les IP en les projetant dans le plan $(2\theta - \phi)$ et en construisant les diffractogramme par intégration azimutale. Pour faciliter la comparaison et mettre en évidence l'apparition des pics de cristallisation, on rassemble sur la Figure 4.22 les diffractogrammes de la cible cristallisée (sans fenêtre diamant en face arrière), d'un tir froid sur un échantillon amorphe pour servir de référence, du tir 49 ne montrant, *a priori*, aucun signe d'un quelconque changement structurel à première vue d'après les IP et du tir 46 qui nous intéresse ici car c'est celui qui présente les résultats les plus marquants. En effet, sur la Figure 4.22d du tir 46, on distingue clairement la présence de quatre pics entre 43° et 53° (numérotés 1 à 4). En comparant ce diffractogramme avec celui du tir 43 de référence (Figure 4.22b), on constate que le pic numéroté 2 correspond au diamant froid. Tous les pics du diamant froid étant doublés sous choc, et en considérant l'écart entre les deux pics les plus intenses autour de 55° (numérotés 5 et 6), on peut avancer sans prendre trop de risque que le pic numéroté 3 correspond au diamant comprimé. Par conséquent, parmi les 4 pics se trouvant entre 43° et 53° , il reste les pics 1 et 4 qui correspondraient nécessairement au verre métallique $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ choqué. Ces pics sont bien la preuve que le verre métallique $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ cristallise sous choc ! De plus, la position de ces pics est très proche de celles



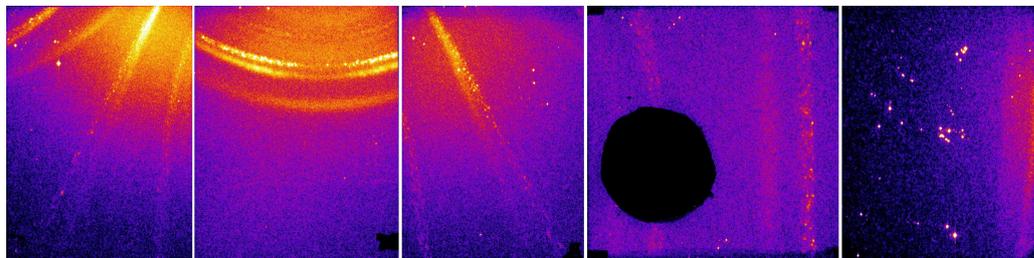
(a) Tir 49 - Pression estimée à 56 GPa - Pas de raies.



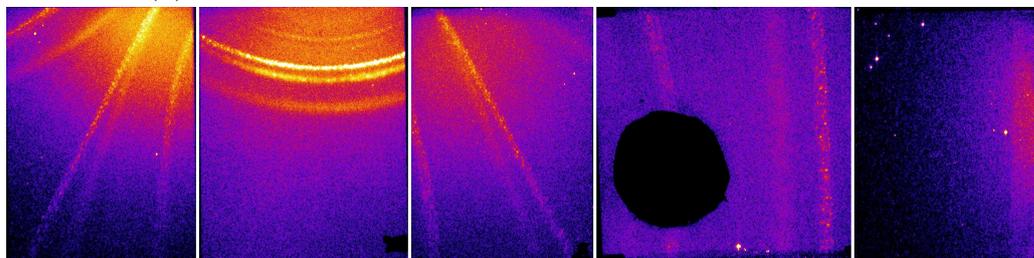
(b) Tir 46 - Pression estimée à 66 GPa - Présence de raies.



(c) Tir 45 - Pression estimée à 69 GPa - Présence de raies.

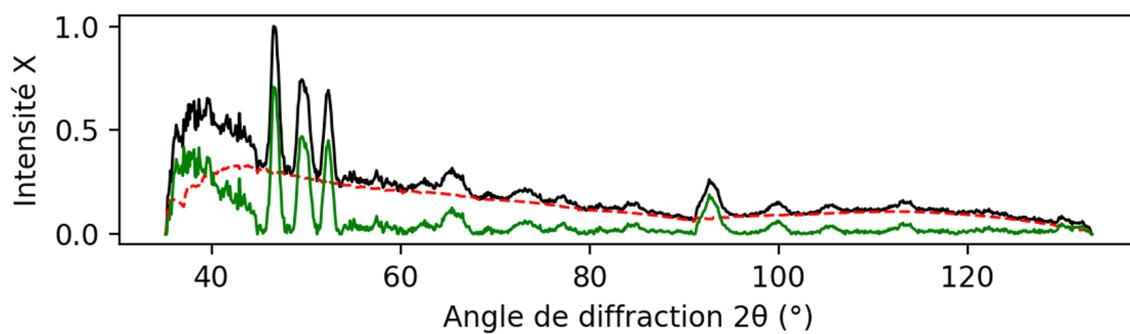


(d) Tir 47 - Pression estimée à 77 GPa - Présence de raies.

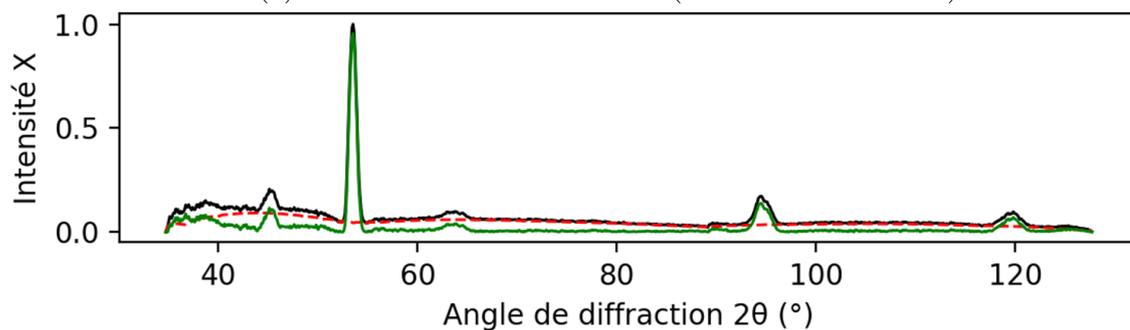


(e) Tir 48 - Pression estimée à 85 GPa - Présence de raies.

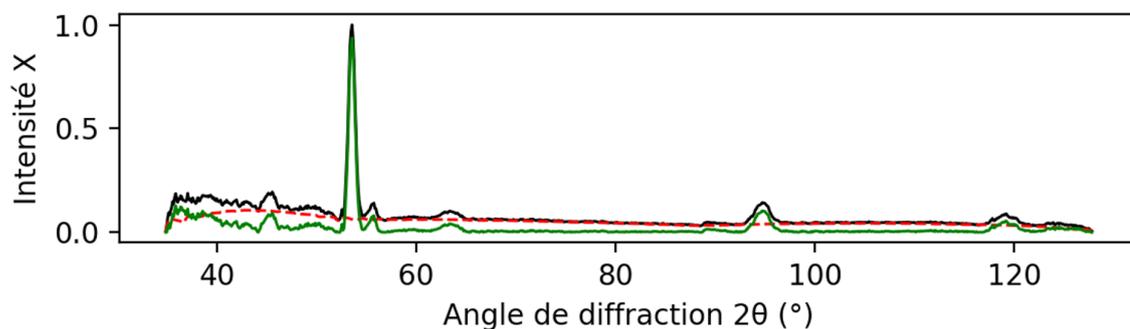
FIGURE 4.21 – Comparaison des IP pour différents niveaux de pression. Seules les IP du tir 49 ne montrent aucune raies. Pour les autres tirs, les raies se situent aux petits angles, c'est à dire sur la partie supérieure de l'IP L.



(a) Tir 3 sur la cible cristallisée (sans fenêtre diamant).



(b) Tir 43 de référence.



(c) Tir 49 - Pression estimée à 56 GPa - Pas de pics.

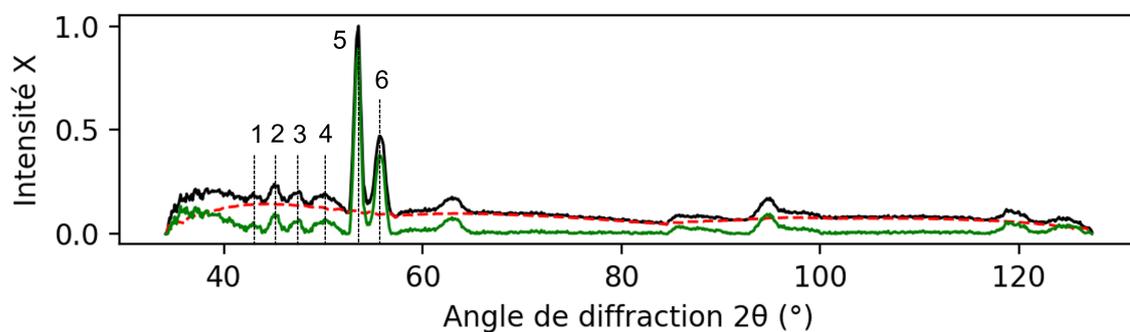
(d) Tir 46 - Pression estimée à 66 GPa - Présence de pics entre 43° et 53° .

FIGURE 4.22 – Comparaison de différents diffractogrammes pour mettre en évidence l'apparition de pics de cristallisation.

des 3 pics les plus intenses de la [Figure 4.22a](#) sur la cible cristallisée entre 45° et 55° . Il est également tout à fait possible qu'aux vues de leurs positions, les pics 2 et 3, relatifs au diamant au repos et comprimé, masquent d'autres pics de la cible en verre métallique choquée. Cela permettrait d'expliquer le peu de différence d'intensité que l'on observe entre le pic 2 et 3 par rapport aux pics 5 et 6. Le pic 3 pourrait être à la fois une réponse du diamant comprimé et une réponse de la cible en verre métallique comprimée. Terminons avec le tir 49 ([Figure 4.22c](#)). Maintenant que nous avons vu que les raies observées sur les IP de la [Figure 4.21](#) (tirs 45 à 48) sont effectivement dues à de la cristallisation sous choc, nous pourrions être tenté, à partir de cette figure uniquement, d'avancer que cette cristallisation apparaît entre 56 GPa (tir 49) et 66 GPa (tir 46). Cependant, les diffractogrammes de la [Figure 4.22](#) montrent qu'il faut être bien plus nuancé dans notre discussion. Il est vrai que l'on ne distingue pas de pic entre 43° et 53° autre que celui du diamant froid, correspondant au pic 2. Cela dit, on ne distingue pas non plus le pic 3, et le pic 6 est, quant à lui, bien moins intense pour le tir 49 par rapport au tir 46. Les raies du diamant choqué apparaissent bien moins clairement pour le tir 49. La raison de l'absence de signal entre 43° et 53° pourrait donc être tout autre qu'une absence de cristallisation. On pourrait tout simplement ne pas la voir pour une raison encore indéterminée. Cela n'est *a priori* pas dû à une quantité de rayons X plus faible pour le tir 49 car les intensités laser pour générer les rayons X ne vont pas dans ce sens (1,58 PW/cm² pour le tir 46 et 1,83 PW/cm² pour le tir 49).

4.2.5 Méthodes pour estimer la pression

La fenêtre en diamant collée en face arrière de la cible a bien souvent rendu compliqué le post-traitement des images streak du VISAR ligne. Si bien que pour la grande majorité des tirs avec une fenêtre diamant en face arrière, nous n'avons pas été en mesure de déterminer la vitesse à l'interface entre le diamant et le verre métallique - ou encore la vitesse de surface libre du diamant - pour ensuite remonter à la vitesse matérielle dans la cible $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, et enfin, à la pression induite par l'onde de choc. Il était en effet très difficile voire impossible de faire correspondre les deux VISAR. C'est pourquoi, nous avons eu recours à trois différentes méthodes pour estimer les niveaux de pression atteints lors des tirs présentés dans la sous-section précédente.

La première méthode, probablement la moins précise, consiste à estimer la pressions à partir de tirs sans fenêtre en face arrière. On s'assure pour cela que les conditions laser, en termes d'énergie, de temps d'impulsion et de taille de tâche focale, sont identiques. Sans fenêtre en face arrière, la pression induite dans le choc est déterminée de la même manière que pour l'obtention des points d'Hugoniot (3.1). Si les conditions laser sont identiques entre un tir avec et sans fenêtre en face arrière, on suppose que la pression induite par l'onde de choc dans la cible en verre métallique est également identique.

Pour la deuxième méthode, on détermine la vitesse de l'onde de choc dans le diamant à partir de son temps de traversée dans la fenêtre de 20 μm . Pour faciliter la lecture de l'image du VISAR ligne [Figure 4.23](#), on délimite le temps de traversée dans le diamant avec des traits en pointillés. Le comportement sous choc du diamant étant bien connu à ces niveaux de pression, on est en mesure, à partir de la vitesse de l'onde de choc et des

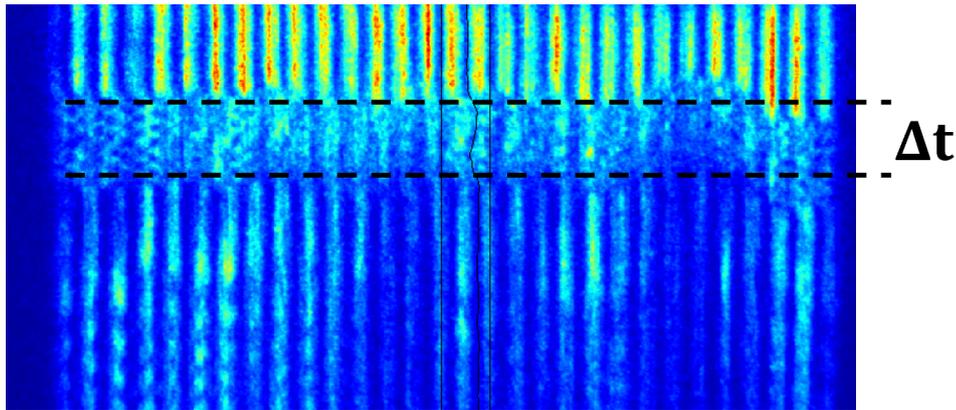


FIGURE 4.23 – Détermination du temps de traversée de l'onde de choc dans la fenêtre de diamant collée en face arrière de notre échantillon en verre métallique.

données d'Hugoniot (tables SESAME), de remonter à la vitesse matérielle du diamant et à la pression induite. On détermine enfin la pression dans le verre métallique par désadaptation d'impédance (cf 3.1.1.4 sur la réflexion et la transmission des ondes de choc à une interface).

Enfin, la troisième méthode utilisée pour estimer la pression repose sur le décalage $\Delta\theta$ de la première raie (ou du premier pic) de cristallisation He_α entre le diamant dit "froid", qui sert de référence, et le diamant comprimé. Connaissant la position de ce pic pour le diamant comprimé, on est capable de remonter à la distance interréticulaire du diamant avec la loi de Bragg (4.1). La distance interréticulaire nous permet de calculer la densité du diamant comprimé et, toujours avec les tables SESAME pour l'Hugoniot du diamant, de remonter à la pression. Une fois la pression dans le diamant connue, on remonte à la pression dans le verre métallique toujours par désadaptation d'impédance.

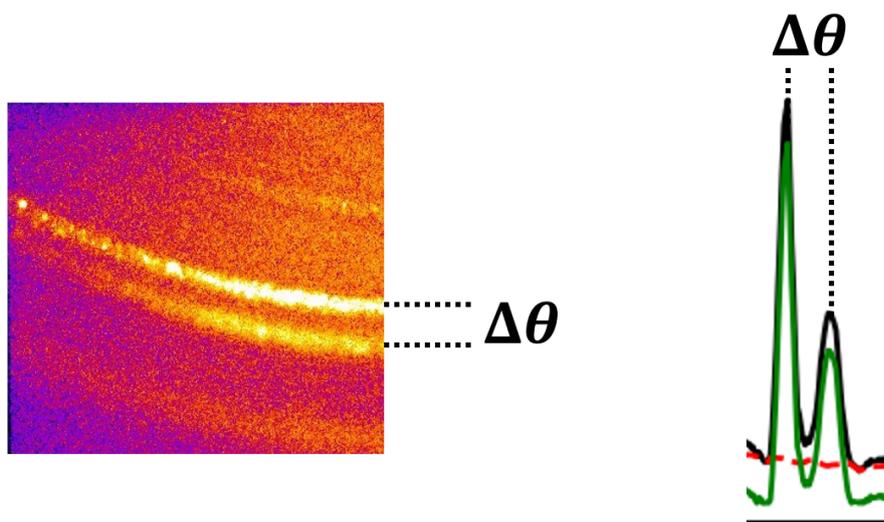


FIGURE 4.24 – Détermination du décalage des raies / pics de diffraction entre le diamant "froid" et le diamant comprimé.

4.2.6 Conclusion et perspectives

En conclusion, les résultats présentés dans ce chapitre permettent d'affirmer qu'il y a bien de la cristallisation sous choc dans nos échantillons ce qui constitue un résultat important de ces travaux de thèse. Les discussions et analyses de ces résultats sont pour l'instant limitées car nous ne sommes pas en mesure de donner le niveau de pression minimal nécessaire pour enclencher la cristallisation, et encore moins identifier les phases cristallines qui se sont formées. Néanmoins, nous avons réussi à montrer que les doutes que nous avions avant cette campagne expérimentale étaient fondés et que l'étude doit être complétée par d'autres campagnes expérimentales pour davantage pousser l'analyse de ce que nous avons observé. Les résultats présentés ici sont suffisants pour justifier une demande d'accès à une plus grande installation telle que l'European XFEL (pour X-ray Free-Electron Laser). Cette installation est bien plus adaptée pour étudier la cristallisation sous choc. De plus, la cadence de tir plus élevée permettrait d'étudier plusieurs compositions de verres métalliques pour étudier l'influence de la composition sur la cristallisation sous choc. Si d'autres compositions cristallisent sous choc, il serait intéressant de comparer les différents seuils de pressions nécessaires pour enclencher la cristallisation en fonction de la composition du verre métallique.

Modélisation et simulation numérique : enfin une équation d'état pour les verres métalliques ZrCuAl ?

Une dictature c'est quand les gens sont communistes, déjà. Qu'ils ont froid, avec des chapeaux gris et des chaussures à fermeture éclair. C'est ça, une dictature, Dolorès

Hubert Bonisseur de La Bath, 1967.

Sommaire

5.1	Équation d'état de Mie-Gruneisen référencée à une isotherme	142
5.1.1	Étude paramétrique sur K_0 , K'_0 et Γ_0 pour l'isotherme de Birch	146
5.1.2	Détermination des coefficients K_0 , K'_0 et Γ_0	148
5.1.2.1	Avec un algorithme d'optimisation	148
5.1.2.2	Avec des formules issues de la littérature	150
5.1.2.3	Comparaison de ces modèles avec les données expérimentales	154
5.2	Simulation numérique	155
5.2.1	Implémentation de l'équation d'état sous forme polynomiale pour correspondre aux modèles proposés sur ESTHER et RA-DIOSS	155
5.2.2	Validation de l'équation d'état avec les résultats expérimentaux	156
5.2.2.1	Méthode	156
5.2.2.2	Résultats	158
5.3	Perspectives	162

Dernier chapitre de ce manuscrit, nous présentons ici le premier modèle d'équation d'état pour les verres métalliques ZrCuAl qui a été construit à partir des données expérimentales présentées dans la première section du [chapitre 4](#). Ce chapitre a vocation à faire le point sur le travail de modélisation et de simulation numérique entamée pendant la dernière année de ces travaux de thèse. Le nombre de points expérimentaux étant plus

conséquent que pendant les travaux de thèse de Benjamin Jodar [7], nous reprenons ici depuis le début la démarche qu'il avait entamés. Quelques exemples de simulations numériques sur des tirs en choc et en compression quasi-isentropique précéderont une partie sur les perspectives envisagées pour valider ce modèle.

5.1 Équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à une isotherme

À ce stade de notre étude sur le comportement dynamique des verres métalliques ZrCuAl, l'apport des simulations numériques serait double : prédire la réponse de notre matériau à une sollicitation dynamique, pour dimensionner au mieux les prochaines campagnes expérimentales, et être capable de faire varier certains paramètres matériaux ce qui reviendrait à tester plusieurs compositions de verres métalliques dans le but d'identifier des nouvelles compositions optimales pour des sollicitations spécifiques.

