



HAL
open science

Comportement mécanique des verres métalliques massifs - Effet d'une cristallisation partielle

Sébastien Gravier

► **To cite this version:**

Sébastien Gravier. Comportement mécanique des verres métalliques massifs - Effet d'une cristallisation partielle. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2006. Français. NNT: . tel-00124650

HAL Id: tel-00124650

<https://theses.hal.science/tel-00124650>

Submitted on 15 Jan 2007

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Mécanique : Conception, Géomécanique et Matériaux »

préparée au laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale « Mécanique et Energétique »**

présentée et soutenue publiquement

par

Sébastien GRAVIER

le 30 novembre 2006

Titre :

**Comportement mécanique des verres métalliques massifs
-
effet d'une cristallisation partielle**

Directeur de thèse : Jean-Jacques Blandin

JURY

M. Lindsay Greer
M. Yannick Champion
M. Tanguy Rouxel
M. Yves Bréchet
M. Jean-Jacques Blandin

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Encadrant

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements :

Comme pour toutes les thèses, la partie la plus lue sera la "moins aboutie". Effectivement, les remerciements sont compréhensibles sans demander un effort intellectuel trop important et ont l'avantage d'être court On s'attend en plus qu'ils soient drôles et que son nom y soit soigneusement archivé.... J'espère, pour le moins, que je n'oublierai personne et si certains se sentent lésés je suis prêt à en discuter au coin d'un comptoir !

De nombreuses personnes ont rendu ce travail possible ET agréable ce qui n'est pas toujours chose aisée lorsqu'il s'agit d'une thèse. Je tiens ici à exprimer ma gratitude aux personnes qui ont contribué de près ou de loin, à un moment ou à un autre à la préparation de ce manuscrit.

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux pour m'avoir accueilli comme l'un des leurs et m'avoir offert de si agréables pauses café (faites que la bonne ambiance et la bonne humeur continue!!).

Merci à Lindsay Greer qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi qu'à Yves Bréchet (qui a réussi à dégager un moment de son emploi du temps pour y assister) pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également à Yannick Champion et Tanguy Rouxel qui ont assumé la charge fastidieuse de rapporteur avec intérêt, bienveillance et enthousiasme.

J'ai eu la joie de faire cette thèse sous la direction de Jean-Jacques Blandin qui incarne pour moi le directeur de thèse idéal : disponible, prêt à se plier en quatre pour la réussite de ses thésards, ouvert aux idées (même farfelues) et avec qui une discussion est toujours enrichissante et drôle à la fois... Bref, j'arrête d'encenser et je te dis merci.

Une grosse bise aux thésards du labo avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer et en particulier avec Ludovic Charleux qui m'a ouvert les chakras de la nanoindentation et avec qui un chapitre de thèse quasiment "en commun" a été réalisé. Bien entendu, qui dit Ludo dit également ses deux directeurs de thèse Marc Fivel et Marc Verdier (allias les deux Marcs) avec qui une petite discussion (digression?) scientifique est toujours un plaisir... Merci également à Sylvain dont le travail sur les verres métalliques base magnésium a été une source d'inspiration.

Un grand merci à mes microscopistes préférés (Patricia Donnadiou, Béatrice Doisneau-Cottignies et Alexandre Mussi) dont le travail acharné a permis de faire aboutir les analyses microstructurales des échantillons : vous êtes en quelque sorte la clé de voûte de mon travail !

Merci également à Jean-Marc Pelletier pour m'avoir permis d'effectuer des essais de spectromécanique au sein du GEMPPM ainsi que pour sa bonne humeur. Dans la même veine je tiens à rendre hommage à Jean-Louis Soubeyroux pour son aide dans les élaborations de verres métalliques au CRETA et en particulier pour son soutien à Abdullah Eschtewi au cours de son stage de Master.

Au sein du GPM2 il me semble indispensable de faire une petite dédicace à Luc Salvo et Michel Suery ; le premier (mon collègue de bureau que l'on peut apercevoir quand son bureau est rangé...)

pour son aide dans la simulation numérique des microstructures et le second pour sa collaboration bien sympathique dans l'élaboration des MeGA rods.

Même si leur travail ne figure pas dans cette thèse, Glenn Orveillon et André Sulpice m'ont bien aidé pour des manips de résistivité électrique, merci !

Enfin, étant donné que la recherche est un processus créatif, il est nécessaire d'avoir un esprit ouvert.... Donc merci à tous ceux qui m'ont permis de me débrider les neurones au cours de soirées longues et arrosées. Je pense en particulier aux thésards et autres pingouins du GPM2 ainsi qu'à d'autres amis qui se reconnaîtront !!

Enfin, puisque la recherche ça marche une fois et ça m...e dix fois il a bien fallu tout le soutien psychologique de ma famille et de ma poulette pour garder le moral ; je leur envoie toute ma gratitude et mon amour....