Une sollicitation mécanique ou thermodynamique est décrite par le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ telle que :

$$\bar{\sigma} = \bar{S} - P\bar{I} \quad (5.1)$$

Avec \bar{S} la partie déviatorique et $P\bar{I}$ la partie hydrodynamique. De cette manière, on décompose la contrainte en une contribution isochore liée au cisaillement, qu'on modélise habituellement par une loi de comportement, et une contribution hydrodynamique liée à la pression et la température modélisée par une équation d'état. Ce chapitre est uniquement consacré à cette deuxième partie avec la construction d'un modèle d'équation d'état.

L'équation de fermeture $D = c_0 + su$, qui est une relation empirique, permet seulement de décrire les états sous choc et doit nécessairement être complétée par une équation d'état pour reproduire non seulement les états atteints sous choc, mais également ceux atteints sous compression quasi-isentropique ou encore lors d'une détente pour des expériences sur cibles épaisses soumises à de l'amortissement hydrodynamique. En effet, la relation d'état reliant la pression, l'énergie et le volume représente la surface d'état du matériau. La courbe d'Hugoniot appartient à cette surface. L'équation d'état permet donc de relier les variables d'état pour tous les états de la matière, et pas uniquement aux états choqués (contrairement aux équations de Rankine-Hugoniot).

Cette équation d'état constituant un premier jet, et à défaut d'avoir un modèle plus adapté pour notre alliage métallique amorphe, nous optons pour un modèle qui a déjà fait ses preuves dans le domaine des chocs pour de nombreux métaux polycristallins, à savoir l'équation d'état de Mie-Grüneisen [100] :

$$P(v, e) - P_{ref}(v) = \frac{\Gamma(v)}{v} (e - e_{ref}(v)) \quad (5.2)$$

Avec P la pression, e l'énergie interne spécifique, v le volume spécifique ($v = \frac{1}{\rho}$) et Γ le coefficient de Grüneisen tel que :

$$\Gamma = \frac{3\alpha K_s V}{C_p} = \frac{3\alpha K_T v}{C_v} \quad (5.3)$$

Avec α le coefficient de dilatation thermique, K_s et K_T respectivement les coefficients de compressibilité à entropie constante et à température constante, et C_p et C_v respectivement la capacité calorifique à pression constante et à volume constant. Enfin, P_{ref} et e_{ref} correspondent à la pression et à l'énergie interne en fonction du volume d'un état de référence valable pour une courbe de la surface d'état, et judicieusement choisi pour construire l'équation d'état de Mie-Grüneisen.

Nous avons en théorie plusieurs choix possible pour l'état de référence. La relation de Mie-Grüneisen peut en effet être référencée à une isotherme, à la courbe d'Hugoniot ou encore à l'isentrope. En plus d'être limité à des vitesses matérielles inférieures à 1 km/s, le travail effectué sur les isentropes lors de ces travaux de thèse, et discuté dans le [chapitre 4 \(3.3\)](#), n'est pour l'instant pas suffisamment étayé pour envisager une isentrope comme état de référence dans la construction de l'équation d'état. Lors de ses travaux de thèse, Benjamin Jodar [7] avait, dans un premier temps tenté, de référencer l'équation d'état à une isotherme, avant de se rabattre sur la courbe d'Hugoniot. Malheureusement, les données expérimentales ne permettaient pas d'aboutir à une équation d'état correcte, quelle que soit la méthode utilisée.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous faisons le choix de l'équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à une isotherme. Nous comptons sur un jeu de données expérimentales conséquent, et des approximations relativement fortes pour construire un premier modèle fiable. Notamment, nous ne considérons qu'une seule équation d'état pour décrire l'ensemble des données expérimentales des régimes R_1 , R_2 et R_3 , mettant ainsi de côté le régime R_4 qui pose encore de nombreuses questions pour nos compositions de verre métallique. Surtout, nous omettons la cristallisation sous choc mise en évidence dans le chapitre précédent. La modélisation ainsi définie doit pouvoir vérifier la courbe d'Hugoniot telle que :

$$P_H(v) - P_F(v) = \frac{\Gamma(v)}{v} (e_H(v) - e_F(v)) \quad (5.4)$$

Avec P_H , e_H , P_F et e_F respectivement la pression et l'énergie interne spécifique correspondants à l'Hugoniot et à l'isotherme. Retravajons la forme de cette relation à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie issue des relations de Rankine-Hugoniot (3.7) que l'on peut écrire sous la forme :

$$e_H(v) = \frac{1}{2} (P_H(v) + P_0) (v_0 - v) + e_0 \quad (5.5)$$

Ce qui nous donne une fois injectée dans 5.4 :

$$P_H(v) - P_F(v) = \frac{\Gamma(v)}{v} \left[\frac{1}{2} (P_H(v) + P_0) (v_0 - v) + e_0 - e_F(v) \right] \quad (5.6)$$

Ce qui revient à :

$$P_H(v) = \frac{1}{1 - \frac{\Gamma(v)}{2v} (v_0 - v)} \left[P_F(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} \left((e_0 - e_F(v)) + P_0 \frac{(v_0 - v)}{2} \right) \right] \quad (5.7)$$

En faisant l'hypothèse classique $\frac{\Gamma(v)}{v} = \text{constante} = \frac{\Gamma_0}{v_0}$, on obtient :

$$P_H(v) = \frac{2v_0}{2v_0 - \Gamma_0 (v_0 - v)} \left[P_F(v) + \frac{\Gamma_0}{v_0} \left((e_0 - e_F(v)) + P_0 \frac{(v_0 - v)}{2} \right) \right] \quad (5.8)$$

Avec $e_F(v) = f_F(v) + T_0 s_F(v, T_0)$ où $f_F(v)$, T_0 et $s_F(v, T_0)$ représentent respectivement l'énergie libre massique de la contribution froide, la température (300 K) et l'entropie massique de la contribution froide. Sans rentrer davantage dans le détail des calculs, nous pouvons exprimer $f_F(v)$ et $s_F(v, t_0)$ à l'aide des formes différenciées de l'énergie libre d'Helmholtz $df = -Pdv - sdT$ et de l'entropie $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT$ pour aboutir à :

$$f_F(v) = f(v_0, T_0) - \int_{v_0}^v P_F(v, T_0) dv \quad (5.9)$$

$$s_F(v, T_0) = s(v_0, T_0) + \frac{\Gamma_0}{v_0} c_{v_0} (v - v_0) \quad (5.10)$$

Enfin, il reste désormais à choisir l'isotherme avec laquelle on souhaite travailler entre celle de Birch [101], de Brennan-Stacey [102], de Vinet [103] et de Hama-Suito [104] pour l'expression de $P_F(v)$:

$$\text{Birch : } P_B(v, T_0) = \frac{3}{2} K_0 \left[\chi^{-7} - \chi^{-5} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) (\chi^{-2} - 1) \right] \quad (5.11)$$

$$\text{Brennan-Stacey : } P_{BS}(v, T_0) = \frac{3K_0\chi^{-4}}{3K'_0 - 5} \left[\exp \left[\frac{(3K'_0 - 5)(1 - \chi^3)}{3} \right] - 1 \right] \quad (5.12)$$

$$\text{Vinet : } P_V(v, T_0) = 3K_0\chi^{-2} (1 - \chi) \exp \left[\frac{3}{2} (K'_0 - 1) (1 - \chi) \right] \quad (5.13)$$

$$\text{Hama-Suito : } P_{HS}(v, T_0) = 3K_0\chi^{-5} (1 - \chi) \exp \left[\frac{2}{3} (K'_0 - 3) (1 - \chi) + \left[\xi - \frac{3}{2} \right] (1 - \chi)^2 \right] \quad (5.14)$$

Avec $\chi = \frac{v}{v_0}^{\frac{1}{3}}$ et $\xi = \frac{3}{8} (K'_0 - 1) (K'_0 + 3) - \frac{3}{5} K_0'^2 + \frac{1}{5}$. Pour faire ce choix, nous comparons les différents modèles de Mie-Grüneisen référencés à ces quatre isothermes en considérant un premier jeu de paramètres pour K_0 , K'_0 et Γ_0 , calculés à partir des paramètres matériaux de nos compositions, ou issus de la littérature sur des verres métalliques base zirconium. Le module de compressibilité est calculé avec le module d'Young et le coefficient de Poisson à l'aide de la relation :

$$K_0 = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (5.15)$$

Ainsi, en considérant la moyenne des modules de compressibilité calculés à partir des modules d'Young et coefficients de Poisson mesurés sur le $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ synthétisé par l'IMR, le $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ synthétisé par le SIMaP et l'IMR, et les données issues de [105] sur du $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ et $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ également synthétisés par l'IMR, on obtient au final un module de compressibilité $K_0 = 110$ GPa. Concernant sa dérivée première par rapport à la pression à volume constant K'_0 , les travaux de Wang *et al.* [106] rapportent des valeurs de 4,058 pour du $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ et 3,942 sur du $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_9\text{Be}_{22,5}\text{C}_1$. On considère donc $K'_0 = 4$ dans un premier temps. Pour Γ_0 , Benjamin Jodar [7] rapporte une valeur de $\Gamma_0 = 1.65$ pour les compositions $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ et $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ calculée à partir des données de [105]. Enfin, parmi les paramètres qui resteront fixés dans la suite de cette étude, nous considérons $f_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{v_0} = 340 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Pour le dernier, nous faisons l'hypothèse que $c_p \approx c_v$ ¹ et nous nous référons à la valeur

1. D'après [7] $c_p - c_v \approx 0,55 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour du $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22}$ à 300 K en utilisant la relation de Mayer généralisée.

de c_{p0} rapportée par Jiang *et al.* [107] sur du $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$, donc une composition très proche des nôtres. C'est ici aussi une hypothèse relativement forte car cette valeur de c_p étant considérée constante, on ne prend pas en compte sa dépendance à la température, et notamment le saut de c_p à la température de transition vitreuse mis en évidence par Jiang *et al.* [107].

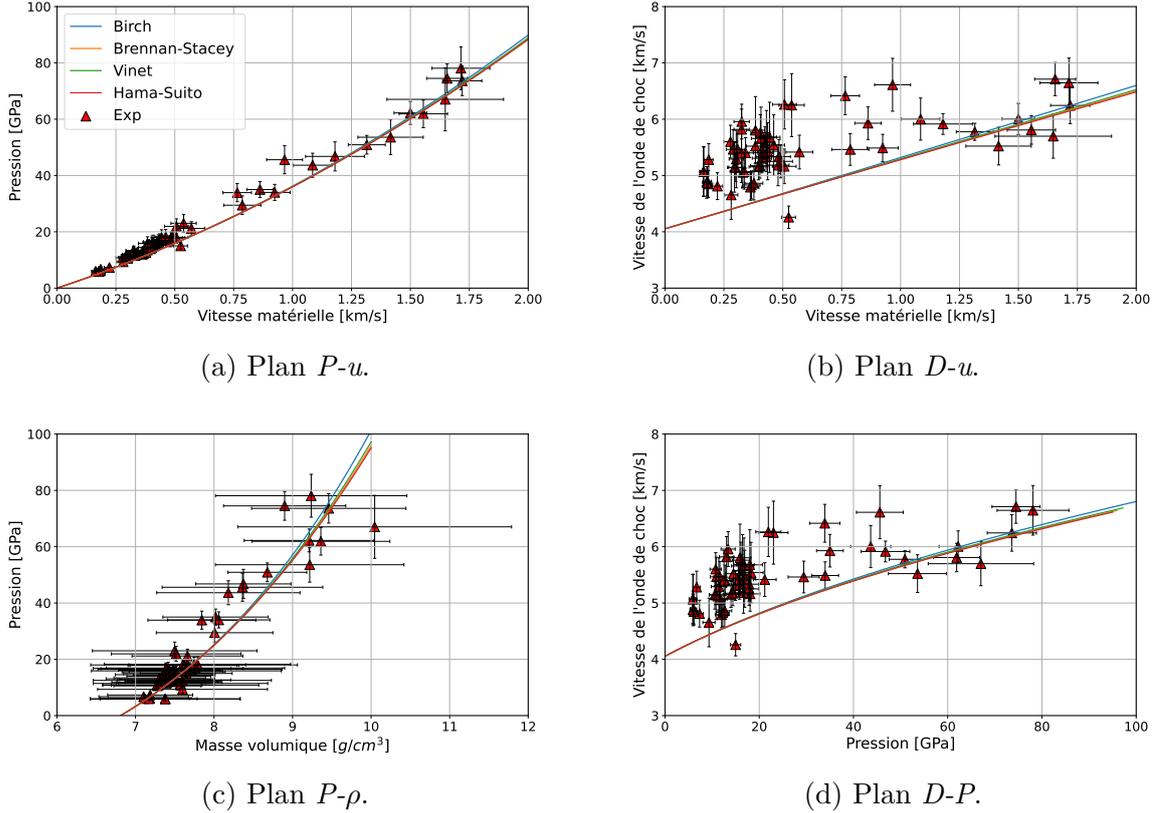


FIGURE 5.1 – Comparaison des équations d'état de Mie-Grüneisen référencées à l'isotherme de Birch (en bleu), de Brennan-Stacey (en orange) de Vinet (en vert) et de Hama-Suito (en rouge) avec les données expérimentales. Les paramètres pour de tels résultats sont les suivants : $K_0 = 110$ GPa, $K'_0 = 4$, $\Gamma_0 = 1.65$, $f_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{v0} = 340 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Une fois la pression calculée pour chaque valeur de volume spécifique v à partir de la relation de Mie-Grüneisen référencée à chacune des quatre isothermes proposées, on détermine les valeurs de vitesse matérielle u , et de vitesse de l'onde de choc D , à partir des relations d'Hugoniot qui donnent :

$$D = \sqrt{\frac{P\rho}{\rho_0(\rho - \rho_0)}} \quad (5.16)$$

$$u = D \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \quad (5.17)$$

Sur la Figure 5.1, on compare les quatre équations d'état ainsi obtenues avec les données expérimentales projetées sur les plans $P-u$, $D-u$, $P-\rho$ et $D-P$. On remarque d'une

part que le choix de l'isotherme n'a pas d'influence sur l'allure des courbes pour les niveaux de pressions et de vitesses matérielles considérées et, d'autre part, qu'il y a une marge de progression sur le choix des paramètres pour mieux décrire les données expérimentales. Cette proximité entre les différents modèles peut cependant dépendre du jeu de paramètres considéré. Cette première section de ce chapitre est donc dédiée à l'optimisation de ce jeu de paramètres par différentes méthodes et au choix de l'isotherme. Pour fixer le domaine d'étude, on restreint la variable ρ entre $\rho = \rho_0 = 6,91 \text{ g/cm}^3$ et $\rho = 10 \text{ g/cm}^3$ pour recouvrir l'ensemble de nos données expérimentales (Figure 5.1c).

5.1.1 Étude paramétrique sur K_0 , K'_0 et Γ_0 pour l'isotherme de Birch

Cette première sous-section se concentre sur l'influence de chaque paramètre K_0 , K'_0 et Γ_0 sur l'allure générale de l'équation d'état en nous limitant cette fois aux plans $P-u$ et $D-u$. Étant donné la proximité entre les différentes courbes de la Figure 5.1, nous proposons de faire l'étude paramétrique en ne considérant que l'isotherme de Birch. Le jeu de paramètres par défaut est celui de la (Figure 5.2a), nous faisons ensuite varier les paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 individuellement.

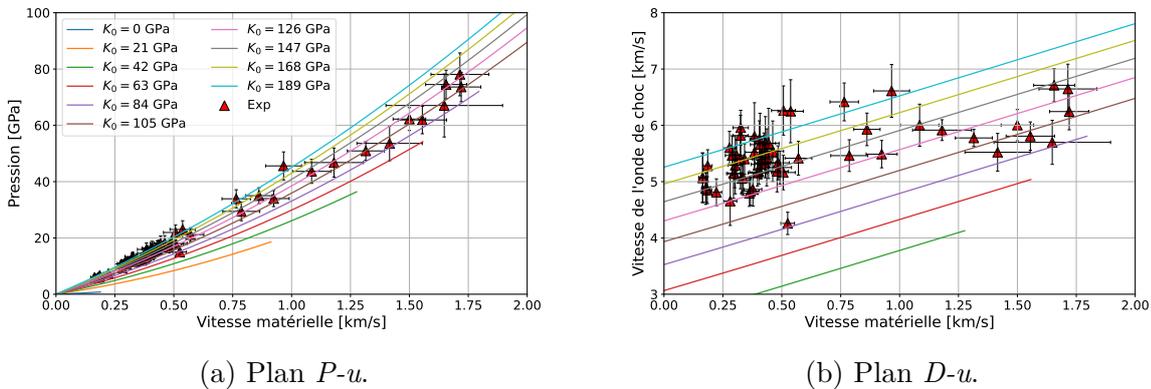


FIGURE 5.2 – Influence du module de compressibilité K_0 sur l'allure de l'équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à l'isotherme de Birch.

Commençons par le module de compressibilité K_0 sur la Figure 5.2. Comme on peut le voir sur le plan $P-u$ (Figure 5.2a), et sur le plan $D-u$ (Figure 5.2b), modifier la valeur de K_0 a deux effets sur les courbes. En effet, dans le plan $P-u$, en augmentant la valeur de K_0 , on augmente non seulement la pente de la polaire de choc mais également les domaines de pressions et de vitesses matérielles parcourues par l'équation d'état pour des valeurs de ρ identiques (entre $6,9 \text{ g/cm}^3$ et 10 g/cm^3). Dans ce plan, un module de compressibilité autour de 126 GPa semble être un bon candidat pour compléter les valeurs de $K'_0 = 4$ et $\Gamma_0 = 1.65$. Dans le plan $D-u$, les différentes équations d'état sont des droites parallèles entre elles, et augmenter K_0 a pour effet d'augmenter l'ordonnée à l'origine, et donc de déplacer les droites verticalement. Aucune valeur du module de compressibilité ne décrit correctement l'ensemble des données expérimentales mais, $K_0 = 126 \text{ GPa}$ semble être le

meilleur compromis.

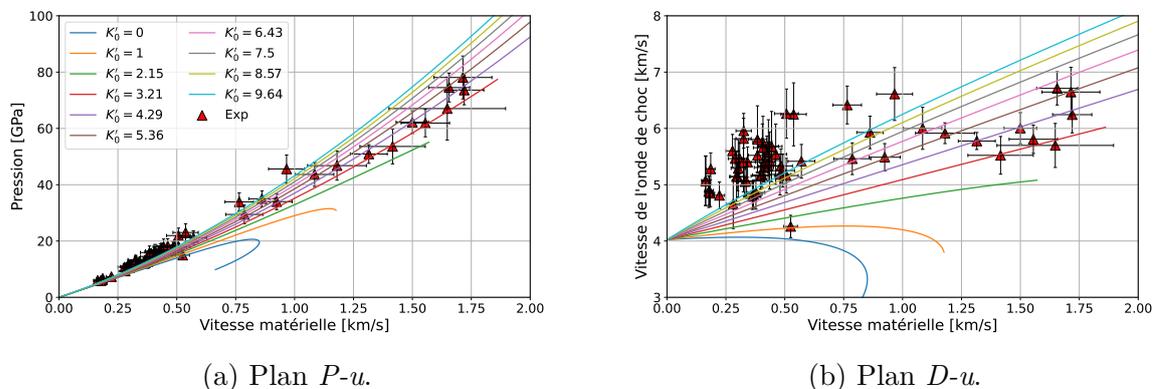


FIGURE 5.3 – Influence de la dérivée première par rapport à la pression à volume constant du module de compressibilité K'_0 sur l'allure de l'équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à l'isotherme de Birch.

Passons à la dérivée première par rapport à la pression à volume constant du module de compressibilité K'_0 sur la Figure 5.3. Dans le plan $P-u$, des observations similaires peuvent être faites quant aux effets d'une augmentation de K'_0 , à savoir une pente plus importante de la polaire de choc et un domaine de pressions et de vitesses matérielles parcourues plus conséquent. Dans le plan $D-u$, en revanche, augmenter K'_0 n'a aucun effet sur l'ordonnée à l'origine mais uniquement sur la pente de la courbe qui augmente également. Ici aussi, on peut trouver une valeur de K'_0 permettant de relativement bien recouvrir les données expérimentales dans le plan $P-u$ ($K'_0 \approx 4,3$) mais pas dans le plan $D-u$.

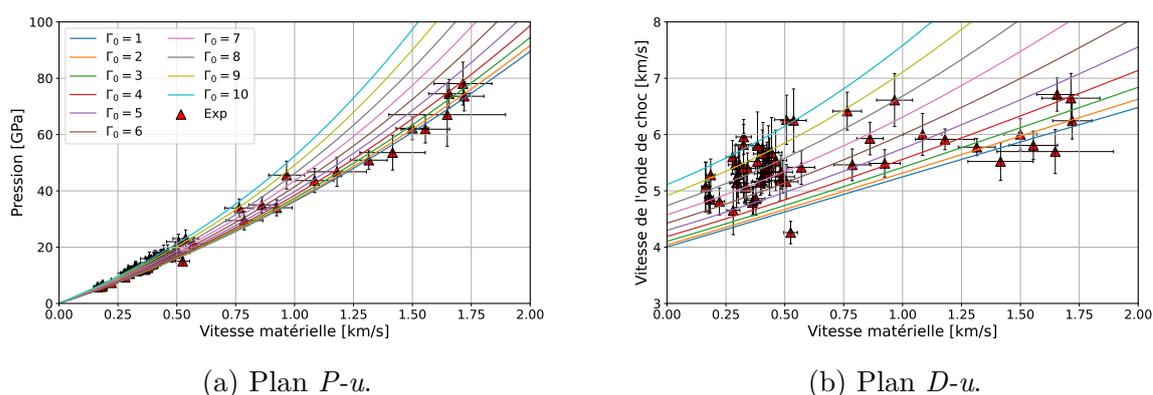


FIGURE 5.4 – Influence du coefficient de Grüneisen Γ_0 sur l'allure de l'équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à l'isotherme de Birch.

Terminons avec le dernier paramètre Γ_0 sur la Figure 5.4. Cette fois, peu importe la valeur de Γ_0 considérée, la plage de données recouverte contient tous les points expérimentaux. Ici encore, une augmentation de Γ_0 augmente la pente de la polaire de choc

dans le plan $P-u$. Dans le plan $D-u$, l'effet d'une augmentation de Γ_0 est un mélange des observations faites pour K_0 et K'_0 . Autrement dit, augmenter Γ_0 augmente à la fois la pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine.

Cette étude paramétrique montre la difficulté à trouver un jeu de paramètres qui permet de correctement décrire les données expérimentales, à la fois dans le plan $P-u$, mais aussi dans le plan $D-u$, si on se contente de modifier les paramètres individuellement.

5.1.2 Détermination des coefficients K_0 , K'_0 et Γ_0

5.1.2.1 Avec un algorithme d'optimisation

On présente dans cette partie les jeux de paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 déterminés pour chaque isotherme par un algorithme d'optimisation utilisant la méthode Évolutionnaire (intégrée dans Microsoft Excel). Cet algorithme fait varier ces paramètres sur les plages de valeurs $50 \text{ GPa} \leq K_0 \leq 250 \text{ GPa}$, $0 \leq K'_0 \leq 10$ et $0 \leq \Gamma_0 \leq 10$ - encore une fois sans se soucier du sens physique hormis celui imposé par les bornes - dans le but de minimiser un coefficient d'erreur défini par la relation suivante pour N points expérimentaux :

$$Err = \sum_{i=1}^N \frac{|P_H(v_i) - P_i^{exp}|}{P_H(v_i)} + \sum_{i=1}^N \frac{|D_H(v_i) - D_i^{exp}|}{D_H(v_i)} + \sum_{i=1}^N \frac{|u_H(v_i) - u_i^{exp}|}{u_H(v_i)} \quad (5.18)$$

Avec P^{exp} , P_H , D^{exp} , D_H , u^{exp} et u_H respectivement la pression, la vitesse de l'onde de choc et la vitesse matérielle, mesurées (ou calculées) expérimentalement et prédites par l'équation d'état pour chaque valeur $v_i = \frac{1}{\rho_i}$ calculée à partir des données expérimentales sous choc. Le coefficient d'erreur ainsi défini rend compte des écarts relatifs cumulés pour chaque couple modèle/expérience. On rassemble dans le [Tableau 5.1](#) les jeux de paramètres obtenus et sur la [Figure 5.5](#) on trace les différentes équations d'état avec les jeux de paramètres correspondants.

Paramètres	Birch	Brennan-Stacey	Vinet	Hama-Suito
K_0 [GPa]	170	195	193	193
K'_0	1,14	0,96	1,15	1,08
Γ_0	5,51	0	0	0,66
Err	22,50	22,97	22,96	22,97

TABLEAU 5.1 – Paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 déterminés par un algorithme d'optimisation utilisant la méthode Évolutionnaire pour minimiser l'erreur Err .

En comparant les coefficients d'erreur, l'isotherme de Birch se démarque des autres avec un coefficient de 22,50 contre 22,97 pour les trois autres isothermes. L'écart est cependant négligeable et ne doit pas, à lui seul, constituer un argument suffisant pour faire notre choix. En comparant l'allure des courbes sur les plans $P-u$, $D-u$, $P-\rho$ et $D-P$ de la [Figure 5.5](#), on remarque ici aussi que celle référencée sur l'isotherme de Birch se détache des autres à partir d'une pression d'environ 65 GPa correspondant à une vitesse matérielle d'environ 1,5 km/s. Quant aux trois autres courbes, elles sont parfaitement superposées

5.1. Équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à une isotherme

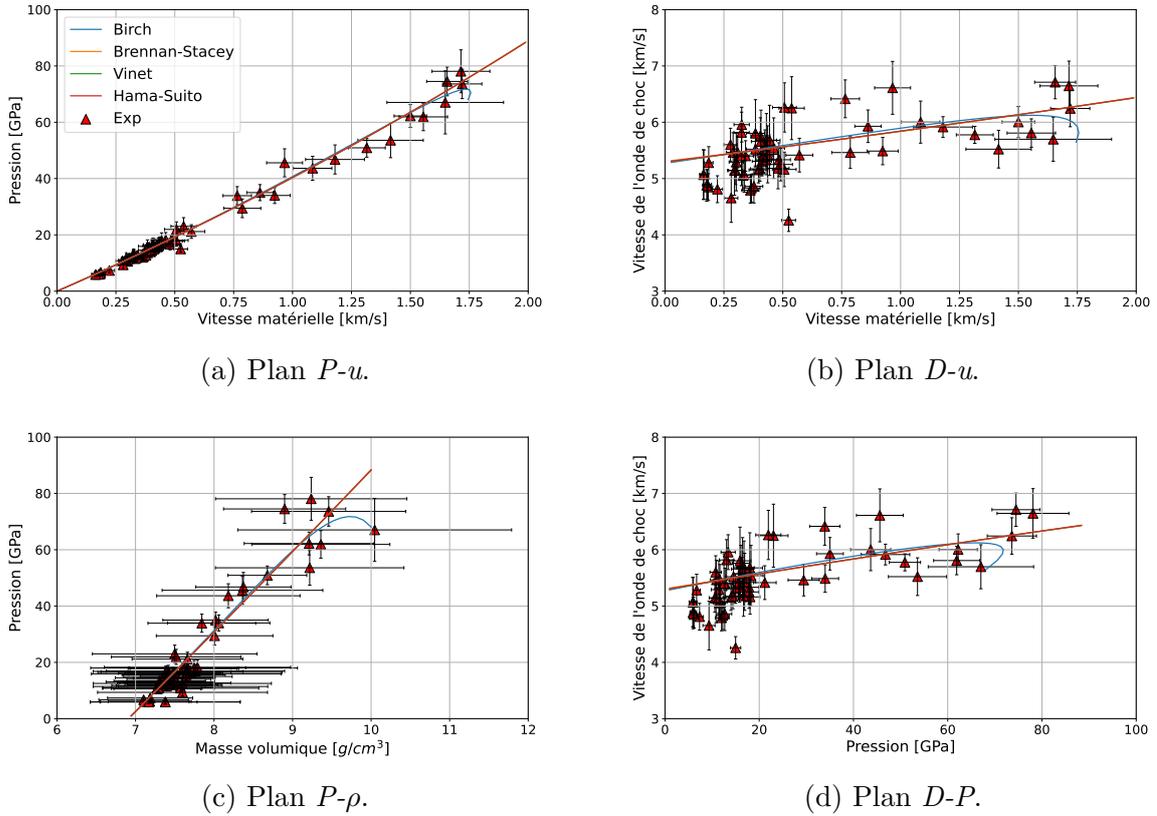


FIGURE 5.5 – Comparaison des équations d'état de Mie-Grüneisen référencées à l'isotherme de Birch (en bleu), de Brennan-Stacey (en orange) de Vinet (en vert) et de Hama-Suito (en rouge) avec les données expérimentales. Les paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 , déterminés par un algorithme d'optimisation, sont précisés pour chaque isotherme dans le [Tableau 5.1](#). Les autres paramètres sont quant à eux fixés à : $f_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{v_0} = 340 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

sur le domaine d'étude considéré. De plus, la courbe référencée sur l'isotherme de Birch avec le jeu de paramètres déterminé par l'algorithme d'optimisation montre une allure tout a fait surprenante, et surtout mathématiquement inacceptable, car à une vitesse matérielle de 1,75 km/s correspond plusieurs pressions et vitesses d'onde de choc. Même observation pour le plan $D-P$ autour de 70 GPa. Pour cette raison, nous mettons de côté ce modèle. Les trois autres donnant des résultats parfaitement similaires, le choix se portera uniquement sur le sens physique des valeurs déterminées. Les modules de compressibilité et leurs dérivées premières à volume constant sont quasi-identiques pour les trois modèles. C'est donc sur le coefficient de Grüneisen que notre attention se porte, et seul le modèle de Hama-Suito est acceptable car les autres préconisent un coefficient de Grüneisen égal à zéro. C'est donc ce dernier modèle que nous retenons avec cette méthode de détermination des coefficient K_0 , K'_0 et Γ_0 .

5.1.2.2 Avec des formules issues de la littérature

Les paragraphes précédents étaient uniquement centrés sur l'optimisation des paramètres nécessaires à la construction de l'équation d'état sans se soucier du sens physique des valeurs déterminées. Ce travail a notamment permis de montrer qu'il existe des jeux de paramètres permettant de relativement bien décrire nos données expérimentales d'Hugoniot. En effet, ces coefficients K_0 , K'_0 et Γ_0 ne sont pas de simples constantes ajustables. Elles ont un sens physique et peuvent être déterminées par certaines relations, empiriques pour deux d'entre elles, ou issues d'ouvrages de références dans le comportement dynamique des matériaux et utilisées dans de précédents travaux de recherches.

Commençons par le module de compressibilité K_0 qui peut être calculé à partir de la relation suivante tirée du livre *High-Pressure Shock Compression of Solids* de Asay et Shahinpoor [80] :

$$K_0 = \rho_0 c_0^2 \quad (5.19)$$

Avec ρ_0 et c_0 respectivement la masse volumique initial et la célérité du son à pression nulle dans le matériau [108]. Définie comme telle, cette relation est équivalente à la relation 5.15² et retourne un module de compressibilité de $K_0 = 116$ GPa en considérant les paramètres matériaux du $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ synthétisé par le SIMaP (cf Tableau 2.5) - on note que cette valeur est bien inférieure à celles déterminées par optimisation. Cependant, plutôt que d'utiliser la célérité du son à pression nulle, nous avons fait le choix d'utiliser la valeur de c_0 issue de la relation linéaire $D = c_0 + su$. Appliqué à nos points expérimentaux des régions R_1 à R_3 , on obtient la relation suivante (cf Figure 5.6) :

$$D = 5,06 + 0,71u \quad (5.20)$$

Soit $c_0 = 5,06$ km/s et $s = 0,71$. Ainsi, la relation 5.19 retourne cette fois un module de compressibilité déterminé à partir des données sous choc de $K_0 = 177$ GPa. Logiquement, le module de compressibilité augmente avec la pression. De plus, cette valeur est cette fois très proche de celles déterminées par optimisation.

Traisons le cas de Γ_0 avant de passer à K'_0 . Pour estimer ce coefficient de Grüneisen, Xu *et al.* [108] ont utilisé la relation tirée de livre *Dynamic Behavior of Materials* de M. A. Meyers [100] :

$$\Gamma_0 = 2s - 1 \quad (5.21)$$

Avec s le coefficient de la relation linéaire 5.20 ce qui nous donne un coefficient de Grüneisen $\Gamma_0 = 0,42$ estimé à partir des données d'Hugoniot.

Terminons avec K'_0 . Également d'après le livre [80], on peut aussi estimer K'_0 à partir du coefficient s de la relation 5.20 tel que :

$$K'_0 = 4s - 1 \quad (5.22)$$

Cette relation, utilisée dans les travaux de Martin *et al.* [56] pour construire une équation d'état à partir des données expérimentales sur du $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15,4}\text{Ni}_{12,6}\text{Al}_{10}$, retourne dans

2. On passe d'une relation à l'autre en exprimant le module d'Young et le coefficient de Poisson en fonction de la célérité des ondes longitudinales et transversales.

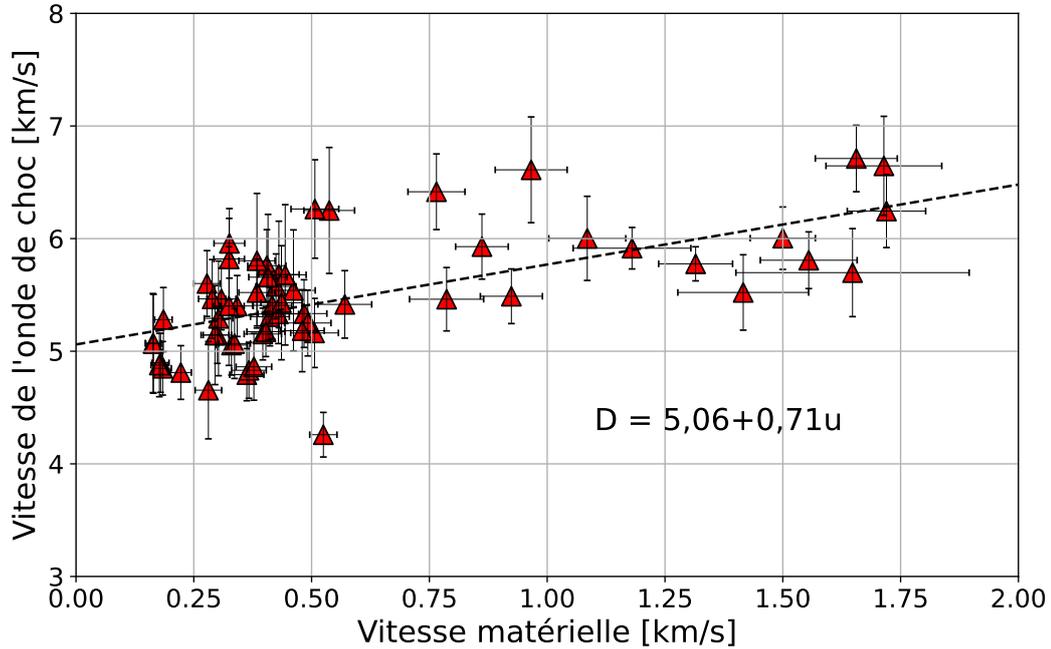


FIGURE 5.6 – Aperçu de la relation linéaire $D = 5,06 + 0,71u$ avec les données expérimentales.

notre cas une valeur K'_0 de 1,84. Dans sa troisième version, le livre *High-Pressure Shock Compression of Solids III* de Lee et Shahinpoor [109] propose une version corrigée de la relation 5.22 en introduisant un coefficient c tel que :

$$K'_0 = c(4s - 1) \quad (5.23)$$

D'après Steinberg *et al.* [110], ce coefficient c correspond au rapport entre la dérivée première du module de compressibilité déterminée par mesure ultrasonique, notée B_{po} , et déterminée à partir des données sous choc d'Hugoniot avec la relation 5.22. Soit :

$$c = \frac{B_{po}}{4s - 1} \quad (5.24)$$

Comme on peut le voir sur la Figure 5.7 tirée de [110] qui liste l'ensemble des valeurs de K'_0 calculées par ces deux méthodes, et le rapport c sur 36 matériaux testés, ce coefficient est compris entre 0,89 (rubidium à 195 K) et 1,5 (zirconium). Les différents coefficients listés dans ce tableau montrent l'importance de considérer la relation corrigée 5.23 plutôt que la relation 5.22. Il reste à déterminer qu'elle valeur de c choisir pour nos verres métalliques ZrCuAl. Une première possibilité serait de considérer la moyenne pondérée des coefficients calculés sur le zirconium, le cuivre et l'aluminium, soit un coefficient c de 1,3. Cependant, le comportement d'un verre métallique, amorphe par définition, n'a aucune raison d'être moyenné sur celui de ces composants pris un à un et, surtout, cristallisés. Par conséquent, nous avons décidé de déterminer ce coefficient par le même algorithme

Element	B_{po} (c)	$4S-1$ (d)	$\frac{B_{po}}{4S-1}$	Element	B_{po}	$4S-1$	$\frac{B_{po}}{4S-1}$
Ag	6.12	5.20	1.18	Mo	4.50 ⁽⁶⁾	3.88	1.16
Al	4.85 ⁽³⁾	4.36	1.11	Na	3.69	3.96	0.93
Au	6.29	5.16	1.22	Nb	4.06 ⁽⁷⁾	3.80	1.07
Ba ^(a)	2.43	2.1	1.16	Ni	5.26 ⁽⁸⁾	4.76	1.10
Be	4.60	3.52	1.31	Pb	5.53	4.88	1.13
Bi ^(a)	6.06	4.89 ⁽¹²⁾	1.24	Pd	5.42 ⁽⁹⁾	5.20	1.04
Cd	6.48	5.56	1.17	Rb ^(b)	3.63	4.08	0.89
Cu	5.48	5.04	1.09	Re	5.41	4.36	1.24
Dy	3.26	2.56	1.27	Si	4.19	--	--
Er	3.31	2.66	1.24	Sn	6.01	4.96	1.21
Fe	5.29	4.32 ⁽¹³⁾	1.22	Ta	3.79 ⁽⁷⁾	3.76	1.01
Gd	3.37	2.76	1.22	Ti	4.37	3.98 ⁽¹⁴⁾	1.10
Ge	4.58	--	--	Tl ^(a)	5.70 ⁽¹⁰⁾	4.92	1.16
Hf	3.95	3.28	1.20	U ^(a)	5.95	5.04	1.18
In ^(a)	6.0	5.00	1.20	V	4.26 ⁽¹¹⁾	3.76	1.13
K	3.96	3.76	1.05	W	4.33 ⁽⁶⁾	3.92	1.10
Li	3.52 ^(4,5)	3.60	0.98	Zn	6.40	5.20	1.23
Mg	3.90	4.04	0.97	Zr	4.11	2.74	1.50

(a) Polycrystalline data.

(b) Data taken at 195 K.

(c) All data from Ref. 1 except where otherwise noted.

(d) All data from Ref. 2 except where otherwise noted.

FIGURE 5.7 – Comparaison entre les valeurs de K'_0 déterminées par mesures ultrasoniques et estimées à partir des données sous choc à l'aide de la relation 5.22. Tableau tiré de [110].

d'optimisation que celui utilisé dans la partie précédente. Pour cela, on fixe le module de compressibilité et le coefficient de Grüneisen respectivement à 177 GPa et 0,42 et on laisse le coefficient c "libre" entre 0 et 2. On cherche ici aussi à minimiser le coefficient d'erreur Err défini par la relation 5.18. Nous appliquons cette procédure pour chacune des quatre isothermes et nous reportons l'ensemble des résultats dans le Tableau 5.2 et les courbes correspondantes sur la Figure 5.8a.