De toute façon il y a tant à dire qu'il vaut mieux s'arrêter là... :-))

Introduction

1 Contexte de cette étude

Les matériaux polymères ou céramiques sont utilisés depuis longtemps à l'état vitreux alors que, dans le domaine des matériaux métalliques, cet état demeure encore très peu exploité industriellement. Pourtant, on sait produire des verres métalliques depuis environ une quarantaine d'années. Mais pendant longtemps, on ne savait éviter les phénomènes de cristallisation qu'en mettant en œuvre des vitesses de refroidissement très rapides ne permettant de produire que des rubans d'épaisseur de l'ordre de 0.1 mm ou moins. Ce n'est que depuis les années 90 que de nouvelles compositions d'alliages ont permis d'abaisser considérablement les vitesses de refroidissement et donc de produire des verres métalliques sous forme massive, c'est-à-dire typiquement avec la plus petite dimension de l'ordre du centimètre. Plusieurs propriétés intéressantes peuvent être attendues avec de telles structures.

On s'attend ainsi à des capacités de mise en forme extrêmement importantes comparables à celles exploitées par les souffleurs de verre dans le cas des verres de silice. De telles capacités se rencontrent rarement dans le cas des alliages métalliques polycristallins sauf peut-être lorsque des propriétés de superplasticité peuvent être obtenues, ce qui nécessite souvent la mise en œuvre de gammes thermomécaniques complexes.

Par ailleurs, on sait que la résistance mécanique des matériaux métalliques polycristallins est le plus souvent régie par l'activation de mouvements de dislocations à l'intérieur de la structure et que le fait de gêner le mouvement de ces dislocations permet d'augmenter la résistance mécanique. Dans cet esprit, une "tendance lourde" en ingénierie des matériaux métalliques consiste à produire des microstructures de plus en plus fines (nanomatériaux) afin de tirer parti de la loi de Hall Petch qui prédit une augmentation de la limite élastique lorsque la taille des grains est diminuée. Dans le cas des verres métalliques, compte tenu de l'absence de dislocation, on s'attend donc à des résistances mécaniques particulièrement élevées. En revanche, si l'on veut limiter leur fragilité, il faudra qu'un mécanisme approprié de plasticité puisse se déclencher avant rupture.

Dans ce contexte, les propriétés mécaniques des verres métalliques massifs ont fait l'objet d'un nombre d'études croissant durant ces dernières années. Ces travaux ont généralement confirmé les espoirs d'obtention de résistances mécaniques élevées (alliées de plus à des capacités de déformation élastiques spectaculaires). Cependant, les mécanismes de déformation et de rupture de ces matériaux demeurent encore aujourd'hui l'objet de débats dans la communauté scientifique. De même, les mécanismes de déformation à chaud (i.e. au-delà de leur température de transition vitreuse) restent également mal connus et la nature des défauts mis en jeu demeure, par exemple, un problème ouvert.

Par essence, les verres métalliques sont des matériaux fortement "hors équilibre". Cela signifie notamment que lors de leur mise en forme, des phénomènes de cristallisation partielle, voire totale, peuvent intervenir. Or, l'effet de la présence de nanocristaux sur la capacité de déformation d'un verre métallique demeure mal documenté. Néanmoins, par une telle cristallisation partielle, on peut également produire des nanocomposites verre / cristal dont les propriétés d'usage peuvent s'avérer attractives, d'où l'intérêt d'étudier l'effet d'une telle cristallisation sur les propriétés mécaniques à température ambiante.

2 Plan du manuscrit

Cette thèse s'articule donc en cinq parties :

- Une étude bibliographique permet tout d'abord de faire le point sur les connaissances actuelles dans le domaine des verres métalliques massifs. Une attention particulière est portée sur les propriétés mécaniques de ces alliages ainsi qu'à l'influence de la cristallisation sur ces propriétés mécaniques. Les phénomènes de cristallisation sont abordés et la cristallisation du Vitreloy 1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$), qui sera analysé dans cette thèse, plus particulièrement.
- La partie deux aborde la cristallisation du Vitreloy 1. Des mesures de calorimétrie, de densimétrie, de diffraction X et de microscopie en transmission sont présentées. Les objectifs de cette partie sont d'effectuer une sélection de traitements thermiques de cristallisation puis d'analyser les microstructures obtenues. Les tailles, morphologies et natures des cristaux sont analysés et une méthode originale de mesure de la fraction volumique de nanocristaux est proposée.
- La troisième partie s'intéresse aux propriétés mécaniques de l'amorphe à température ambiante et analyse l'influence de la cristallisation sur ces propriétés. Des essais macroscopiques de compression et des essais d'indentation instrumentée sont effectués. Une méthode originale d'analyse inverse, alliée à des simulations éléments finis des essais de nanoindentation, ont permis une étude des propriétés plastiques de ces matériaux.
- La quatrième partie traite des propriétés mécaniques de l'amorphe à haute température. Les propriétés en grandes déformations et en petites déformations sont analysées sur une large gamme de températures et de vitesses de sollicitation. Un modèle de déformation est envisagé pour rendre compte plus fidèlement des phénomènes observés aux premiers stades de la déformation.
- La cinquième partie aborde l'influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques à haute température. Comme dans le cas de l'amorphe, les propriétés en grandes déformations et en petites déformations sont analysées. Finalement, le couplage entre la déformation et la cristallisation est étudié.

Une conclusion regroupe les principaux résultats obtenus dans ces chapitres. Des perspectives seront également proposées et quelques pistes pour la poursuite de ce travail seront présentées.