Paramètres	Birch	Brennan-Stacey	Vinet	Hama-Suito
K_0 [GPa]	177	177	177	177
c	1,24	1,09	1,10	1,08
K'_0	2,28	2,01	2,03	1,98
Γ_0	0,42	0,42	0,42	0,42
Err	23,14	23,40	23,39	23,41

TABLEAU 5.2 – Paramètres K_0 , c , K'_0 et Γ_0 déterminés par un algorithme d'optimisation utilisant la méthode Évolutionnaire pour minimiser l'erreur Err .

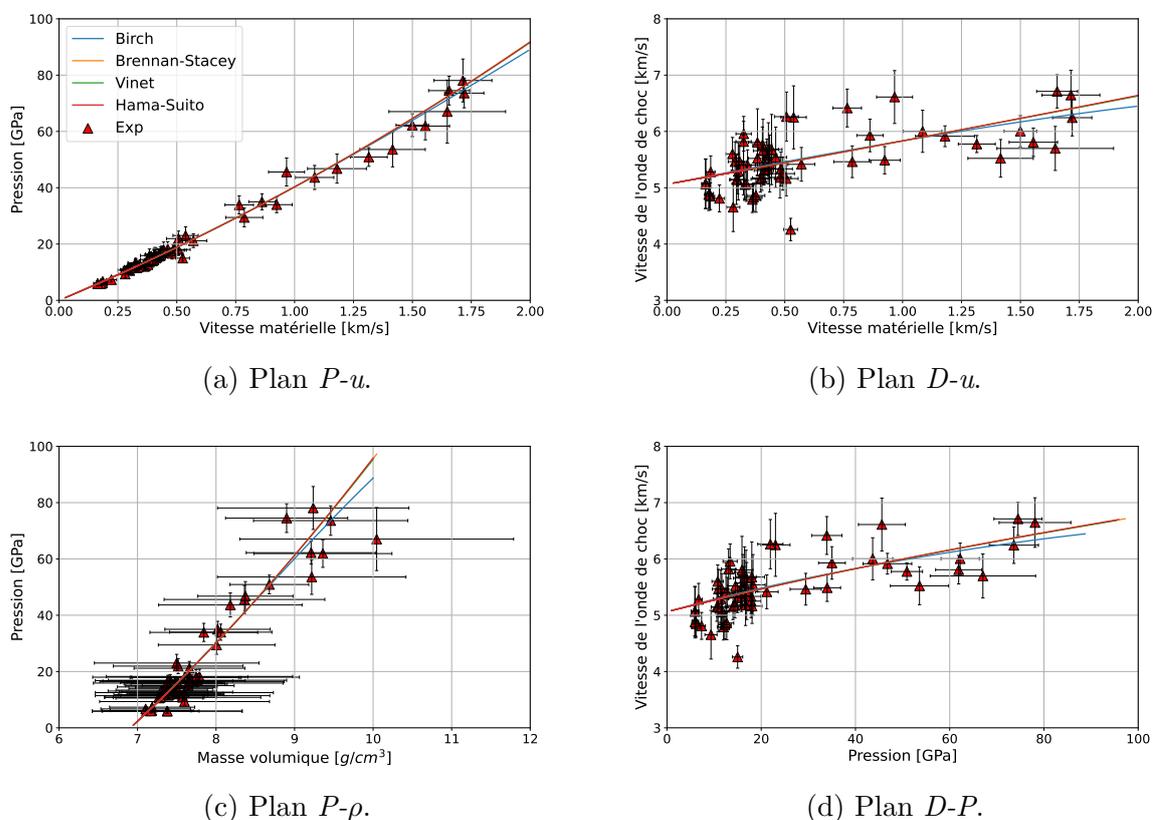


FIGURE 5.8 – Comparaison des équations d'état de Mie-Grüneisen référencées à l'isotherme de Birch (en bleu), de Brennan-Stacey (en orange) de Vinet (en vert) et de Hama-Suito (en rouge) avec les données expérimentales. Les paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 sont déterminés par des formules issues de la littérature et respectivement égaux à 176,9 GPa, 2,3 et 0,42. Les autres paramètres sont toujours fixés à : $f_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{v_0} = 340 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Comme dans la partie précédente, on remarque que le modèle de Birch se détache des trois autres qui sont quant à eux quasiment identiques. Pour le premier, le coefficient c est de 1,24 contre $1,10 \pm 1$ pour les trois autres. De plus, c'est encore le modèle de Birch qui présente le coefficient d'erreur le plus faible. En revanche, nous avons cette fois

aucune raison d'écarter ce modèle aux vues de son allure une fois projetée sur les différents plans. C'est donc ce modèle que nous retenons avec cette méthode de détermination des paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 .

5.1.2.3 Comparaison de ces modèles avec les données expérimentales

Nous venons de voir deux méthodes différentes pour déterminer les paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 nécessaires à la construction de l'équation d'état de Mie-Grüneisen. Pour la première méthode, basée sur un algorithme d'optimisation utilisant la méthode Évolutionnaire, nous retenons l'isotherme de Hama-Suito comme état de référence avec $K_0 = 193$ GPa, $K'_0 = 1,08$, $\Gamma_0 = 0,66$ et un coefficient d'erreur $Err = 22,97$. Quant à la seconde, utilisant des formules issues de la littérature, c'est le modèle de Birch que nous retenons avec $K_0 = 177$ GPa, $K'_0 = 2,28$, $\Gamma_0 = 0,42$ et un coefficient d'erreur $Err = 23,14$. On compare ces deux modèles sur la Figure 5.9.

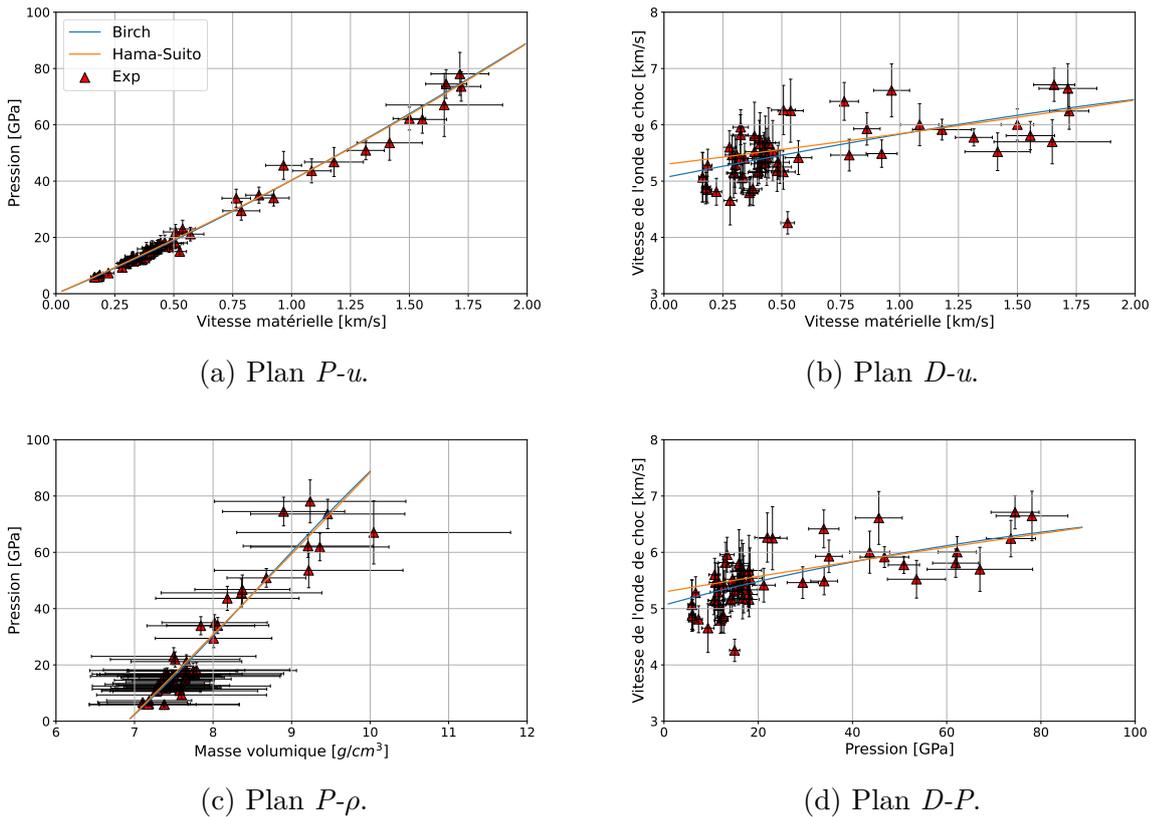


FIGURE 5.9 – Comparaison des équations d'état de Mie-Grüneisen référencées à l'isotherme de Birch (en bleu) et de Hama-Suito (en orange) avec les données expérimentales. Les paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 sont déterminés par des formules issues de la littérature pour l'isotherme de Birch ($K_0 = 177$ GPa, $K'_0 = 2,28$ et $\Gamma_0 = 0,42$) et avec un algorithme d'optimisation pour l'isotherme de Hama-Suito ($K_0 = 193$ GPa, $K'_0 = 1,08$ et $\Gamma_0 = 0,66$). Les autres paramètres sont toujours fixés à : $f_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{v_0} = 340 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Les projections de ces deux modèles sur les différents plans ayant des allures très proches dans le domaine d'étude considéré et les coefficient d'erreur Err étant également proches, nous décidons de retenir l'isotherme de Birch qui a été construit à l'aide de formules ayant déjà fait leurs preuves dans de précédents travaux de recherche. Ainsi, le modèle d'équation d'état de Mie-Grüneisen référencée à l'isotherme de Birch est désormais fixé pour la suite et nous pouvons passer à l'étape suivante qui consiste à valider ce modèle par des simulations numériques.

5.2 Simulation numérique

5.2.1 Implémentation de l'équation d'état sous forme polynomiale pour correspondre aux modèles proposés sur ESTHER et RADIOSS

Pour implémenter l'équation d'état dans des codes de simulation numérique tels que ESTHER ou RADIOSS, nous devons dans un premier temps retravailler la forme de l'isotherme de Birch pour qu'elle corresponde à un modèle d'équation d'état proposé par le code.

L'équation d'état choisie sur RADIOSS est la loi polynomiale de la forme :

$$P(\mu) = C_0 + C_1\mu + C_2\mu^2 + C_3\mu^3 + (C_4 + C_5\mu) E \quad (5.25)$$

Avec $\mu = \frac{\rho}{\rho_0} - 1 = \frac{v_0}{v} - 1$ le coefficient de dilatation et E l'énergie interne volumique. La partie isotherme $(C_0 + C_1\mu + C_2\mu^2 + C_3\mu^3)$ est ainsi découplée de la partie énergétique $((C_4 + C_5\mu) E)$.

Quant à ESTHER, on opte pour l'équation d'état de type Puff-Mie-Grüneisen (PMG)

$$P(\rho) = P_A + \Gamma_0\rho e + C \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right) + D \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right)^2 + S \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right)^3 \quad (5.26)$$

Avec P_A la pression atmosphérique, C le coefficient linéaire, D le coefficient quadratique, S le coefficient cubique, e l'énergie interne spécifique et Γ_0 le coefficient de Grüneisen. De la même manière que pour le modèle sur RADIOSS, la partie isotherme est également découplée de la partie énergétique. En considérant $C_4 = \Gamma_0$ et $C_5 = 0$ dans la relation 5.25, on remarque que ces deux modèles sont finalement identiques, seule la partie énergétique peut être différente en considérant un coefficient C_5 différent de zéro.

Pour passer de l'isotherme de Birch 5.11 à une relation polynomiale telle que 5.25, on commence par effectuer un changement de variable pour passer de v à $\mu = \frac{v_0}{v} - 1$ puis on fait un développement limité à l'ordre 3 en 0 ($DL_3(0)$) de l'isotherme $P_B(\mu)$.

Avec le changement de variable, l'isotherme devient :

$$P_B(\mu) = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{1}{1+\mu} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{1}{1+\mu} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] - \frac{9}{8}K_0(4-K'_0) \left[\left(\frac{1}{1+\mu} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{1}{1+\mu} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[\left(\frac{1}{1+\mu} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (5.27)$$

Qui peut être plus simplement écrite sous la forme :

$$P_B(\mu) = \frac{3}{2}K_0 \left[(1+\mu)^{\frac{7}{3}} - (1+\mu)^{\frac{5}{3}} \right] - \frac{9}{8}K_0(4-K'_0) \left[(1+\mu)^{\frac{7}{3}} - (1+\mu)^{\frac{5}{3}} \right] \left[(1+\mu)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (5.28)$$

On en profite pour rappeler la définition d'un développement limité à l'ordre n en x_0 d'une fonction f :

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + o((x-x_0)^n) \quad (5.29)$$

Ce qui donne pour le développement limité à l'ordre 3 en 0 de P_B :

$$P_B(\mu) = P_B(0) + P'_B(0)\mu + \frac{P''_B(0)}{2!}\mu^2 + \frac{P^{(3)}_B(0)}{3!}\mu^3 + o(\mu^3) \quad (5.30)$$

Ainsi, par identification des coefficients et en appliquant les valeurs de K_0 et K'_0 déterminées dans la partie précédente pour l'isotherme de Birch, on a :

$$C_0 = P_B(0) = 0$$

$$C_1 = C = P'_B(0) = K_0 = 176,9 \text{ GPa}$$

$$C_2 = D = \frac{P''_B(0)}{2!} = K_0(K'_0 - 1) = 113,4 \text{ GPa}$$

$$C_3 = S = \frac{P^{(3)}_B(0)}{3!} = K_0 \left(\frac{2}{3}K'_0 - \frac{125}{54} \right) = -140,4 \text{ GPa}$$

5.2.2 Validation de l'équation d'état avec les résultats expérimentaux

5.2.2.1 Méthode

Pour chaque simulation numérique, nous avons utilisé à la fois le code ESTHER dans un premier temps - code hydrodynamique Lagrangien monodimensionnel développé par Patrick Combis et Laurent Videau au CEA DAM [111] - puis le code RADIOSS - logiciel de simulation par éléments finis développé par Altair. Le premier traite l'interaction laser-matière et permet, à partir des caractéristiques laser, de déterminer le profil de pression d'ablation induit par le chargement laser. Ce dernier correspond au profil de pression dans la maille où la vitesse matérielle s'inverse (côté externe) basé sur les travaux de thèse de Simon Bardy [112]. Ce profil de pression est ensuite appliqué au modèle construit sur

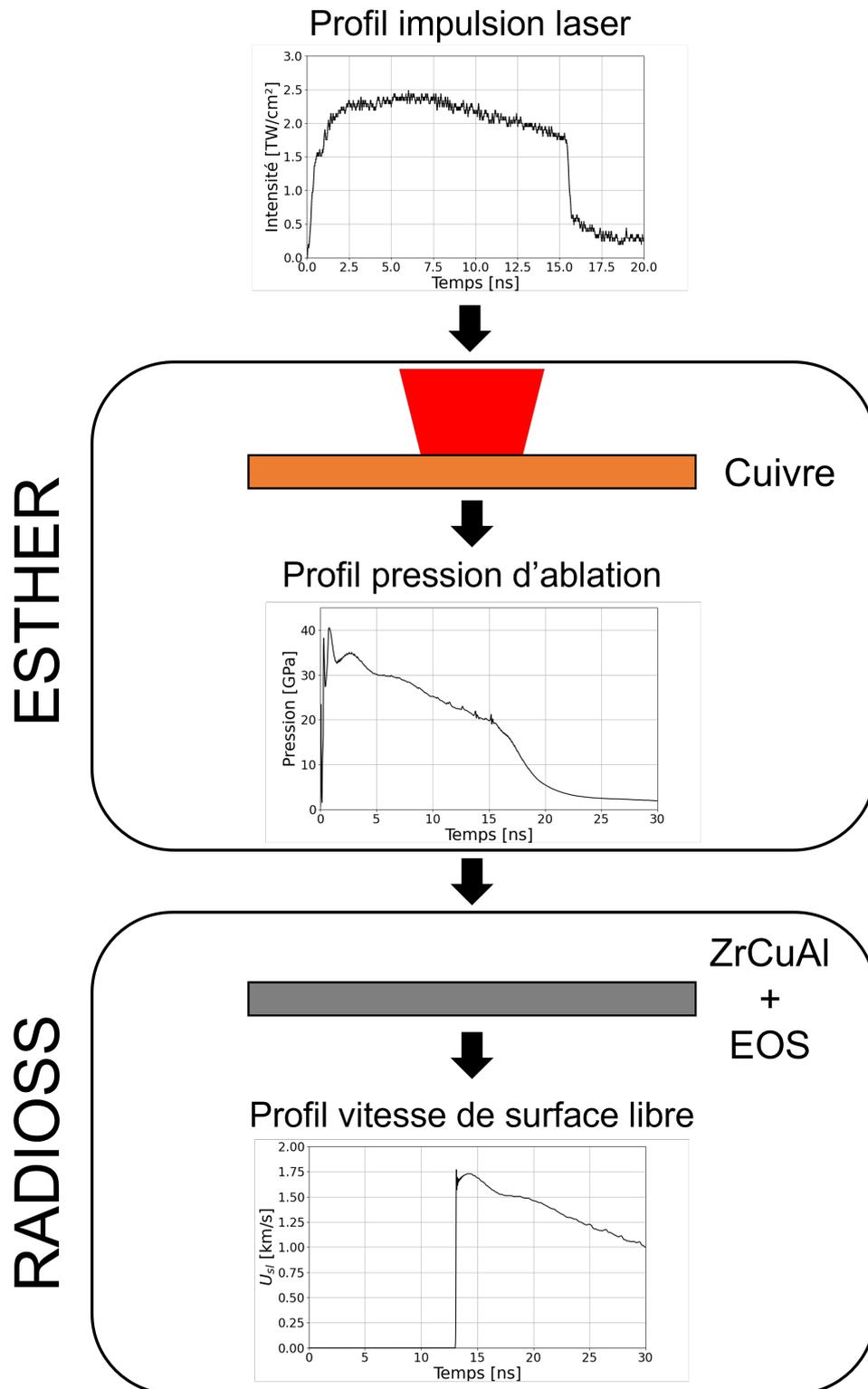


FIGURE 5.10 – Schéma explicatif de la méthode utilisée pour chaque simulation numérique avec le code ESTHER pour déterminer le profil de pression d’ablation ensuite intégré comme entrée dans le code RADIOSS.

RADIOSS comme représenté schématiquement sur la Figure 5.10.

Nos compositions de verres métalliques n'étant naturellement pas disponibles dans la banque de matériaux du code ESTHER, les simulations sont réalisées sur du cuivre. Comme on peut le voir sur la Figure 5.11, la polaire de choc du cuivre est très proche de celle de nos verres métalliques ZrCuAl jusque 40 GPa environ. Pour des pressions supérieures en revanche, l'écart entre les polaires rajoute des incertitudes qu'il faut garder en tête lors de l'analyse des résultats issus des simulations numériques.

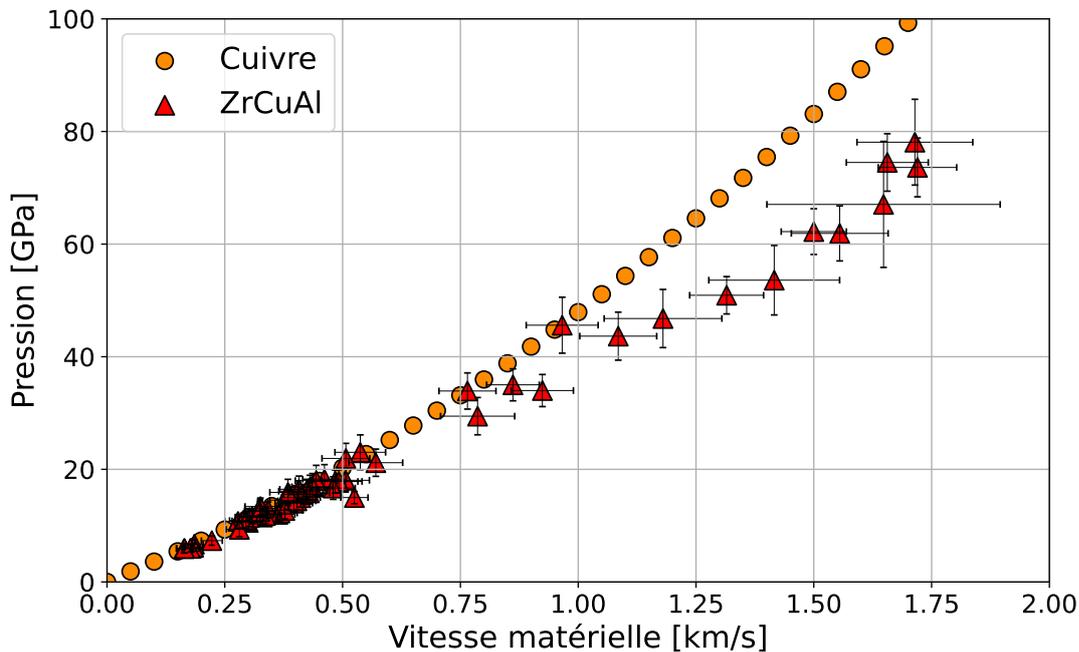


FIGURE 5.11 – Comparaison de la polaire de choc du cuivre (modèle purement hydrodynamique) avec la polaire de choc obtenue expérimentalement sur les compositions Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ et Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀.

5.2.2.2 Résultats

Sous choc

Commençons par simuler quelques tirs sous choc de la campagne 20NSF3 sur l'installation LULI2000 en appliquant la méthode ci-dessus. Un facteur correctif doit être ajouté dans le modèle ESTHER pour prendre en compte les pertes de l'énergie laser lors de son transport depuis la chaîne d'amplification jusqu'à la cible, notamment dues aux optiques et à la lame de phase. Cette erreur est par exemple estimée à 20 % par Bertrand Aubert dans ces travaux de thèse [113] pour la chaîne Nord, avec la lame de phase de 0,9 mm de diamètre. Nous séparons dans cette partie les tirs réalisés avec la chaîne Nord, et la lame de phase de 0,9 mm, de ceux réalisés avec la chaîne Sud, et la lame de phase de 1,7 mm, car les pertes d'énergie diffèrent.

Tir	E [J]	τ [ns]	ϕ_{foc} [mm]	I [TW/cm ²]	CR	t_{choc}^{exp} [ns]	t_{choc}^{simu} [ns]
42	778	15,1	1,7	2,27	0,67	13,0	13,1
44	692	15,2	1,7	2,01	0,70	11,5	12,3

TABLEAU 5.3 – Caractéristiques laser, coefficients correctifs (CR) appliqués dans ESTHER, et temps de débouché expérimentaux et numériques des tirs 42 et 44 de la campagne 20NSF3 sur la chaîne Sud du LULI2000.

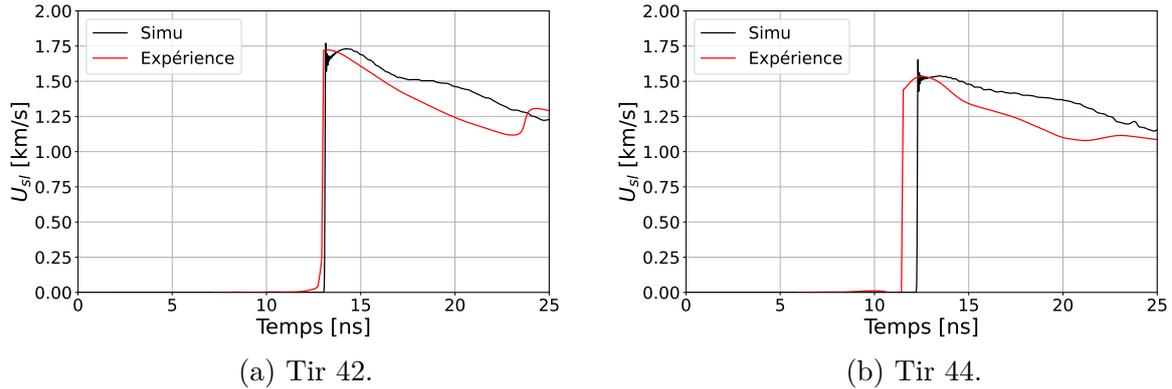


FIGURE 5.12 – Tirs 42 et 44 de la campagne 20NSF3 sur la chaîne Sud du LULI2000. Les caractéristiques laser ainsi que les coefficients correctifs appliqués dans ESTHER sont détaillés dans le [Tableau 5.3](#).

Plutôt que de fixer un coefficient correctif pour tous les tirs de la chaîne Nord et de la chaîne Sud, j’ai fait le choix de déterminer, pour chaque tir, le coefficient correctif à appliquer dans ESTHER pour que la vitesse de surface libre au moment du débouché du choc issue de la simulation RADIOSS corresponde à celle issue des mesures expérimentales. Ainsi, je ne vais pas comparer ici les valeurs de vitesses au moment du débouché du choc, mais plutôt les coefficients correctifs appliqués pour chaque tir et la décélération suite au débouché du choc due à la détente. En effet, sur une même chaîne, laser avec la même lame de phase, les coefficients correctifs ont toutes les chances d’être proches d’un tir à l’autre. Concernant le comportement en détente, si la simulation numérique permet de bien le reproduire, nous pourrions en partie valider notre équation d’état puisque celle-ci a été construite à partir des données sous choc et non en détente. Enfin, une des principales forces des simulations numériques étant de dimensionner les futures campagnes expérimentales, en prédisant notamment le temps d’arrivée de l’onde de choc en face arrière afin d’assurer de bonnes synchronisations avec les diagnostics, nous allons également porter un intérêt particulier aux temps de débouché du choc issus des simulations numériques et des mesures expérimentales.

Sur la [Figure 5.12](#) sont comparés les profils de vitesse des tirs 42 et 44 mesurés expérimentalement avec ceux issus de RADIOSS. Les caractéristiques laser, les coefficients correctifs appliqués dans ESTHER ainsi que les temps de débouchés expérimentaux t_{choc}^{exp} et numériques t_{choc}^{simu} sont détaillés dans le [Tableau 5.3](#). Tout d’abord, on note la grande proximité des coefficients correctifs nécessaires pour faire correspondre les vitesses entre

ces deux tirs (0,67 et 0,70). La perte d'énergie sur la chaîne Sud avec la lame de phase de 1,7 mm de diamètre semble donc être davantage autour de 30 %. Ensuite, l'arrivée du choc en face arrière est très bien reproduite par la simulation. On relève en effet un écart de seulement 0,1 ns pour le tir 42 et 0,8 ns pour le tir 44. Enfin, la décélération est également bien reproduite pour le tir 42 dans un premier temps avant de s'en éloigner autour de 17 ns. Pour le tir 44, en revanche, la simulation se détache rapidement du profil de vitesse expérimental.

Tir	E [J]	τ [ns]	ϕ_{foc} [mm]	I [TW/cm ²]	CR	t_{choc}^{exp} [ns]	t_{choc}^{simu} [ns]
45	832	15	0,9	8,73	0,47	11,3	12,5
56	612	9,8	0,9	9,81	0,40	12,1	11,2
58	445	9,7	0,9	7,22	0,57	11,2	10,7

TABLEAU 5.4 – Caractéristiques laser, coefficients correctifs (CR) appliqués dans ESTHER et temps de débouché expérimentaux et numériques des tirs 45, 56 et 58 de la campagne 20NSF3 sur la chaîne Nord du LULI2000.

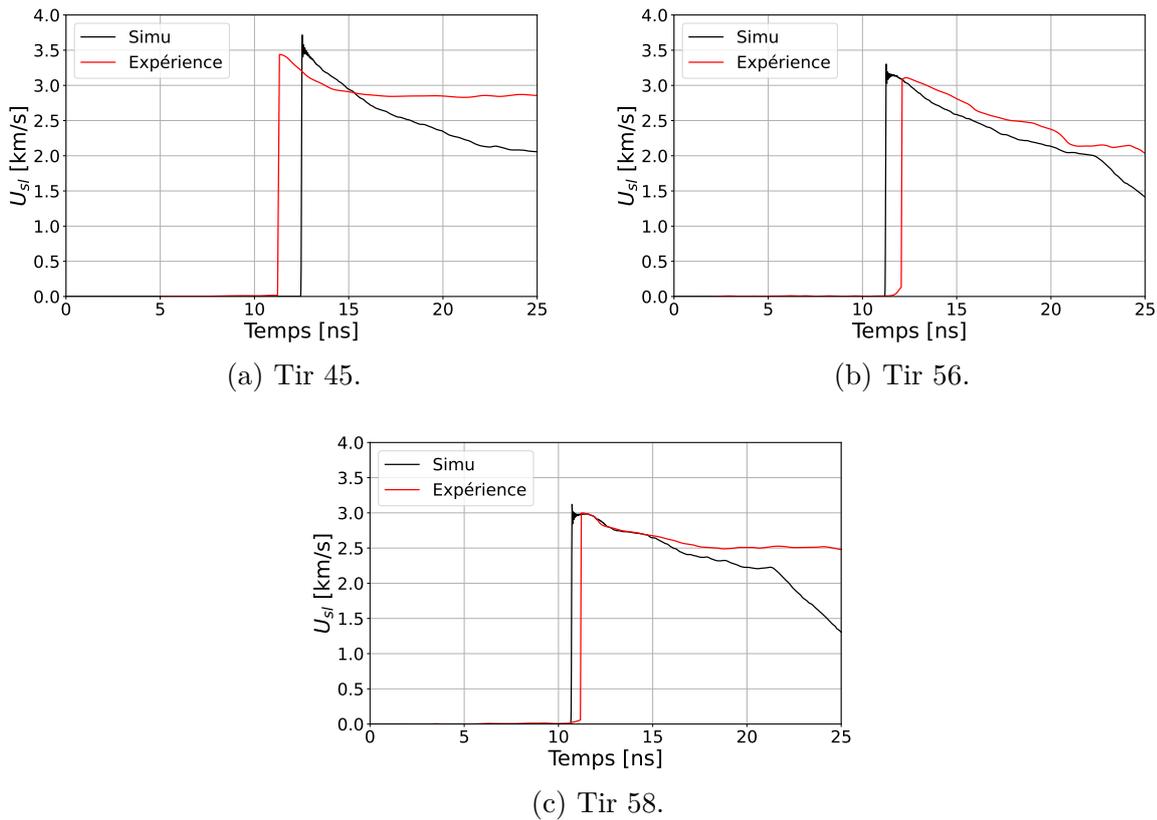


FIGURE 5.13 – Tirs 45, 56 et 58 de la campagne 20NSF3 sur la chaîne Nord du LULI2000. Les caractéristiques laser ainsi que les coefficients correctifs appliqués dans ESTHER sont détaillés dans le [Tableau 5.4](#).

Passons au tirs 45, 56 et 58 de la chaîne Nord sur la [Figure 5.13](#) avec ici encore les données rassemblées dans le [Tableau 5.4](#). Concernant les coefficients correctifs et les

temps de débouché, les résultats sont ici un peu plus mitigés. En effet, les coefficients correctifs sont respectivement de 0,47, 0,40 et 0,57 tandis que les écarts entre les temps de débouché du choc sont respectivement de 1,2 ns, 0,9 ns et 0,5 ns ce qui reste, tout de même, relativement faible. On note que les temps d'impulsion des tirs 56 et 58 sont de 10 ns, contre 15 ns pour le tir 45. D'une manière générale, les pertes d'énergies de la chaîne Nord, avec la lame de phase de 0,9 mm de diamètre, sont plus importantes et tournent autour de 50 %. Enfin, les décélérations sont très bien reproduites par les simulations pour ces trois tirs, et sur des temps plus longs, ce qui est très encourageant pour la suite car, encore une fois, l'équation d'état a été construite à partir des données sous choc et donc en ne considérant uniquement que la vitesse de surface libre au moment du débouché du choc.

Pour conclure, nous pouvons nous satisfaire dans un premier temps de ces résultats numériques sous choc. L'équation d'état construite permet d'estimer le temps de d'arrivée du choc en face arrière de la cible à plus ou moins 1 ns, et de reproduire assez fidèlement, pour la plupart des tirs, la décélération qui suit le débouché du choc. L'équation d'état ne prenant pas en compte les changements de phase, et la loi de comportement n'était pas particulièrement adaptée à nos verres métalliques (élasto-plastique parfait), les comparaisons entre les simulations numériques et l'expérimental s'arrêtent là.

Sous compression quasi-isentropique

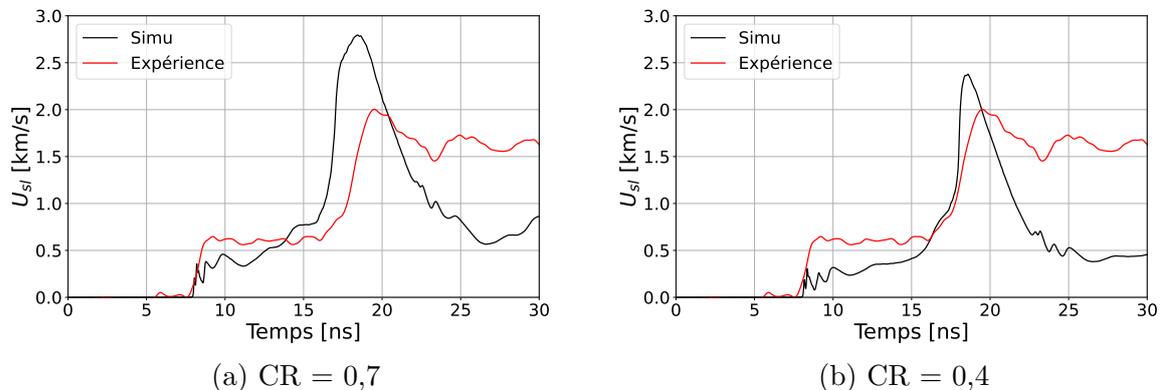


FIGURE 5.14 – Tirs 57 de la campagne 20NSF3 sur la chaîne Sud du LULI2000 avec deux coefficients correctifs différents.

Intéressons-nous désormais aux compression quasi-isentropiques. On ne considère ici que le tir 57, et plus particulièrement le profil de vitesse de la marche la plus élevée de cet échantillon, pour s'affranchir des problèmes de dimensionnement relevés dans le chapitre 3. Le tir 57 ayant été réalisé sur la chaîne Sud, avec la lame de phase de 1,7 mm de diamètre, je fais cette fois le choix de fixer le coefficient correctif à 0,7 aux vues des résultats de la partie précédente. Cependant, l'écart de vitesse important entre la simulation numérique et l'expérimental (Figure 5.14a) m'encourage à diminuer davantage le coefficient correctif. C'est pourquoi j'ai également fait une simulation avec un coefficient correctif de 0,4 (Figure 5.14b). Il est en effet tout à fait envisageable que les pertes d'énergies dues aux optiques et à la lame de phase diffèrent en fonction du profil du chargement laser.

Peu importe la valeur du coefficient correctif, les profils de vitesse ne sont cette fois pas très ressemblants ce qui n'est pas étonnant puisque, encore une fois, le modèle a été construit à partir des données sous choc, l'équation d'état ne prend pas en compte les changements de phase et la loi de comportement utilisée n'est pas adaptée à notre matériau. Cependant, il est tout de même intéressant de noter la parfaite correspondance des temps d'arrivée du choc en face arrière qui est primordiale pour la bonne synchronisation des futures campagnes expérimentales.

5.3 Perspectives

Terminons ce chapitre par des perspectives qui ouvrent sur encore beaucoup de travail pour continuer ce qui n'a pas pu être fait pendant ces travaux de thèse. Pour commencer, une version plus récente d'ESTHER, que celle utilisée pour les simulations présentées précédemment, devrait permettre de considérer un matériaux hybride en partant d'un échantillon en cuivre dont on modifie certains paramètres matériaux ainsi que les coefficients polynomiaux de l'équation d'état. De cette manière, le profil de pression d'ablation devrait être plus fidèle à ce qu'il se passe expérimentalement. Ensuite, le modèle doit être complété par une loi de comportement plus aboutie que celle actuellement considérée. Des critères prenant en compte la dépendance à la pression tels que celui de Drücker-Prager [114] ou encore celui de Mohr-Coulomb [115], comme l'ont déjà fait Donovan *et al.* [116] sur du $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, forment de potentiels candidats. Enfin, cette loi de comportement devra également inclure un critère de rupture avec une limite à rupture σ_R qui dépend de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ comme nous l'avons vu dans le [chapitre 3](#) avec la relation 3.22 construite à partir de nos données expérimentales.

Conclusion

Toutes les bonnes choses ont une fin et il est temps de conclure ces travaux de thèse. Initiée par Benjamin Jodar, l'étude du comportement des verres métalliques ZrCuAl sous choc laser a abouti à de nombreux résultats que nous allons reprendre point par point. Pour rappel, nous étudions le comportement de ces verres métalliques principalement pour des applications de blindage contre les débris spatiaux. Les vitesses de ces débris sont telles que nous avons fait le choix d'utiliser des lasers de puissance comme générateurs de chocs et non des lanceurs - pour des chocs par impact de plaques - comme c'est le cas pour l'intégralité des travaux précédents (hormis ceux de Benjamin Jodar) sur le comportement des verre métalliques base zirconium.

Tout d'abord, les campagnes expérimentales sur les différentes installations laser ont permis de compléter les courbes d'Hugoniot de la composition $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$. Nous en avons profité pour comparer cette composition au $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ mais également pour comparer les procédés de synthèse avec des échantillons synthétisés sous forme de barreaux et sous forme de rubans par différents laboratoires. Ces résultats laissent penser qu'au premier ordre, la composition des verres métalliques d'un même système ZrCuAl ainsi que la méthode de synthèse n'ont pas d'effets significatifs sur leur réponse mécanique. Dans un second temps, la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature ont mis en évidence une divergence dans le régime R_4 que l'on ne peut expliquer avec certitude pour l'instant bien que des hypothèses ont été avancées. Des campagnes d'essais supplémentaires pour multiplier les données aux hautes pressions (≈ 100 GPa) sont nécessaires. Enfin, nous apportons les premières données expérimentales du comportement sous choc de verres métalliques de compositions $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ et $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, synthétisés sous forme de rubans, pour des pressions comprises entre 5 GPa et 20 GPa correspondant à des vitesses matérielles comprises entre 150 m/s et 450 m/s. Les données expérimentales sur le binaire ont pu être confrontées aux résultats issues de simulations en dynamique moléculaire de précédentes études .

Les expériences en choc laser ont également permis d'étudier la rupture dynamique de nos compositions de verres métalliques massifs et notamment l'évolution de la limite à rupture avec la vitesse de déformation. Cette fois, nos résultats vont bien au delà de ceux de la littérature - démontrant l'intérêt du choc laser par rapport au choc par impact de plaques - en atteignant des vitesses de déformation de l'ordre de $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, plus représentatives de celles générées lors d'impact de débris spatiaux hypervéloces. De plus, ces

nouvelles données ont permis d'observer une évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation - déjà observée sur le cuivre et l'aluminium - à partir de $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, en passant de 2,8 GPa à 13,6 GPa. Il semblerait que la limite à rupture tende vers une valeur limite autour de 15 GPa mais des expériences supplémentaires pour atteindre des vitesses de déformations supérieures à $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et confirmer cette tendance semblent ici aussi inévitables.

Ensuite, les tirs obtenus en compression quasi-isentropique ont permis de mettre en évidence un éventuel changement de phase, voire une cristallisation, au regard de précédents résultats sur le fer, amenant aux résultats suivant en utilisant la diffraction X sous choc. Concernant les mesures de l'isentropie, nous avons été confrontés à la complexité du dimensionnement et à un manque de temps car la campagne expérimentale n'était pas complètement dédiée à ce type de mesure. Néanmoins, ces tirs préliminaires constituent un point de départ important pour la suite.

Avancée majeure dans l'étude du comportement sous choc des verres métalliques : les mesures de DRX sous choc laser. Ces expériences dont l'objectif était de capturer un éventuel changement structural sous choc ont permis de démontrer que la composition $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ cristallise sous choc pour des pressions autour de 66 GPa jusqu'à environ 85 GPa. Ces valeurs ne sont pas des bornes délimitant l'apparition de la cristallisation mais uniquement les niveaux de pressions atteints pour lesquelles la cristallisation a été observée. Ici encore, ces résultats incitent à d'autres campagnes expérimentales dont les objectifs sont multiples :

- Identifier le niveau de pression d'apparition de la cristallisation sous choc pour cette composition, et jusqu'à quel niveau elle est observée pour faire le lien avec les différents régimes des courbes d'Hugoniot.
- Tester différentes compositions de verres métalliques du système ZrCuAl pour étudier l'influence de la composition sur la cristallisation, et notamment entre l'eutectique $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ et les autres compositions théoriquement plus sujettes à la cristallisation.
- Puis, idéalement, identifier les phases cristallines formées.