Table des matières

Introduction

Partie I Etude bibliographique

1	Généralités	1
1.1	Verre et cristal	1
1.2	Obtention des verres métalliques et transition vitreuse	2
2	Mobilité atomique	6
2.1	La relaxation structurale	6
2.2	Diffusion dans les verres métalliques	7
3	La cristallisation du Vitreloy 1 et des verres métalliques massifs	8
3.1	Résultat de la cristallisation	8
3.2	Cristallisation du Vitreloy 1	9
3.3	Fraction cristalline	11
4	Comportement mécanique	14
4.1	Déformation hétérogène	14
4.2	Déformation homogène	20
4.3	Transition déformation hétérogène/déformation homogène	25
4.4	Influence de la relaxation sur les propriétés mécaniques	25
5	Principaux modèles de déformation des verres	26
5.1	Le modèle des volumes libres	26
5.2	Le modèle d'Argon	29
5.3	Le modèle des défauts quasi ponctuels (DQP)	31
5.4	Bilan sur les modèles de déformation	33
6	Bilan	35

Partie II Etude de la cristallisation

1	Stabilité thermique	37
1.1	Etude de l'état amorphe	37
1.2	Etude calorimétrique de la cristallisation	38
2	Microstructure formée	42
2.1	Analyse de la taille des cristaux	42
2.2	Nature des cristaux	45
3	Mesure de la fraction cristallisée	47
3.1	Mesures indirectes	47
3.2	Mesures directes	48
4	Cristallisation à deux températures supplémentaires	50
4.1	Cristallisation à 373°C	50
4.2	Cristallisation à 550°C	52
5	Bilan	55

Partie III Propriétés mécaniques à froid

1	Propriétés mécaniques de l'amorphe	57
1.1	Propriétés macroscopiques	57
1.2	Confinement de la plasticité	58
2	Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques	62
2.1	Propriétés macroscopiques	62
2.2	Confinement de la plasticité	65
2.3	Bilan des mesures	67
3	Modélisation du comportement mécanique	67
3.1	Analyse qualitative des résultats	68
3.2	Analyse quantitative via un modèle de Drucker Prager	70
3.3	Discussion des résultats	71
4	Bilan	75

Partie IV Comportement mécanique de l'amorphe à haute température

Chapitre 1 Résultats	77
1.1 Comportement en grandes déformations	78
1.1.1 Généralités	78
1.1.2 Déformation viscoplastique	79
1.2 Comportement en petites déformation	84
1.2.1 Essais isothermes à fréquence variable	84
1.2.2 Essais de montée en température à fréquence fixe	87
1.3 Bilan sur le comportement mécanique à chaud de l'amorphe	89
Chapitre 2 Modélisation de la déformation	91
2.1 Réflexion sur les modèles existants	92
2.1.1 Limites des principaux modèles existants	92
2.1.2 Bilan	95
2.2 Modèle de déformation	95
2.2.1 Mécanisme de déformation élémentaire	96
2.2.2 Retour à la déformation globale	98
2.3 Modélisation des essais de compression	102
2.3.1 Modélisation du régime permanent	102
2.3.2 Modélisation de courbes de compression	106
2.4 Discussion sur les paramètres obtenus	108
2.5 Bilan	109

Partie V Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques à haute température

1	Influence de la cristallisation sur les propriétés de mise en forme à haute température	111
1.1	Mécanismes de déformation	111
1.2	Valeurs de la viscosité	112
1.3	Analyse du renforcement en régime Newtonien	115

1.4	Calcul de l'énergie d'activation	116
2	Influence de la cristallisation sur les propriétés en petites déformations	117
2.1	Analyses en isothermes	117
2.2	Analyses en montée en température	118
3	Discussion	120
3.1	Modification de la matrice amorphe	122
3.2	Perturbation de l'écoulement par les nanocristaux	122
3.3	Bilan	124
4	Effet de la déformation sur la cristallisation	124
4.1	Couplage à 373°C	125
4.2	Couplage à 410°C	126
5	Bilan	130
Conclusions et Perspectives		131
Annexes		137
Annexe A Méthodes directes de mesure des fractions de cristaux		137
A.1	Mesure par diffraction des rayons X	138
A.2	Mesure MET à partir d'images en champ sombre	140
Annexe B Fraction volumique maximale de cristaux : simulation numérique		147
B.1	Principe du programme utilisé	148
B.2	Application à notre cas	148
Annexe C Spectromécanique		151
C.1	Viscoélasticité ou viscoplasticité?	152
C.2	Modélisation avec un modèle rhéologique de type Maxwell	153
Annexe D Modélisation de la déformation : Définition des défauts		155
D.1	Définition des défauts	156
D.2	Modélisation des phénomènes de relaxation structurale et de DSC	162
D.3	Conclusion	167
Annexe E Réflexion sur la valeur de l'énergie d'activation		169
E.1	Mécanisme fixé	170
E.2	Mécanisme évolutif	170
Annexe F Méthodes expérimentales		173
F.1	Caractérisation structurale	174
F.2	Essais mécaniques	177

Première partie

Etude bibliographique

Ce premier chapitre présente les avancées scientifiques concernant les verres métalliques dans l'optique de mieux comprendre le comportement mécanique des verres métalliques amorphes et partiellement cristallisés.