Pour finir, nous avons construit une équation d'état basée sur le modèle de Mie-Grüneisen référencée à l'isotherme de Birch à partir des données d'Hugoniot. Les paramètres K_0 , K'_0 et Γ_0 ont été déterminés à partir de formules issues de la littérature et aboutissent à une équation d'état relativement fidèle aux vues des incertitudes et de la dispersion de nos résultats expérimentaux. Il faut cependant garder à l'esprit qu'il s'agit ici d'un premier modèle, basé sur des approximations relativement fortes. On néglige en effet l'existence des différents régimes ainsi que la cristallisation sous choc en ne considérant qu'une seule équation d'état pour les régimes R_1 à R_3 (le régime R_4 ayant été mis de côté pour cette étude). Néanmoins, les simulations numériques ont déjà montré des résultats très encourageants pour la suite. Le modèle doit désormais être amélioré avec une loi de comportement plus adaptée prenant notamment en compte l'évolution de la limite à rupture en fonction de la vitesse de déformation.

Ces trois années de thèse auront donc permis de lever certains verrous scientifiques sur le comportement des verres métalliques sous choc laser et également d'en identifier de nouveaux - qu'ils soient expérimentaux ou numériques - constituant les prochains objectifs.

Bibliographie

- [1] M. Guarguaglini, *Compression de Mélanges Liquides et Silice Par Chocs Générés Par Laser Jusqu'à Des Conditions Thermodynamiques Extrêmes d'intérêt Pour Les Modèles Des Intérieurs Planétaires*. PhD thesis, Université Paris Saclay (COMUE), Nov. 2019.
- [2] S. Brygoo, P. Loubeyre, M. Millot, J. R. Rygg, P. M. Celliers, J. H. Eggert, R. Jeanloz, and G. W. Collins, "Evidence of hydrogen-helium immiscibility at Jupiter-interior conditions," *Nature*, vol. 593, pp. 517–521, May 2021.
- [3] E. S. D. Office, "ESA's annual space environment report," tech. rep., ESA, Sept. 2023.
- [4] D. C. Hofmann, L. Hamill, E. Christiansen, and S. Nutt, "Hypervelocity Impact Testing of a Metallic Glass-Stuffed Whipple Shield : Hypervelocity Impact Testing of a Metallic Glass-Stuffed. . .," *Advanced Engineering Materials*, vol. 17, pp. 1313–1322, Sept. 2015.
- [5] X. Huang, Z. Ling, Z. Liu, H. Zhang, and L. Dai, "Amorphous alloy reinforced Whipple shield structure," *International Journal of Impact Engineering*, vol. 42, pp. 1–10, Apr. 2012.
- [6] L. Hamill, S. Roberts, M. Davidson, W. L. Johnson, S. Nutt, and D. C. Hofmann, "Hypervelocity Impact Phenomenon in Bulk Metallic Glasses and Composites** : Hypervelocity Impact Phenomenon in Bulk Metallic Glasses and Composites," *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, pp. 85–93, Jan. 2014.
- [7] B. Jodar, *Etude du comportement dynamique sous choc des verres métalliques massifs*. PhD thesis, Université de Rennes 1, Nov. 2018.
- [8] A. Duval, *Élaboration, Structure et Caractérisation Mécanique de Verres et de Vitrocéramiques Oxyazotés Mécanoluminescentes Du Système BaO-SiO₂-Si₃N₄*. PhD thesis, Université de Rennes, Nov. 2023.
- [9] J. Zarzycki, *Les Verres et l'état Vitreux*. Masson, 1982.
- [10] L. Chaigneau, *Fabrications Additives de Biomatériaux Par Les Procédés de Fusion Sur Lit de Poudre et Dépôt de Filament Fondu Pour Applications En Régénération Osseuse*. PhD thesis, Université de Rennes 1, Nov. 2022.
- [11] T. Rouxel, "Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 3019–3039, Oct. 2007.

- [12] C. Fourmentin, *Développement d'optiques à Gradient d'Indice (GRIN) de Réfraction Par Échange Ionique Pour Des Applications à l'imagerie Thermique Dans Le Domaine 8-12 Um*. PhD thesis, Université de Rennes 1, Dec. 2022.
- [13] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, "Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys," *Nature*, vol. 187, pp. 869–870, Sept. 1960.
- [14] Y. Li, S. Zhao, Y. Liu, P. Gong, and J. Schroers, "How Many Bulk Metallic Glasses Are There?," *ACS Combinatorial Science*, vol. 19, pp. 687–693, Nov. 2017.
- [15] E. Guérin, R. Daudin, A. Lenain, N. Mendil, S. Gravier, B. Ter-Ovanesian, D. Fabbregue, and J.-J. Blandin, "Effect of the alloy/mould contact on surface crystallisation of a biocompatible ZrCoAl bulk metallic glass," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 32, p. 214008, May 2020.
- [16] J. C. Chang, F. Nadeau, M. Rosen, and R. Mehrabian, "Crystallization kinetics study of amorphous Zr₅₀Cu₅₀ by ultrasonic and microhardness measurements," *Scripta Metallurgica*, vol. 16, pp. 1073–1078, Sept. 1982.
- [17] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous allors," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 279–306, Jan. 2000.
- [18] B. Arman, S.-N. Luo, T. C. Germann, and T. Çağın, "Dynamic response of Cu₄₆Zr₅₄ metallic glass to high-strain-rate shock loading : Plasticity, spall, and atomic-level structures," *Physical Review B*, vol. 81, p. 144201, Apr. 2010.
- [19] W. R. Jian, X. H. Yao, L. Wang, X. C. Tang, and S. N. Luo, "Short- and medium-range orders in Cu₄₆Zr₅₄ metallic glasses under shock compression," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 015901, July 2015.
- [20] B. J. Demaske, S. R. Phillpot, and D. E. Spearot, "Atomic-level deformation of Cu_xZr_{100-x} metallic glasses under shock loading," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 215101, June 2018.
- [21] P. Wen, B. Demaske, D. E. Spearot, and S. R. Phillpot, "Shock compression of Cu_xZr_{100-x} metallic glasses from molecular dynamics simulations," *Journal of Materials Science*, vol. 53, pp. 5719–5732, Apr. 2018.
- [22] Z. Zhang, J. Eckert, and L. Schultz, "Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr₅₉Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₃ bulk metallic glass," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 1167–1179, Feb. 2003.
- [23] H. Bei, S. Xie, and E. P. George, "Softening Caused by Profuse Shear Banding in a Bulk Metallic Glass," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 105503, Mar. 2006.
- [24] M. Prudent, *Fonctionnalisation de couches minces de verres métalliques par irradiation laser femtoseconde*. PhD thesis, Université de Lyon, 2022.
- [25] R. D. Conner, R. B. Dandliker, V. Scruggs, and W. L. Johnson, "Dynamic deformation behavior of tungsten-ber/metallic}glass matrix composites," *International Journal of Impact Engineering*, 2000.
- [26] A. Peker and W. L. Johnson, "A highly processable metallic glass : Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}," *Scripta Metallurgica*, vol. 10, no. 10, pp. 937–940, 1976.
- [27] A. Inoue, T. Negishi, H. M. Kimura, T. Zhang, and A. R. Yavari, "High packing density of Zr-based and Pd-based bulk amorphous alloys," *Materials Transactions*, vol. 39, no. 2, pp. 318–321, 1998.

- [28] A. Inoue, D. Kawase, and A. P. Tsai, "Stability and transformation to crystalline phases of amorphous Zr-Al-Cu alloys with significant supercooled liquid region," *Materials Science and Engineering*, vol. A178, pp. 255–263, 1994.
- [29] M. W. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai, "Quasicrystals in a partially devitrified Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{12.5}Ag₅ bulk metallic glass," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 1697–1699, Sept. 1999.
- [30] Y. Yokoyama, H. Fredriksson, H. Yasuda, M. Nishijima, and A. Inoue, "Glassy Solidification Criterion of Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ Alloy," *Materials Transactions*, vol. 48, no. 6, pp. 1363–1372, 2007.
- [31] Y. He, R. B. Schwarz, and D. G. Mandrus, "Thermal expansion of bulk amorphous Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloy," *Journal of Materials Research*, vol. 11, pp. 1836–1841, July 1996.
- [32] S. Zhuang, J. Lu, and G. Ravichandran, "Shock wave response of a zirconium-based bulk metallic glass and its composite," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 4522–4524, June 2002.
- [33] C. Yang, R. P. Liu, B. Q. Zhang, Q. Wang, Z. J. Zhan, L. L. Sun, J. Zhang, Z. Z. Gong, and W. K. Wang, "Void formation and cracking of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass under planar shock compression," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 3917–3920, Aug. 2005.
- [34] C. Yang, W. K. Wang, R. P. Liu, Z. J. Zhan, L. L. Sun, J. Zhang, J. Z. Jiang, L. Yang, and C. Lathe, "Crystallization of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass under high pressure examined by *in situ* synchrotron radiation x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 023525, Jan. 2006.
- [35] C. Yang, W. K. Wang, R. P. Liu, L. Liu, X. Zhang, and L. X. Li, "Damage Features of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} Bulk Metallic Glass Impacted by Hypervelocity Projectiles," *Journal of Spacecraft and Rockets*, vol. 43, pp. 565–567, May 2006.
- [36] F. Yuan, V. Prakash, and J. J. Lewandowski, "Spall strength and Hugoniot elastic limit of a zirconium-based bulk metallic glass under planar shock compression," *Journal of Materials Research*, vol. 22, pp. 402–411, Feb. 2007.
- [37] F. Yuan, V. Prakash, and J. J. Lewandowski, "Spall strength of a zirconium-based bulk metallic glass under shock-induced compression-and-shear loading," *Mechanics of Materials*, vol. 41, pp. 886–897, July 2009.
- [38] Y. Yokoyama, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Watanabe, S. Nanao, and A. Inoue, "Volume and viscosity of Zr-Cu-Al glass-forming liquid alloys," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 317–322, Feb. 2009.
- [39] Y. Yokoyama, K. Fukaura, and A. Inoue, "Formation and mechanical properties of Zr-Cu-Al bulk glassy alloys," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 375–377, pp. 427–431, July 2004.
- [40] L. M. Barker and R. E. Hollenbach, "Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface," *Journal of Applied Physics*, vol. 43, pp. 4669–4675, Nov. 1972.
- [41] L. M. Barker and K. W. Schuler, "Correction to the velocity-per-fringe relationship for the VISAR interferometer," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 3692–3693, Aug. 1974.

- [42] P. M. Celliers, D. K. Bradley, G. W. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly, and W. J. Armstrong, "Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility," *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, pp. 4916–4929, Nov. 2004.
- [43] Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. Liaw, R. Buchanan, and A. Inoue, "Glass-structure changes in tilt-cast Zr–Cu–Al glassy alloys," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 449–451, pp. 621–626, Mar. 2007.
- [44] J. Qiao and J. Pelletier, "Enthalpy relaxation in Cu₄₆Zr₄₅Al₇Y₂ and Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ bulk metallic glasses by differential scanning calorimetry (DSC)," *Intermetallics*, vol. 19, pp. 9–18, Jan. 2011.
- [45] Y. Deng, Y. Guan, J. Fowlkes, S. Wen, F. Liu, G. Pharr, P. Liaw, C. Liu, and P. Rack, "A combinatorial thin film sputtering approach for synthesizing and characterizing ternary ZrCuAl metallic glasses," *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1208–1216, Sept. 2007.
- [46] I.-K. Suh, H. Ohta, and Y. Waseda, "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction," *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 757–760, Feb. 1988.
- [47] J. C. Rawers, "Crystallization and grain growth of melt-spun, amorphous Cu₅₀Zr₄₀," *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1392–1396, 1990.
- [48] C. G. Wilson, D. Sams, and T. J. Renouf, "The crystal structure of Zr₅Al₃," *Acta Crystallographica*, vol. 12, pp. 947–948, Nov. 1959.
- [49] A. V. Zhalko-Titarenko, M. L. Yevlashina, V. N. Antonov, B. Yu. Yavorskii, Yu. N. Koval, and G. S. Firstov, "Electronic and Crystal Structure of the ZrCu Intermetallic Compound Close to the Point of Structural Transformation," *physica status solidi (b)*, vol. 184, pp. 121–127, July 1994.
- [50] H. Yasuda, D. Nagamatsu, T. Yoshimoto, T. Nagira, M. Yoshiya, Y. Yokoyama, and A. Inoue, "Crystal growth in the bulk-metallic-glass Zr-based alloys by using the DC + AC levitation method," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 144, p. 012056, Jan. 2009.
- [51] L. A. Davis, C. P. Chou, L. E. Tanner, and R. Ray, "Strengths and Stiffnesses of metallic glasses," *Scripta Metallurgica*, vol. 10, no. 10, pp. 937–940, 1976.
- [52] Y. Raffray, B. Jodar, J.-C. Sangleboeuf, A. Benuzzi-Mounaix, T. Vinci, L. Berthe, E. Lescoute, E. Barraud, E. Brambrink, R. Daudin, J.-J. Blandin, and D. Loison, "Zr-based metallic glasses Hugoniot under laser shock compression and spall strength evolution with the strain rate ($> 10^7$ s⁻¹)," *International Journal of Impact Engineering*, vol. 181, p. 104755, Nov. 2023.
- [53] A. Benuzzi, *Génération de hautes pressions par choc laser : application à la mesure d'équations d'état*. PhD thesis, École Polytechnique, École Polytechnique, Dec. 1997.
- [54] L. Tollier, R. Fabbro, and E. Bartnicki, "Study of the laser-driven spallation process by the velocity interferometer system for any reflector interferometry technique. I. Laser-shock characterization," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 1224–1230, Feb. 1998.

-
- [55] A. Benuzzi-Mounaix, M. Koenig, G. Huser, B. Faral, D. Batani, E. Henry, M. Tomasini, B. Marchet, T. A. Hall, M. Boustie, Th. De Ressaiguier, M. Hallouin, F. Guyot, D. Andrault, and Th. Charpin, "Absolute equation of state measurements of iron using laser driven shocks," *Physics of Plasmas*, vol. 9, pp. 2466–2469, June 2002.
- [56] M. Martin, T. Sekine, T. Kobayashi, L. Kecskes, and N. Thadhani, "High-Pressure Equation of the State of a Zirconium-Based Bulk Metallic Glass," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, pp. 2689–2696, Oct. 2007.
- [57] T. Mashimo, H. Togo, Y. Zhang, Y. Uemura, T. Kinoshita, M. Kodama, and Y. Kawamura, "Hugoniot-compression curve of Zr-based bulk metallic glass," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 241904, Dec. 2006.
- [58] F. Xi, Y. Yu, C. Dai, Y. Zhang, and L. Cai, "Shock compression response of a Zr-based bulk metallic glass up to 110 GPa," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 083537, Oct. 2010.
- [59] I. Smirnov, S. Atroshenko, Y. Sudenkov, N. Morozov, W. Zheng, N. Naumova, and J. Shen, "Dynamic properties of bulk metallic glass on the base of Zr," in *Shock Compression of Condensed Matter - 2011 : Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*, (Chicago, Illinois), pp. 1121–1124, 2012.
- [60] Y. Li, X. Cheng, Z. Ma, X. Li, and M. Wang, "Dynamic response and damage evolution of Zr-based bulk metallic glass under shock loading," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 93, pp. 119–127, Dec. 2021.
- [61] L. Lu, C. Li, W. Wang, M. Zhu, X. Gong, and S. Luo, "Ductile fracture of bulk metallic glass Zr 50 Cu 40 Al 10 under high strain-rate loading," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 651, pp. 848–853, Jan. 2016.
- [62] S. J. Turneaure, S. K. Dwivedi, and Y. M. Gupta, "Shock-wave induced tension and spall in a zirconium-based bulk amorphous alloy," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 043514, Feb. 2007.
- [63] J. P. Escobedo and Y. M. Gupta, "Dynamic tensile response of Zr-based bulk amorphous alloys : Fracture morphologies and mechanisms," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 123502, June 2010.
- [64] J. P. Escobedo, D. J. Chapman, K. J. Laws, A. D. Brown, F. Wang, D. Eakins, P. J. Hazell, and M. Ferry, "Effects of chemical composition on the shock response of Zr-based metallic glasses," in *Shock Compression of Condensed Matter - 2015 : Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*, (Tampa Bay, Florida, USA), p. 100032, 2017.
- [65] X. Tang, W. Jian, J. Huang, F. Zhao, C. Li, X. Xiao, X. Yao, and S. Luo, "Spall damage of a Ta particle-reinforced metallic glass matrix composite under high strain rate loading," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 711, pp. 284–292, Jan. 2018.
- [66] X. Tang, C. Li, H. Li, X. Xiao, L. Lu, X. Yao, and S. Luo, "Cup-cone structure in spallation of bulk metallic glasses," *Acta Materialia*, vol. 178, pp. 219–227, Oct. 2019.

- [67] Y. Tan, Y. Wang, H. Cheng, and X. Cheng, “Dynamic fracture behavior of Zr₆₃Cu₁₂Ni₁₂Al₁₀Nb₃ metallic glass under high strain-rate loading,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 157110, Feb. 2021.
- [68] T. Antoun, ed., *Spall Fracture*. High Pressure Shock Compression of Condensed Matter, New York : Springer, 2003.
- [69] F. R. Tuler and B. M. Butcher, “A criterion for the time dependence of dynamic fracture,” *The International Journal Of Fracture Mechanics*, vol. 4, p. 7, Dec. 1968.
- [70] G. I. Kanel, “Spall fracture : Methodological aspects, mechanisms and governing factors,” *International Journal of Fracture*, vol. 163, pp. 173–191, May 2010.
- [71] E. Moshe, S. Eliezer, E. Dekel, A. Ludmirsky, Z. Henis, M. Werdiger, I. B. Goldberg, N. Eliaz, and D. Eliezer, “An increase of the spall strength in aluminum, copper, and Metglas at strain rates larger than 10⁷ s⁻¹,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 4004–4011, Apr. 1998.
- [72] E. Moshe, S. Eliezer, Z. Henis, M. Werdiger, E. Dekel, Y. Horovitz, S. Maman, I. B. Goldberg, and D. Eliezer, “Experimental measurements of the strength of metals approaching the theoretical limit predicted by the equation of state,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1555–1557, Mar. 2000.
- [73] J. P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, T. de Rességuier, P. Combis, J. P. Colombier, M. Nivard, and A. Claverie, “Spallation generated by femtosecond laser driven shocks in thin metallic targets,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 065402, Mar. 2009.
- [74] J.-P. Cuq-Lelandais, “Study of spallation by sub-picosecond laser driven shocks in metals,” *EPJ Web of Conferences*, p. 6, Jan. 2011.
- [75] E. Lescoute, T. De Rességuier, J.-M. Chevalier, D. Loison, J.-P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, J. Breil, P.-H. Maire, and G. Schurtz, “Ejection of spalled layers from laser shock-loaded metals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 093510, Nov. 2010.
- [76] D. Mukherjee, A. Rav, A. Sur, K. D. Joshi, and S. C. Gupta, “Shock induced spall fracture in polycrystalline copper,” in *Solid State Physics : Proceedings of the 58th DAE Solid State Physics Symposium 2013*, (Thapar University, Patiala, Punjab, India), pp. 608–610, 2014.
- [77] D. Paisley, R. Warnes, and R. Kopp, “Laser-driven flat plate impacts to 100 GPa with sub-nanosecond pulse duration and resolution for material property studies,” *Shock Compression of Condensed Matter–1991*, pp. 825–828, 1992.
- [78] G. I. Kanel, S. V. Razorenov, A. V. Utkin, K. Baumung, H. U. Karow, and V. Licht, “Spallations near the ultimate strength of solids,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 309, (Colorado Springs, Colorado (USA)), pp. 1043–1046, AIP, 1994.
- [79] G. I. Kanel and A. V. Utkin, “Estimation of the spall fracture kinetics from the free-surface velocity profiles,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 370, (Seattle, Washington (USA)), pp. 487–490, AIP, 1996.
- [80] J. R. Asay and M. Shahinpoor, eds., *High-Pressure Shock Compression of Solids*. New York, NY : Springer New York, 1993.