Après une introduction générale sur les amorphes métalliques et leur obtention, nous aborderons successivement des notions de relaxation structurale et de diffusion qui sont importantes pour mieux comprendre les phénomènes de mobilité atomique. La cristallisation est ensuite analysée dans le cas des verres métalliques et plus précisément dans le cas particulier du Vitreloy 1 ; nuance étudiée dans cette thèse. Finalement, une grande partie sera dédiée à l'analyse du comportement mécanique au travers des résultats expérimentaux et des principaux modèles de déformation existants.

1 Généralités

1.1 Verre et cristal

Pour aborder la différence entre verre et cristal il nous faut tout d'abord clarifier la notion d'ordre. L'ordre existe dans un assemblage d'atomes quand ils ne sont pas assemblés de manière totalement aléatoire, que ce soit par leur nature (ordre chimique) ou par leur position dans l'espace (ordre géométrique). On distinguera alors un agencement à courte distance (correspondant aux atomes situés à une distance de l'ordre de la taille atomique) d'un ordre à longue distance (distances bien supérieures à la taille atomique). En conséquence, parmi les trois états de la matière, l'état gazeux peut être considéré comme désordonné, l'état liquide présente un ordre à courte distance (il existe un polyèdre de liaisons même si les liaisons sont faibles) et l'état solide peut présenter un ordre à courte distance (amorphe) ou à longue distance (cas du solide cristallin).

En général, les alliages métalliques présentent une structure cristalline : les plus proches voisins d'un atome sont organisés suivant une maille qui est répétée à l'identique suivant un réseau régulier dans les trois directions de l'espace. Ainsi, connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translation, on connaît toutes les informations concernant la structure du matériau : il y a un ordre à longue distance (figure I.1.a). A l'inverse du cristal, dans l'état amorphe les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance, on connaît la position du premier voisin avec une certaine incertitude (figure I.1.b).

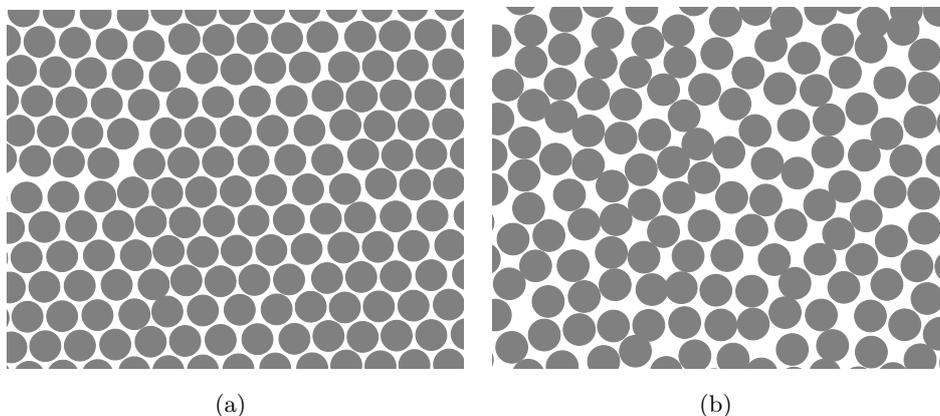


Fig. I.1 : Structure type d'un cristal (a) et d'un amorphe (b); analogie à deux dimensions.

Comme leur nom l'indique, les verres métalliques sont donc des alliages métalliques qui ont la caractéristique d'être amorphes, ils ne présentent qu'un ordre atomique à courte distance et leur fabrication repose sur la capacité d'empêcher la cristallisation qui survient naturellement dans les alliages métalliques.

1.2 Obtention des verres métalliques et transition vitreuse

1.2.1 Obtention des verres métalliques

Le refroidissement d'un métal ne conduit à la formation d'un cristal que si le système reste constamment à l'équilibre thermodynamique. On peut, pour avoir une vision de ce qu'il se passe lors du refroidissement d'un alliage métallique, tracer l'évolution d'une propriété thermodynamique (enthalpie ΔH ou volume V) en fonction de la température (voir figure I.2).

Lorsque la température d'un métal en fusion diminue, la solidification provoque généralement (à la température de fusion T_f) une diminution brutale de l'enthalpie ainsi que du volume. Pendant cette solidification, les atomes se réorganisent pour créer une structure cristalline qui minimise leur énergie libre, permettant ainsi au système de rester à l'équilibre thermodynamique (courbe en pointillés de la figure I.2). Cette réorganisation nécessite un certain temps qui dépend des éléments en présence. Il est donc possible d'éviter cette cristallisation en augmentant la vitesse de refroidissement pour ne pas laisser le temps aux atomes de se réorganiser. On arrive ainsi à rester dans l'état liquide en dessous de la température "normale" de solidification. Dans ce cas, l'enthalpie continue à diminuer de manière continue et on aboutit à un état de la matière, appelé liquide surfondu, où le système est en équilibre métastable. Dans cette zone, les atomes continuent de se réorganiser pour rester dans cet état d'équilibre thermodynamique partiel. Cependant la température continue de diminuer, et par conséquent l'énergie liée à l'activation thermique; on aboutit alors à une température critique où les atomes n'ont plus le temps nécessaire pour se réorganiser et la structure reste donc figée **dans le temps d'observation**

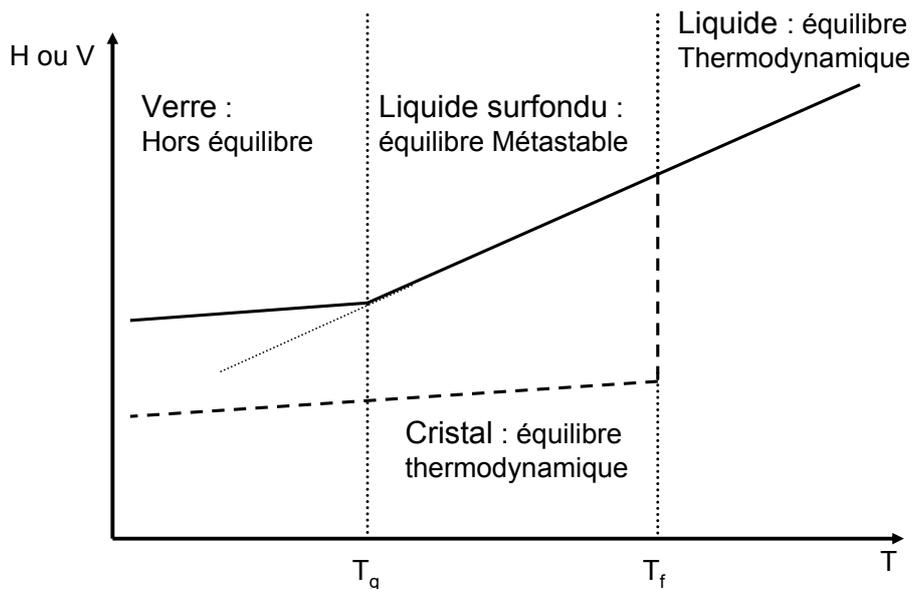


Fig. I.2 : Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température lors du refroidissement dans le cas simplifié d'un métal pur.

considéré. Cette température critique est appelée température de transition vitreuse (T_g) ; en dessous de cette limite le verre ainsi formé est hors équilibre thermodynamique.

L'organisation du verre métallique peut donc être comparée à celle du liquide que l'on observe à un moment donné. On comprend ici l'importance fondamentale du couple temps-température sur les évolutions possibles de ce système hors équilibre thermodynamique.

1.2.2 Les verres métalliques massifs

Les premiers matériaux amorphes utilisés furent les verres d'oxydes qui apparurent dans l'Égypte ancienne il y a 6000 ans. Ces systèmes, comme la silice, sont facilement amorphisables, en raison de leur très forte viscosité à l'état liquide qui gêne leur évolution structurale.

Bien que des métaux et alliages métalliques amorphes aient été obtenus antérieurement, ce n'est qu'en 1960 que le premier verre métallique fut réalisé : il s'agissait de l'alliage $Au - Si$ (composition eutectique) obtenu à partir de l'état liquide par hypertrempe (vitesse de trempe de l'ordre de $10^6 K/s$) [Klement *et al.*, 1960]. Ces techniques par trempe sur roue ne permettaient cependant de produire que des rubans d'épaisseurs très faibles (environ $25\mu m$). Il a fallu attendre 15 ans pour que de nouvelles compositions ternaires abaissent la vitesse critique de refroidissement à des valeurs inférieures à $10^3 K/s$ permettant d'obtenir des diamètres critiques de 0.3mm ([Bagley and DiSalvo, 1973]) puis 3mm ([Chen, 1974]). Le véritable essor des verres métalliques n'a eu lieu qu'à partir de la fin des années 80 où de nombreux nouveaux systèmes amorphisables ont été découverts : base Mg ([Inoue *et al.*, 1988]) puis base Zr ([Inoue *et al.*, 1990],[Peker and Johnson, 1993]), base Fe ([Inoue *et al.*, 1997b]), base Pd ([Inoue *et al.*, 1997a]), etc... Dans ces systèmes, des vitesses de trempe limite descendant jusqu'à 0,1 K/s permettent d'obtenir des échantillons amorphes d'une épaisseur vitrifiable allant jusqu'à 75 mm dans le cas de l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ ([Inoue *et al.*, 1997a]). La figure I.3 donne les valeurs caractéristiques de refroidissement et de dimensions pour différents verres métalliques massifs.

Certains de ces alliages à base de Zr ont fait l'objet d'une commercialisation comme le vit1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) pour lequel des plaques de grande dimension sont fabriquées (photo I.4.a).

La complexité des compositions et la précision nécessaire à l'obtention d'un alliage amorphe (une variation de moins de 1% d'un des différents éléments peut empêcher l'amorphisation) ont entraîné des

Alloy system	t_{max} (mm)	R_c (K/s)
Ln-Al-(Cu,Ni)	$\cong 10$	$\cong 200$
Mg-Al-(Cu,Ni)	$\cong 10$	$\cong 200$
Zr-Al-(Cu,Ni)	$\cong 30$	1-10
Zr-Ti-Al-(Cu,Ni)	$\cong 30$	1-5
Zr-Ti-(Cu,Ni)-Be	$\cong 30$	1-5
Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)	$\cong 3$	$\cong 400$
Pd-Cu-Ni-P	$\cong 75$	0.1
Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B	$\cong 6$	$\cong 200$
Ti-Ni-Cu-Sn	$\cong 6$	$\cong 200$

Fig. I.3 : Dimensions maximales (t_{max}) et vitesses de refroidissement critique (R_c) de verres métalliques massifs (tiré de [Inoue, 2000b]).