-
- [81] C. Li, B. Li, J. Huang, H. Ma, M. Zhu, J. Zhu, and S. Luo, “Spall damage of a mild carbon steel : Effects of peak stress, strain rate and pulse duration,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 660, pp. 139–147, Apr. 2016.
- [82] J.-P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, and T. De Ressaiguier, “Behaviour of metals at ultra-high strain rate by using femtosecond laser shockwaves,” *EPJ Web of Conferences*, vol. 26, p. 04013, 2012.
- [83] B. Jodar, D. Loison, Y. Yokoyama, E. Lescoute, C. Dereure, M. Nivard, H. Orain, L. Berthe, and J.-C. Sangleboeuf, “Effects of ZrCuAl bulk metallic glasses Poisson’s ratios on spalling process induced by laser shock,” in *Shock Compression of Condensed Matter - 2017 : Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*, (St. Louis, MO, USA), p. 070018, 2018.
- [84] G. I. Kanel, S. V. Razorenov, and A. V. Utkin, “Spall strength of molybdenum single crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 12, p. 5, 1993.
- [85] E. Lescoute, *Study of the dynamic fragmentation of laser shock-loaded metallic target*. PhD thesis, École Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, Dec. 2010.
- [86] R. Fowles and R. F. Williams, “Plane Stress Wave Propagation in Solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 41, pp. 360–363, Jan. 1970.
- [87] M. Cowperthwaite and R. F. Williams, “Determination of Constitutive Relationships with Multiple Gauges in Nondivergent Waves,” *Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 456–462, Jan. 1971.
- [88] L. Seaman, “Lagrangian analysis for multiple stress or velocity gages in attenuating waves,” *Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 4303–4314, Oct. 1974.
- [89] J. B. Aidun and Y. M. Gupta, “Analysis of Lagrangian gauge measurements of simple and nonsimple plane waves,” *Journal of Applied Physics*, vol. 69, pp. 6998–7014, May 1991.
- [90] Y. B. Zel’dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Courier Corporation, Mar. 2002.
- [91] S. D. Rothman, “Isentropic Compression of Lead and Lead Alloy Using the “Z” Machine,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 706, (Portland, Oregon (USA)), pp. 1235–1238, AIP, 2004.
- [92] S. D. Rothman, J.-P. Davis, J. Maw, C. M. Robinson, K. Parker, and J. Palmer, “Measurement of the principal isentropes of lead and lead–antimony alloy to ~ 400 kbar by quasi-isentropic compression,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, pp. 733–740, Mar. 2005.
- [93] S. D. Rothman and J. Maw, “Characteristics analysis of Isentropic Compression Experiments (ICE),” *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 134, pp. 745–750, Aug. 2006.
- [94] J. R. Maw, “A Characteristics Code for Analysis of Isentropic Compression Experiments,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 706, (Portland, Oregon (USA)), pp. 1217–1220, AIP, 2004.

- [95] N. Amadou, *Les lasers de puissance comme moyens de simuler l'intérieur des exoplanètes de type terrestre*. PhD thesis, École Polytechnique, École Polytechnique, 2012.
- [96] N. Amadou, T. de Resseguier, E. Brambrink, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, G. Huser, G. Morard, F. Guyot, K. Miyanishi, N. Ozaki, R. Kodama, and M. Koenig, "Kinetics of the iron $\alpha - \epsilon$ phase transition at high-strain rates : Experiment and model," *Physical Review B*, vol. 93, p. 214108, June 2016.
- [97] H. Togo, Y. Zhang, Y. Kawamura, and T. Mashimo, "Properties of Zr-based bulk metallic glass under shock compression," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 449–451, pp. 264–268, Mar. 2007.
- [98] A. Denoëud, J.-A. Hernandez, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, S. Brygoo, A. Berlioux, F. Lefevre, A. Sollier, L. Videau, A. Ravasio, M. Guarguaglini, L. Duthoit, D. Loison, and E. Brambrink, "X-ray powder diffraction in reflection geometry on multi-beam kJ-type laser facilities," *Review of Scientific Instruments*, vol. 92, p. 013902, Jan. 2021.
- [99] S. H. Glenzer and R. Redmer, "X-ray Thomson scattering in high energy density plasmas," *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 1625–1663, Dec. 2009.
- [100] M. A. Meyers, *Dynamic Behavior of Materials*. New York : Wiley, 1994.
- [101] F. Birch, "Elasticity and constitution of the Earth's interior," *Journal of Geophysical Research*, vol. 57, no. 2, pp. 227–286, 1952.
- [102] B. J. Brennan and F. D. Stacey, "A thermodynamically based equation of state for the lower mantle," *Journal of Geophysical Research*, vol. 84, no. B10, p. 5535, 1979.
- [103] P. Vinet, J. R. Smith, J. Ferrante, and J. H. Rose, "Temperature effects on the universal equation of state of solids," *Physical Review B*, vol. 35, pp. 1945–1953, Feb. 1987.
- [104] J. Hama and K. Suito, "The search for a universal equation of state correct up to very high pressures," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 8, pp. 67–81, Jan. 1996.
- [105] Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, T. Kawamata, T. Yamasaki, K. Fujita, K. Sugiyama, P. K. Liaw, and A. Inoue, "Tough Hypoeutectic Zr-Based Bulk Metallic Glasses," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, pp. 1468–1475, June 2011.
- [106] W. H. Wang, P. Wen, L. M. Wang, Y. Zhang, M. X. Pan, D. Q. Zhao, and R. J. Wang, "Equation of state of bulk metallic glasses studied by an ultrasonic method," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3947–3949, Dec. 2001.
- [107] Q. Jiang, X. Wang, X. Nie, G. Zhang, H. Ma, H.-J. Fecht, J. Bendnarcik, H. Franz, Y. Liu, Q. Cao, and J. Jiang, "Zr-(Cu,Ag)-Al bulk metallic glasses," *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 1785–1796, May 2008.
- [108] X. Xu and N. N. Thadhani, "Investigation of shock-induced reaction behavior of as-blended and ball-milled Ni+Ti powder mixtures using time-resolved stress measurements," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 2000–2009, Aug. 2004.
- [109] D. Lee and M. Shahinpoor, *High-Pressure Shock Compression of Solids III*. Springer New York, 1998.

- [110] D. J. Steinberg, “Some observations regarding the pressure dependence of the bulk modulus,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 43, pp. 1173–1175, Jan. 1982.
- [111] P. Combis and L. Videau, “Notice d’utilisation du code ESTHER version 4 (2010),” tech. rep., CEA DAM, 2010.
- [112] S. Bardy, *Contrôle et Optimisation Du Test d’adhérence Par Choc Laser Sur Assemblages Collés*. PhD thesis, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers - Campus de Paris, Paris, Dec. 2017.
- [113] B. Aubert, *Comportement de matériaux carbonés sous sollicitations dynamiques intenses : analogie entre irradiations lasers et impacts hypervéloces*. PhD thesis, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers - Campus de Paris, Paris, Nov. 2018.
- [114] D. C. Drucker and W. Prager, “Soil mechanics and plastic analysis or limit design,” *Quarterly of Applied Mathematics*, vol. 10, no. 2, pp. 157–165, 1952.
- [115] A. Lund and C. Schuh, “The Mohr–Coulomb criterion from unit shear processes in metallic glass,” *Intermetallics*, vol. 12, pp. 1159–1165, Oct. 2004.
- [116] P. Donovan, “A yield criterion for Pd40Ni40P20 metallic glass,” *Acta Metallurgica*, vol. 37, pp. 445–456, Feb. 1989.

Détails des calculs des différentes incertitudes présentes dans le manuscrit

Introduction

Le lecteur trouvera ici le détail des calculs des incertitudes accompagnant les différents résultats issus d'expérience de choc laser durant ces travaux de thèse. Cette annexe se décompose en 3 parties :

- Une première partie rappelant les règles de base pour le calcul des incertitudes.
- Une seconde partie détaillant le calcul des incertitudes des différents paramètres matériau, au repos et après le passage de l'onde de choc, dont on connaît une expression arithmétique comme le module d'Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , le facteur Hruby K_{gl} (lié à la température de transition vitreuse T_g , à la température de cristallisation T_x et à la température de fusion T_m), la pression P , la vitesse de l'onde de choc D , la masse volumique ρ , la limite à rupture σ_R et la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$. Tous ces calculs s'appuient essentiellement sur l'utilisation des deux formules de la première partie. Les formules finales sont exprimés en fonction de la vitesse matérielle u_p ou de surface libre u_{sl} , du débouché du choc t_{choc} de l'épaisseur de l'échantillon e_p , de la masse volumique initiale ρ_0 et de leurs incertitudes respectives. Ces formules sont donc toujours vraies et les incertitudes qui en résulte dépendent uniquement des incertitudes précédemment citées.
- Enfin, une dernière partie expliquant dans le détail les méthodes de raisonnement ou de calculs amenant aux incertitudes de la vitesse matérielle u_p ou de surface libre u_{sl} , du débouché du choc t_{choc} de l'épaisseur de l'échantillon e_p et de la masse volumique initiale ρ_0 . Contrairement aux formules de la partie précédente qui restent inchangées quelles que soient les expériences menées et les utilisateurs, les incertitudes développées ici dépendent fortement des diagnostics utilisés, de la qualité de la préparation des échantillons et de la qualité du post-traitement. Les incertitudes sur la vitesse mesurée et sur le temps de débouché du choc seront donc détaillées pour les campagnes d'essais ayant utilisé un VISAR ligne et celles ayant utilisé un VISAR point.

Dernier point important avant de se lancer dans la suite, nous utilisons la norme 2 pour l'expression finale une fois avoir appliqué une différentielle logarithmique. Ce choix est justifié par une réforme de 2013 qui encourage à utiliser par défaut la norme 2 plutôt que la norme 1 pour des résultats plus précis. La norme 1 a tendance à surestimer les incertitudes.

Rappel des règles de base du calcul d'incertitude

- si $A = \lambda B + \mu C$ ou $A = \lambda B - \mu C$ alors $\Delta A = \lambda \Delta B + \mu \Delta C$
- si $A = B \times C$ ou $A = \frac{B}{C}$ alors :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C} \text{ en norme 1}$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2} \text{ en norme 2}$$

Calculs des incertitudes sur les paramètres matériaux au repos et après le passage de l'onde de choc

- ΔC_b

$$C_b = \sqrt{C_L^2 - 4/3 C_T^2}$$

Passage au logarithme :

$$\ln(C_b) = \frac{1}{2} \ln(C_L^2 - \frac{4}{3} C_T^2) = \frac{1}{2} \left(\ln(C_L - \frac{2}{\sqrt{3}} C_T) + \ln(C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} C_T) \right)$$

Différentielle logarithmique :

$$\frac{dC_b}{C_b} = \frac{1}{2} \left(\frac{d(C_L - \frac{2}{\sqrt{3}} C_T)}{C_L - \frac{2}{\sqrt{3}} C_T} + \frac{d(C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} C_T)}{C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} C_T} \right)$$

Passage à la norme 2 :

$$\frac{\Delta C_b}{C_b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{\Delta(C_L - \frac{2}{\sqrt{3}} C_T)}{C_L - \frac{2}{\sqrt{3}} C_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} C_T)}{C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} C_T}\right)^2}$$

Donc :

$$\frac{\Delta C_b}{C_b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{\Delta C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta C_T}{C_L - \frac{2}{\sqrt{3}} C_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta C_T}{C_L + \frac{2}{\sqrt{3}} C_T}\right)^2}$$

- ΔE

$$E = \rho_0 \frac{3C_L^2 - 4C_T^2}{\left(\frac{C_L}{C_T}\right)^2 - 1}$$

ie

$$E = \rho_0 C_T^2 \frac{(\sqrt{3}C_L - 2C_T)(\sqrt{3}C_L + 2C_T)}{(C_L - C_T)(C_L + C_T)}$$

Différentielle logarithmique :

$$\frac{dE}{E} = \frac{d\rho_0}{\rho_0} + 2\frac{dC_T}{C_T} + \frac{d(\sqrt{3}C_L - 2C_T)}{\sqrt{3}C_L - 2C_T} + \frac{d(\sqrt{3}C_L + 2C_T)}{\sqrt{3}C_L + 2C_T} - \frac{d(C_L - C_T)}{C_L - C_T} - \frac{d(C_L + C_T)}{C_L + C_T}$$

Passage à la norme 2 et formule finale :

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta C_T}{C_T}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}\Delta C_L + 2\Delta C_T}{3C_L^2 - 4C_T^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_L + \Delta C_T}{C_L^2 - C_T^2}\right)^2}$$

- ΔG

$$G = \rho C_T^2$$

Donc :

$$\frac{\Delta G}{G} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta C_T}{C_T}\right)^2}$$

- $\Delta\nu$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{E - 2G}{2G}$$

Donc :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E + 2\Delta G}{E - 2G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2}$$

- ΔK_{gl}

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x}$$

Donc :

$$\frac{\Delta K_{gl}}{K_{gl}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(T_x - T_g)}{T_x - T_g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(T_l - T_x)}{T_m - T_x}\right)^2}$$

Pour le calcul d'incertitude sur le facteur Hruby, on fixe dans un premier temps les incertitudes sur la température de transition vitreuse T_g , sur la température de cristallisation T_x et sur la température de fusion T_m . Étant donné l'instrument utilisé pour effectuer les mesures DSC et la qualité des courbes que nous avons obtenues, nous avons décidé de prévoir large en fixant une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ pour chacune de ces températures.

Calculs des incertitudes sur la vitesse de l'onde de choc, la pression et la masse volumique de l'état choqué 1 (en partant de l'état initial au repos 0)

- ΔD_{01}

$$D_{01} = \frac{e_p^1}{t_{choc}^1}$$

Donc :

$$\frac{\Delta D_{01}}{D_{01}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta e_p^1}{e_p^1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_{choc}^1}{t_{choc}^1}\right)^2}$$

- ΔP_1

$$P_1 = \rho_0 D_{01} u_p^1$$

Donc :

$$\frac{\Delta P_1}{P_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho_0}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{01}}{D_{01}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_p^1}{u_p^1}\right)^2}$$

- $\Delta \rho_1$

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{D_{01}}{D_{01} - u_p^1}$$

$$\frac{\Delta \rho_1}{\rho_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho_0}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{01}}{D_{01}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(D_{01} - u_p^1)}{D_{01} - u_p^1}\right)^2}$$

Donc :

$$\frac{\Delta \rho_1}{\rho_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho_0}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{01}}{D_{01}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{01} + \Delta u_p^1}{D_{01} - u_p^1}\right)^2}$$

Calculs des incertitudes sur la pression et la masse volumique de l'état choqué 2 (en partant de l'état choqué 1)

- ΔD_{12}

$$D_{12} = \frac{e_p^2}{t_{choc}^2}$$

Donc :

$$\frac{\Delta D_{12}}{D_{12}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta e_p^2}{e_p^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_{choc}^2}{t_{choc}^2}\right)^2}$$

- ΔP_2

$$P_2 = P_1 + \rho_1(D_{12} - u_p^1)(u_p^2 - u_p^1)$$

ie :

$$P_2 - P_1 = \rho_1(D_{12} - u_p^1)(u_p^2 - u_p^1)$$

$$\frac{\Delta(P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{12} + \Delta u_p^1}{D_{12} - u_p^1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_p^2 + \Delta u_p^1}{u_p^2 - u_p^1}\right)^2}$$

Avec :

$$\frac{\Delta(P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} = \frac{\Delta P_2 + \Delta P_1}{P_2 - P_1}$$

Donc :

$$\frac{\Delta P_2}{P_2 - P_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{12} + \Delta u_p^1}{D_{12} - u_p^1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_p^2 + \Delta u_p^1}{u_p^2 - u_p^1}\right)^2} - \frac{\Delta P_1}{P_2 - P_1}$$

- $\Delta\rho_2$

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{D_{12} - u_p^1}{D_{12} - u_p^2}$$

Donc :

$$\frac{\Delta\rho_2}{\rho_2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{12} + \Delta u_p^1}{D_{12} - u_p^1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{12} + \Delta u_p^2}{D_{12} - u_p^2}\right)^2}$$

Passons aux paramètres d'endommagement : limite à rupture dynamique et vitesse de déformation

- $\Delta\sigma_R$

$$\sigma_R = \rho_0 C_b (u_{\max} - u_{\min}) \frac{1}{1 + \frac{C_b}{C_L}} = \rho_0 C_L C_b (u_{\max} - u_{\min}) \frac{1}{C_L + C_b}$$

Donc :

$$\frac{\Delta\sigma_R}{\sigma_R} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_L}{C_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_b}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_{\max} + \Delta u_{\min}}{u_{\max} - u_{\min}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_L + \Delta C_b}{C_L + C_b}\right)^2}$$

- $\Delta\dot{\epsilon}$

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{2C_b} \frac{u_{\max} - u_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}}$$

Avec :

$$t_{\max} = t(u_{sl} = u_{\max}); t_{\min} = t(u_{sl} = u_{\min})$$

Donc :

$$\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_b}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_{\max} + \Delta u_{\min}}{u_{\max} - u_{\min}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_{\max} + \Delta t_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}}\right)^2}$$

Calculs des incertitudes sur la vitesse matérielle, le temps de débouché du choc, l'épaisseur des cibles et sur la masse volumique initiale

- Δe_p

Les mesures des épaisseurs des échantillons sont effectuées avec un comparateur précis à $0,5\ \mu\text{m}$. L'utilisation d'un comparateur plutôt qu'un palmer (précis à $1\ \mu\text{m}$), ne se justifie pas uniquement par la plus forte précision, mais également par la surface de mesure bien plus petite avec le comparateur. En effet, avec le comparateur, une bille de $2\ \text{mm}$ de diamètre est abaissée jusqu'à une surface de référence puis ensuite sur notre échantillon à mesurer. On a donc un contact ponctuel entre l'échantillon et l'appareil de mesure. Quant au palmer, il ne nous donne finalement pas l'épaisseur de la zone que l'on souhaite mesurer, mais plutôt l'épaisseur maximale comprise dans la surface mesurée. Certains de nos échantillons ont un diamètre inférieur à la surface de mesure du palmer, il nous retourne donc l'épaisseur maximale de notre échantillon, qui est souvent en bordure de celui-ci car nos échantillons ne sont jamais rigoureusement à faces parallèles. Cela peut parfois représenter une différence de plusieurs microns pour certains échantillons, ce qui n'est pas négligeable étant donné nos faibles épaisseurs ($\approx 70\ \mu\text{m}$ le plus souvent).

Cependant, les incertitudes sur les mesures des épaisseurs de nos échantillons ne sont pas tant liées à la précision de l'appareil de mesure choisi, mais davantage aux éventuelles différences d'épaisseurs entre la zone mesurée et la zone soumise au choc laser. En effet, si sur certaines installations laser il est possible de "viser" précisément la zone de tir, ce n'est pas le cas pour toutes et on ne peut donc pas garantir d'avoir tiré dans la zone mesurée. Étant donnée les dimensions des porte-cibles, j'estime que l'on peut s'éloigner au plus d'environ $1\ \text{mm}$ de la zone mesurée. Les incertitudes de $1\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$ ou $5\ \mu\text{m}$ ont donc été choisies arbitrairement en voyant large, en fonction de la qualité de l'échantillon et de l'installation laser.