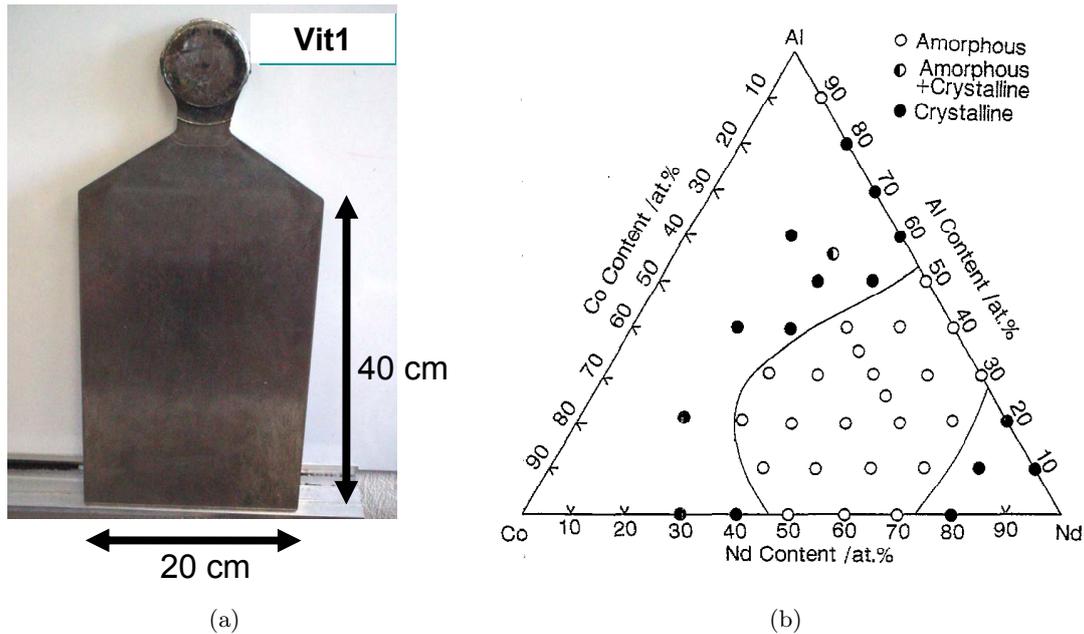


Fig. I.4 : Plaque de vitreloy 1 ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$) commercialisée par la société Liquidmetal (a), diagramme ternaire rendant compte de l'amorphisabilité en fonction de la composition pour le système Nd-Co-Al (b) (tiré de [Inoue and Zhang, 1997]).

études systématiques sur la composition des alliages amorphisables qui ont permis de mieux comprendre ce qui permettait à un alliage de devenir amorphe ou non. La figure I.4.b montre l'exemple d'un diagramme ternaire pour le système Nd-Co-Al.

Ces études ont permis d'aboutir à un ensemble de règles empiriques sur le choix des métaux, permettant de gêner la cristallisation et donc d'obtenir un amorphe ([Inoue, 2000b]) :

1. Plusieurs composants (au moins 2 et très souvent 5) sont requis.
2. Différence de taille atomique d'au moins 12 % entre les constituants principaux.
3. Eutectiques profonds dans les diagrammes de phase des alliages afin de freiner les mouvements atomiques.
4. Enthalpie de mélange négative entre les principaux éléments.

Ces quatre règles définissent la capacité à former des verres (Glass Forming Ability, GFA) et permettent également d'améliorer la stabilité thermique des verres en augmentant la valeur de $\Delta T = T_x - T_g$ (où T_x est la température de cristallisation). Cette stabilité thermique est primordiale pour permettre l'étude des propriétés mécaniques dans la zone de liquide surfondu et pour permettre la mise en forme des verres métalliques massifs.

1.2.3 La transition vitreuse

Une fois l'état amorphe obtenu, on peut caractériser la température de transition vitreuse par des mesures de calorimétrie différentielle (DSC). La forme classique d'un thermogramme de DSC est montrée figure I.5. La transition vitreuse s'étend sur une zone comprise entre T_{g1} (température de décrochement par rapport à la courbe de l'état vitreux) et T_{g3} (température à laquelle le comportement se raccroche

à celui du liquide surfondu). On voit ici la difficulté de définir clairement une température de transition vitreuse dans cette zone et deux méthodes sont classiquement utilisées. La première consiste à prendre (comme représenté figure I.5) la température moyenne entre le début et la fin de la zone de transition vitreuse. Le problème étant que la valeur calculée peut varier de plusieurs degrés suivant les valeurs mesurées de T_{g1} et T_{g3} . Nous préférons quant à nous la deuxième méthode, plus robuste, définissant $T_g = T_{g2} =$ point d'inflexion de la courbe.

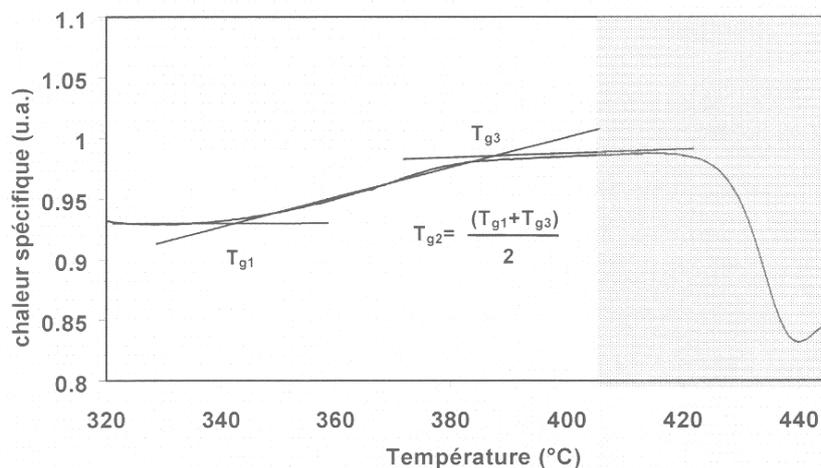


Fig. I.5 : Thermogramme de DSC obtenu sur du Vitreloy 1 à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ montrant la transition vitreuse ([Van de Moortèle, 2002]).

Au dessus de la transition vitreuse, le verre est en équilibre métastable. Cette équilibre correspond à un équilibre thermodynamique partiel : le verre a le temps de se réorganiser pour atteindre un minimum local d'énergie libre. La transition vitreuse correspond donc à la température pour laquelle le temps de relaxation structurale est égal au temps d'observation, pour l'expérience en cours et pour le matériau considéré. Cette température va donc dépendre de la configuration initiale du matériau (voir partie 2.1) et des paramètres cinétiques de l'expérience.

1.2.4 Le volume libre

L'état désordonné de la matière implique qu'il existe un surplus de volume. Le volume libre x d'un verre se définit comme le volume en excès par rapport à l'état compact maximal. Cet état compact est difficile à mesurer clairement et il correspondrait à l'état d'un verre hypothétiquement complètement relaxé ce qui est physiquement impossible à réaliser :

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

où V est le volume du verre et V^* le volume de l'état compact.

2 Mobilité atomique

Comme pour tous les matériaux, la mobilité atomique des amorphes augmente avec la température. Cependant, la transition vitreuse introduit un paramètre supplémentaire car le passage de cette température change fortement la mobilité atomique et donc les caractéristiques physiques et mécaniques. Nous allons aborder en premier lieu les aspects de la mobilité pour des températures inférieures à la transition vitreuse.

2.1 La relaxation structurale

Étant donné que la température de transition vitreuse est contrôlée par des critères cinétiques, une vitesse de refroidissement plus faible va permettre à l'enthalpie (et au volume) de suivre l'équilibre métastable jusqu'à des températures plus faibles. Le verre ainsi obtenu aura donc une enthalpie plus faible que celui résultant d'une vitesse de refroidissement plus rapide (voir figure I.6.a).

En conséquence, le verre refroidi plus lentement sera plus stable thermodynamiquement que celui refroidi plus rapidement. On peut de la même façon "stabiliser" un verre par des traitements thermiques suffisamment longs à des températures inférieures à T_g ce qui a pour conséquence de diminuer l'enthalpie (et donc le volume libre) du verre : c'est ce que l'on appelle "relaxation structurale" ou "vieillissement". Si le temps de traitement est suffisant, on peut même aboutir à l'équilibre métastable, ce qui est appelé superrelaxation dans la figure I.6.b.

L'équivalence, jusqu'ici supposée, entre variation d'enthalpie et de densité lors de la relaxation structurale a été démontrée par Slipenyuk et al. [Slipenyuk and Eckert, 2004] qui ont trouvé une relation linéaire entre la variation d'enthalpie (ΔH_{fv}) et la variation de densité (Δv_f) au cours de la relaxation : $(\Delta H)_{fv} = K\Delta v_f$. Ainsi, la densité du verre va tendre à augmenter avec la relaxation structurale ; Russev a montré ([Russew and Sommer, 2003]) que dans le cas d'un verre base Pd, cette variation de densité peut atteindre 0.2%. Cette diminution de volume durant la relaxation a été confirmée par des