- $\Delta \rho_0$

Pour mesurer la masse volumique de nos compositions de verres métalliques, j'ai utilisé une balance spécifique permettant d'appliquer la technique d'Archimède. Pour le calcul des incertitudes relatives à ces mesures, une études statistiques à été préférée. Pour la quasi-totalité des compositions à l'étude dans ces travaux, une série de 10 mesures a été effectuées. La mesure retenue étant naturellement la moyenne de ces 10 mesures avec comme incertitude l'écart-type : $\rho = \bar{\rho} \pm \sigma$

- ΔC_L et ΔC_T

La vitesse des ondes longitudinales et transversales C_L et C_T ont été mesurées par échographie ultrasonore. Ici encore, une série de mesure a été effectuée pour calculer une valeur moyenne et un écart-type. Les mesures étant très proches voire similaires les unes des autres, seulement trois mesures ont été faites (concernant le barreau de $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$, les autres mesures ayant été réalisées lors des travaux de thèse de Benjamin Jodar, la méthode est équivalente mais le nombre de mesures peut être différent).

VISAR ligne

- Δu_{sl} et donc Δu_p

Deux sources d'erreur ici que l'on doit additionner pour avoir l'incertitude la plus proche possible de la réalité

- Neutrino

Commençons par l'erreur liée à Neutrino (logiciel de post-traitement du VISAR ligne notamment développé par Tommaso Vinci). C'est une erreur statistique sur la phase du signal qui mène directement à une erreur sur la vitesse de surface libre. Cette erreur diffère selon les tirs, elle est liée à la qualité du post-traitement (taille de la ROI (Region Of Interest), l'interfrange...), à la qualité des images streak du tir, à la planéité de la cible... En effet la qualité des images varie d'un tir à l'autre en fonction de la réflectivité des cibles. Lors d'une campagne expérimentale en 2020, les images streak étaient régulièrement saturées à cause du laser incident. Un filtre, ne laissant passer que la longueur d'onde du laser utilisé pour le VISAR ligne, a été ajouté, ce qui a par la suite amené à des images de bien meilleure qualité.

Cette erreur doit donc être relevée pour chaque tir au cas par cas. Elle peut par exemple descendre à 0,55 % pour un tir d'une campagne de 2021 et monter jusqu'à 27,8 % pour un tir d'une campagne de 2017.

- Diagnostic VISAR ligne

Cette erreur est liée au diagnostic. On rappelle que la vitesse de surface libre est calculée avec la formule :

$$u_{sl} = S \frac{F}{i}$$

Avec S la sensibilité du VISAR en $\text{km} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{frange}^{-1}$, i l'interfrange en pixel et F le décalage de frange en pixel. En considérant la sensibilité parfaitement connue et en différentiant logarithmiquement, on obtient :

$$\frac{\Delta u_{sl}}{u_{sl}} = \left| \frac{\Delta F}{F} \right| + \left| \frac{\Delta i}{i} \right|$$

Et en norme 2 :

$$\frac{\Delta u_{sl}}{u_{sl}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F} \right)^2 + \left(\frac{\Delta i}{i} \right)^2}$$

Le premier terme est une erreur systémique sur le décalage des franges de 0,05 frange (d'après Celliers *et al.* [42]) à diviser par le nombre de sauts de franges +1. Ici aussi, on doit le faire tir par tir car ils n'ont pas tous le même nombre de sauts de franges. On pourrait croire que la sensibilité du VISAR n'intervient pas étant donné qu'elle n'apparaît pas dans l'expression. Cependant, plus la sensibilité est petite, plus le nombre de sauts de franges est important et donc plus on est précis.

Le deuxième terme correspond à l'interfrange qui est déterminé à 4 % près.

Au final, on a :

$$\frac{\Delta u_{sl}}{u_{sl}} = \text{erreur Neutrino (en \%)} + \text{erreur VISAR (en \%)}$$

Avec :

$$\text{erreur VISAR (en \%)} = \sqrt{(0,04)^2 + \left(\frac{0,05}{\text{Nb sauts de Franges} + 1} \right)^2}$$

- Δt_{choc}

L'incertitude sur t_{choc} est calculée avec le temps de débouché du choc sur l'image streak lorsqu'aucun retard ou temps initial t_0 n'a été rentré sur Neutrino au préalable. On a :

$$t_{choc} = t_{débouché} - \text{retard} + t_0$$

Calculer $\frac{\Delta t_{choc}}{t_{choc}}$ revient donc à calculer $\frac{\Delta t_{débouché}}{t_{débouché}}$. Le retard et le temps initial t_0 sont seulement des offset. Autrement dit, le temps de débouché est le temps réel d'apparition du front de choc sur la streak. En fonction des retards rajoutés, on pourrait sortir de la fenêtre de la streak ce qui n'a pas de sens.

On estime l'incertitude sur le temps de débouché à la largeur de la fente qui balaye la fenêtre de la streak. Cette largeur représente environ 10 px sur les 1000 px de la streak de l'image streak, soit environ 1 %. On multiplie ensuite ce 1 % par la largeur de la fenêtre temporelle sélectionnée (20 ns, 50 ns, 100 ns ...).

Donc :

$$\frac{\Delta t_{choc}}{t_{choc}} = \frac{0,01 * \text{fenêtre temporelle}}{t_{débouché}}$$

- $\Delta(u_{\max} - u_{\min})$ On a :

$$\frac{\Delta(u_{\max} - u_{\min})}{u_{\max} - u_{\min}} = \frac{\Delta u_{\max} + \Delta u_{\min}}{u_{\max} - u_{\min}}$$

Avec Δu_{\max} et Δu_{\min} calculés en appliquant la même méthode que pour Δu_{sl} détaillée précédemment. On remarquera que ce calcul mène logiquement à des incertitudes très grandes car on additionne les incertitudes relatives et on les divise par une vitesse souvent bien inférieure à u_{\min} et u_{\max} pris séparément.

- $\Delta(t_{\max} - t_{\min})$

Ici pour l'incertitude sur $t_{\max} - t_{\min}$, on suppose savoir parfaitement où se placer sur le profil de vitesse pour calculer $u_{\max} - u_{\min}$ et $t_{\max} - t_{\min}$. On considère que l'erreur faite ici est uniquement due à la résolution temporelle des profils de vitesse. On a donc :

$$\Delta(t_{\max} - t_{\min}) = 2 * \text{Résolution temporelle}$$

Cette méthode peut sembler légère et donc sous-estime probablement les incertitudes mais étant donné les incertitudes finales régulièrement supérieures à 50 %, nul besoin de les revoir à la hausse.

VISAR point

- Δu_{sl} et donc Δu_p

Pour le VISAR point, on reprend le raisonnement développé précédemment pour le VISAR ligne sans l'erreur liée au logiciel Neutrino. On retrouve donc finalement :

$$\frac{\Delta u_{sl}}{u_{sl}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta i}{i}\right)^2}$$

Avec l'interfrange toujours déterminé à 4 % près et une erreur systématique sur le décalage des franges de 0,05 frange. Contrairement au VISAR ligne, on a fait en sorte ici d'avoir des sensibilités VISAR suffisamment grandes pour ne pas avoir de sauts de franges. On retrouve donc les 10 % d'incertitude sur la vitesse de surface libre régulièrement considérée par les utilisateurs (4 % de l'interfrange et 5 % sur le décalage de frange). Cette incertitude diminue à 6,4 % en considérant la norme 2. On conservera tout de même les 10 % usuels quitte à surestimer les incertitudes pour prévoir large et prendre également en compte les incertitudes liées au post-traitement (intensité du signal, qualité de la Lissajous...).

Finalement :

$$\frac{\Delta u_{sl}}{u_{sl}} = 0,1$$

- Δt_{choc}

Pour le temps de débouché du choc pour le VISAR point, les incertitudes sont dues, d'une part, à une erreur de lecture du débouché du choc sur le profil de vitesse et, d'autre part, à une erreur sur le réglage de la synchronisation du laser incident avec la déclenche du VISAR pour connaître le temps initial de l'expérience t_0 . On en déduit donc la relation :

$$\Delta t_{choc} = \text{Résolution temporelle du VISAR} + \text{Résolution temporelle de la synchro}$$

- $\Delta(u_{\max} - u_{\min})$

On applique la même méthode que pour le VISAR ligne.

- $\Delta(t_{\max} - t_{\min})$

Étant donné qu'ici on s'intéresse à un écart temporel entre deux points de mesures d'un même signal VISAR, on considère :

$$\Delta(t_{\max} - t_{\min}) = 2 * \text{Résolution temporelle du VISAR}$$

Calcul de la limite à rupture σ_R avec une fenêtre en face arrière

Pour le calcul de la limite à rupture avec une fenêtre en face arrière de l'échantillon, Grady et Kipp, dans l'ouvrage *High-Pressure Shock Compression of Solids* de Asay et Shahinpoor [80], proposent les formules suivantes :

$$\sigma_R = \frac{1}{2}u_{min}(Z_w + Z_s) + \frac{1}{2}u_{max}(Z_w - Z_s) \quad (\text{B.1})$$

$$\sigma_R = \frac{1}{2}(Z_s + Z_w)(u_0 - u_{min}) \quad (\text{B.2})$$

Avec Z_w et Z_s les impédances respectives du matériau cible et de la fenêtre et u_{max} , u_0 , u_{min} explicités sur le profil de vitesse [Figure B.1c](#). On propose dans cette annexe la démonstration pour arriver à ces formules qui ne m'ont, à première vue, pas semblé triviales. Sur la [Figure B.1](#) sont représentés le diagramme de marche, le diagramme $P-u$ utilisant la méthode des polaires de choc, et le profil de vitesse théorique associés à une expérience de choc laser avec une fenêtre en face arrière d'impédance bien plus faible que celle du matériau cible. Comme pour l'obtention de la formule de Novikov et de Stepanov, les formules [B.1](#) et [B.2](#) sont obtenues à partir du diagramme $P-u$ en considérant, comme pour la formule de Novikov, que les polaires dans le domaine de pressions négatives sont des droites de pente $Z = \rho_0 C_0$. Pour simplifier la représentation, nous avons élargie cette considération dans le domaine des pressions positives.

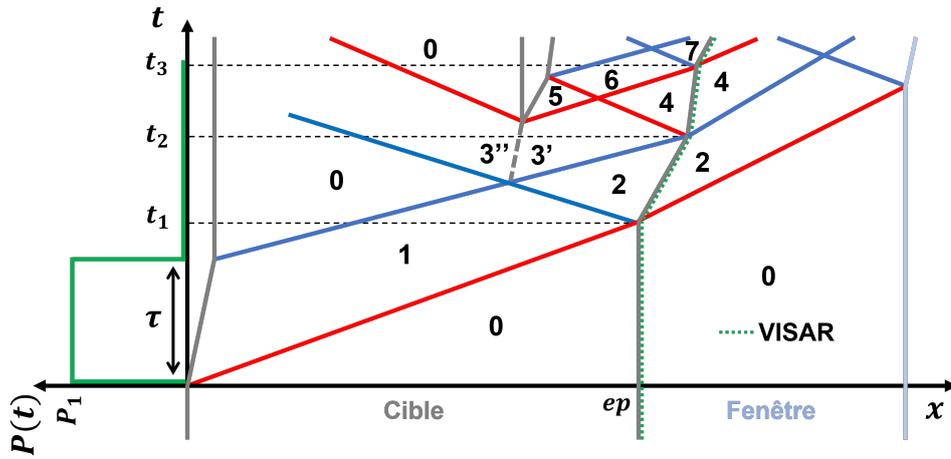
Les formules ne semblent certes pas triviales quand on a l'habitude d'utiliser les formes plus classiques de Novikov et de Stepanov mais les étapes de calculs ne sont pour autant pas compliquées. Commençons avec la relation [B.1](#) en exprimant σ_R en fonction de u_{max} et u_{min} . Pour cela, on détermine les coordonnées du point d'intersection entre les droites (d_1) et (d_2) :

$$(d_1) : P_1(u_p) = a_1 u_p + b_1$$

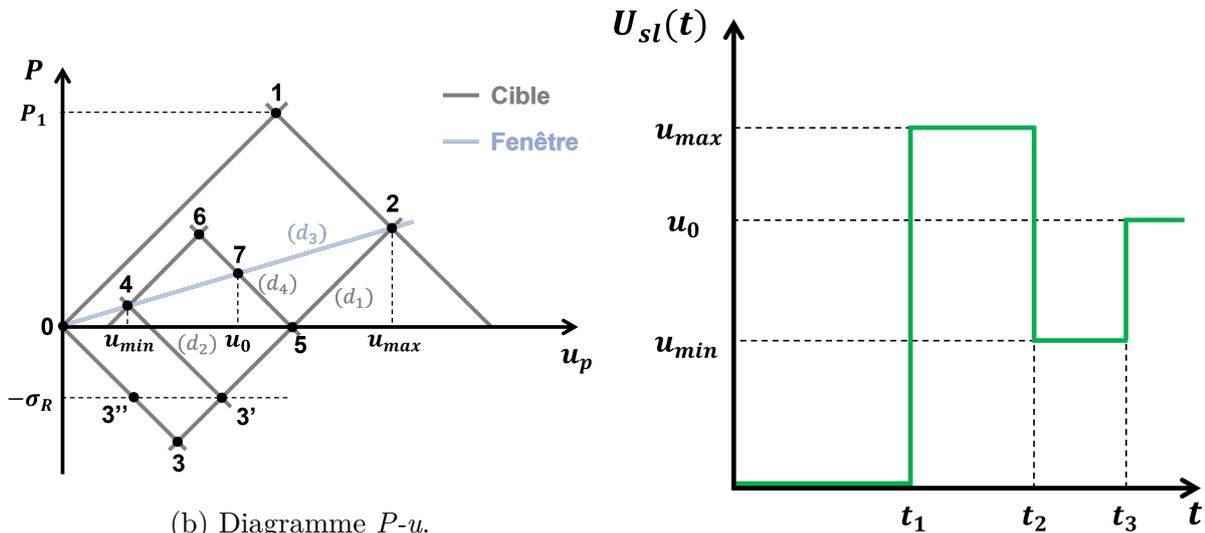
Avec $a_1 = Z_s$ et $b_1 = u_{max}(Z_w - Z_s)$ d'après l'état (2). Donc :

$$(d_1) : P_1(u_p) = Z_s u_p + u_{max}(Z_w - Z_s)$$

$$(d_2) : P_2(u_p) = a_2 u_p + b_2$$



(a) Diagramme de marche.



(b) Diagramme $P-u$.

(c) Profil de vitesse théorique.

FIGURE B.1 – Écaillage

Avec $a_2 = -Z_s$ et $b_2 = u_{min}(Z_w + Z_s)$ d'après l'état (4). Donc :

$$(d_2) : P_2(u_p) = -Z_s u_p + u_{min}(Z_w + Z_s)$$

On a :

$$P_1(u_{3'}) = P_2(u_{3'})$$

Donc :

$$\begin{aligned} Z_s u_{3'} + u_{max}(Z_w - Z_s) &= -Z_s u_{3'} + u_{min}(Z_w + Z_s) \\ u_{3'} &= \frac{1}{2Z_s} [u_{min}(Z_w + Z_s) - u_{max}(Z_w - Z_s)] \end{aligned}$$

Or :

$$\sigma_R = P_1(u_{3'})$$

Donc on retrouve finalement la formule B.1 :

$$\sigma_R = \frac{1}{2}u_{min}(Z_w + Z_s) + \frac{1}{2}u_{max}(Z_w - Z_s)$$

On utilise la même méthode avec la relation B.2 pour exprimer σ_R en fonction de u_0 et u_{min} en considérant cette fois les droites (d_3) et (d_4) :

$$(d_3) : P_3(u_p) = Z_w u_p$$

$$(d_4) : P_4(u_p) = -Z_s u_p + b_2$$

Avec $b_4 = u_{max}(Z_s - Z_w)$ d'après l'état 5. Donc :

$$(d_4) : P_2(u_p) = -Z_s u_p + u_{max}(Z_s - Z_w)$$

De la même manière, en exprimant u_{max} en fonction de u_0 , on obtient la formule B.2 :

$$\sigma_R = \frac{1}{2}(Z_s + Z_w)(u_0 - u_{min})$$

Cette dernière relation n'a de sens que si le choc n'est pas amorti lors de sa propagation et lors du premier aller-retour des ondes dans l'écaïlle. Dans le cas contraire, la première ré-accélération, et *a fortiori* u_0 , seraient atténuées ce qui aurait pour conséquence de sous-estimer la valeur de la limite à rupture. On privilégie donc l'usage de la relation B.1 qui se rapproche d'avantage des méthodes habituellement utilisées dans ce type d'étude comme les relations de Novikov et Stepanov. Pour illustrer ces propos, nous pouvons nous pencher sur les résultats de Zhuang *et al.* [32] qui ont utilisé la relation B.2 pour le calcul de la limite à rupture avec une fenêtre en face arrière. Ces derniers annoncent des valeurs de 2,4 GPa et 2,1 GPa. Avec les deux profils de vitesse disponible, nous obtenons de notre côté 1,9 GPa avec la relation B.2 et 3,1 GPa et 2,9 GPa avec la relation B.1. L'écart non négligeable entre les résultats obtenues par les deux relation peut s'expliquer par l'amortissement de l'onde de choc, non pris en compte dans les formules et bien moins marquée si on utilise la première formule. Le lecteur remarquera également qu'aucune des deux formules ne nous permet de retrouver les résultats de Zhuang *et al.* et nous n'avons pas de réelle explication à proposer pour cela. La méthode de calcul n'étant que très peu abordée dans l'article, il est difficile de comparer nos résultats aux leurs pour déceler une éventuelle erreur. La deuxième formule donne tout de même des résultats plus proches de ceux annoncés dans l'article ce qui a tendance à confirmer l'hypothèse d'un choc amorti lors des expériences de Zhuang *et al.*

Titre : Comportement dynamique sous choc laser de verres métalliques base zirconium : D'une étude macroscopique pour des impacts hypervéloces à une étude microscopique sur la piste de changements structuraux.

Mots clés : Verres métalliques, choc-laser, impacts hypervéloces, équation d'état, rupture dynamique, cristallisation sous choc.

Résumé : La constante augmentation du nombre de petits débris spatiaux (≈ 1 mm) motive l'étude du comportement sous choc de matériaux innovants pour renforcer les blindages des structures spatiales actuellement utilisées. De précédentes études ont mis en lumière le potentiel des verres métalliques base zirconium comme matériaux de blindage lors d'expérience d'impacts hypervéloces sur une configuration de type Whipple.

Dans ces travaux sur le comportement dynamique de verres métalliques du système ZrCuAl, nous avons fait le choix d'utiliser des lasers de puissance comme générateur de chocs plutôt que des lanceurs notamment pour atteindre des vitesses de déformation plus élevées ($> 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) et, surtout, plus

représentatives de celles générées lors d'impacts de débris spatiaux hypervéloces. Des campagnes expérimentales sur les installations du Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses et du CEA ont permis : de compléter les courbes d'Hugoniot de verres métalliques massiques et sous forme de rubans ; de mettre en évidence une évolution de la limite à rupture avec la vitesse de déformation atteignant 13,6 GPa, soit presque 7 fois la valeur en quasi-statique ; d'observer de la cristallisation sous choc de la composition $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ avec des mesures de DRX sous choc ; et enfin de construire une équation d'état basée sur le modèle de Mie-Grüneisen référencée à l'isotherme de Birch.

Title: Dynamic behaviour of Zr-based metallic glasses under laser-shock compression: From a macroscopic study for hypervelocity impacts to a microscopic study of structural changes.

Keywords: Metallic glasses, laser-shock, hypervelocity impacts, equation of state, dynamic fracture, crystallization under shock compression.

Abstract: The constant augmentation of small sizes space debris (≈ 1 mm) incites the study of innovative materials behaviour under shock compression to reinforce the actual space structure shields. Previous studies have highlighted the potential of Zirconium-based metallic glasses as shielding components with hypervelocity impact experiments on a Whipple shield configuration.

In this work on the dynamic behaviour of metallic glasses from the ZrCuAl system, we have chosen to use high-power lasers as shock generator rather than launchers, in particular to achieve higher strain rates ($> 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) and, above all, more representative of those generated during

hypervelocity impacts of space debris.

Experimental campaigns on Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses and CEA facilities have made it possible to: complete the Hugoniot curves for bulk metallic glasses and ribbons metallic glasses; to highlight an evolution of the spall strength with the strain rate reaching 13.6 GPa, i.e. almost 7 times the quasi-static value; to observe crystallisation of $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ composition with XRD measurements under shock compression; and finally to build an equation of state based on Mie-Grüneisen's model considering the Birch's isotherm formulation as a reference.