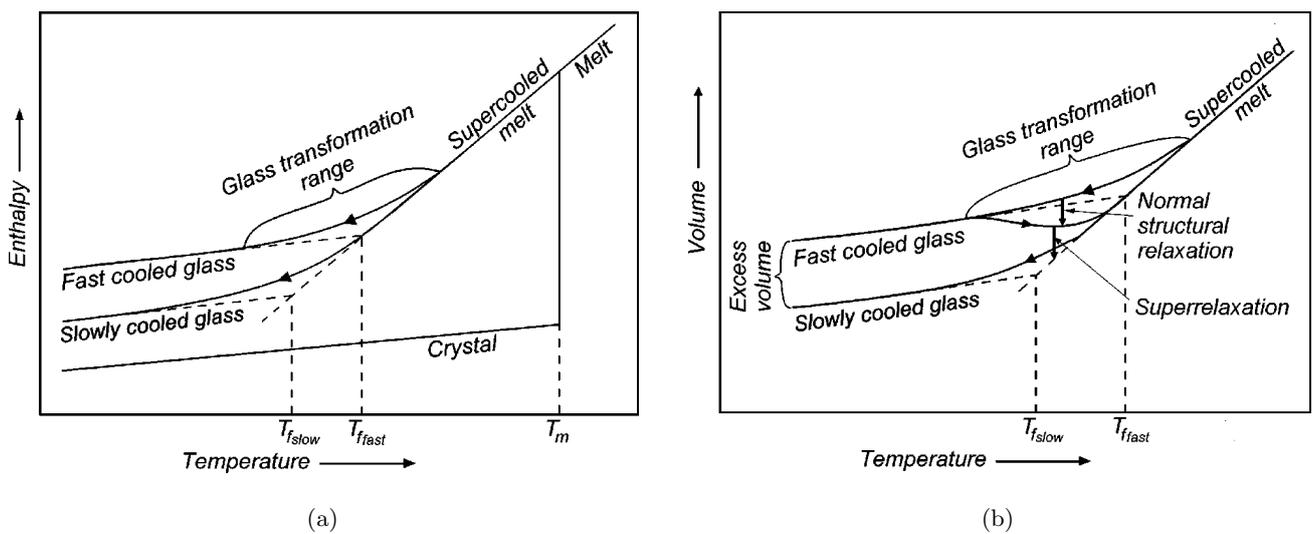


Fig. I.6 : Effet de la vitesse de refroidissement sur l'enthalpie lors de la fabrication d'un verre métallique (a) ; Illustration de la relaxation structurale sur le volume (similaire à l'enthalpie) d'un verre métallique réchauffé au dessus de sa transition vitreuse (b). [Faupel et al., 2003]).

mesures de temps de vie de positrons (PAS *Positron Annihilation Spectroscopy*) ([Suh and Dauskardt, 2003]). Cette étude montre également que la dimension caractéristique des volumes libres et/ou leur concentration diminue avec la relaxation structurale, étant donné que la durée de vie des positrons diminue. Il semble de plus que la relaxation structurale soit constituée de deux types de réorganisations : une réorganisation très locale qui augmente l'ordre chimique à courte distance (*chemical short-range ordering* ou CSRO) et des mouvements atomiques qui tendent à augmenter la densité du verre (*topological short-range ordering* ou TSRO) ([Mao *et al.*, 1995; Tiwari and Ramanujan, 2001]). La relaxation structurale est également affectée par la pression hydrostatique (voir [Jin *et al.*, 2003]). En effet, l'application d'une pression hydrostatique a tendance à diminuer le volume libre à l'équilibre métastable. Jin *et al.* ont également porté des échantillons base Zr à l'équilibre métastable par chauffage sous différentes pressions puis les ont trempés avant de mesurer leur température de transition vitreuse qui a tendance à augmenter avec la pression.

En conséquence, toutes les conclusions vont dans le sens d'une diminution de la densité et de la mobilité atomique du verre lors de la relaxation structurale.

2.2 Diffusion dans les verres métalliques

La diffusion dans les matériaux cristallins se fait principalement par des mécanismes lacunaires ou interstitiels. Dans les amorphes, les modes de diffusion sont plus compliqués et différentes interprétations s'opposent, d'autant que le passage de la transition vitreuse semble modifier certaines de ses caractéristiques.

Une conclusion importante souvent mise en avant est que la diffusivité de différents éléments dans un verre métallique présente un double comportement d'Arrhénius. L'enthalpie d'activation ainsi que le facteur préexponentiel avant T_g sont inférieurs à ceux mesurés après T_g (voir figure I.7.a) [Geyer *et al.*, 1996; Fielitz *et al.*, 1999]. Ce comportement non Arrhénien a depuis été imputé aux temps de relaxation insuffisants lors des mesures effectuées dans l'état vitreux ($T < T_g$) en démontrant que ce coude disparaissait après des temps de relaxation assez longs (voir figure I.7.b) [Zumkley *et al.*, 2001]. En conséquence il semble que, dans la gamme de température considérée, le comportement suive une loi de type Arrhénius avec des enthalpies d'activation variant de 0,6 eV à 4,5 eV en fonction des verres considérés et de la taille atomique de l'atome diffusant. Dans le cas du Vitreloy 1, cette enthalpie a été mesurée dans la zone de liquide surfondu à 4.5 eV pour la diffusion du Be [Geyer *et al.*, 1996].

Dans certains travaux il a été mentionné que le coude dans le tracé d'Arrhénius était dû à un changement de mécanisme [Fielitz *et al.*, 1999; Greer, 1999]. En dessous de ce coude, la matrice est considérée comme rigide dans le temps caractéristique séparant deux sauts de diffusion consécutifs (le temps caractéristique de la diffusion est bien plus petit que le temps de relaxation structurale), et la diffusion résulte de sauts atomiques individuels thermiquement activés. Il a été proposé de plus que, pour des températures supérieures au coude, un mécanisme de transport supplémentaire par mouvements atomiques coopératifs devient prépondérant [Greer, 1999; Tang *et al.*, 1999; Ehmler *et al.*, 1999]. Ce type de raisonnement est basé sur l'existence de ce coude, correspondant à une variation d'énergie d'activation, or il semble que ce coude dépende plutôt de l'histoire thermique du matériau. Il n'est donc plus certain qu'un changement de mécanisme intervienne au passage de la

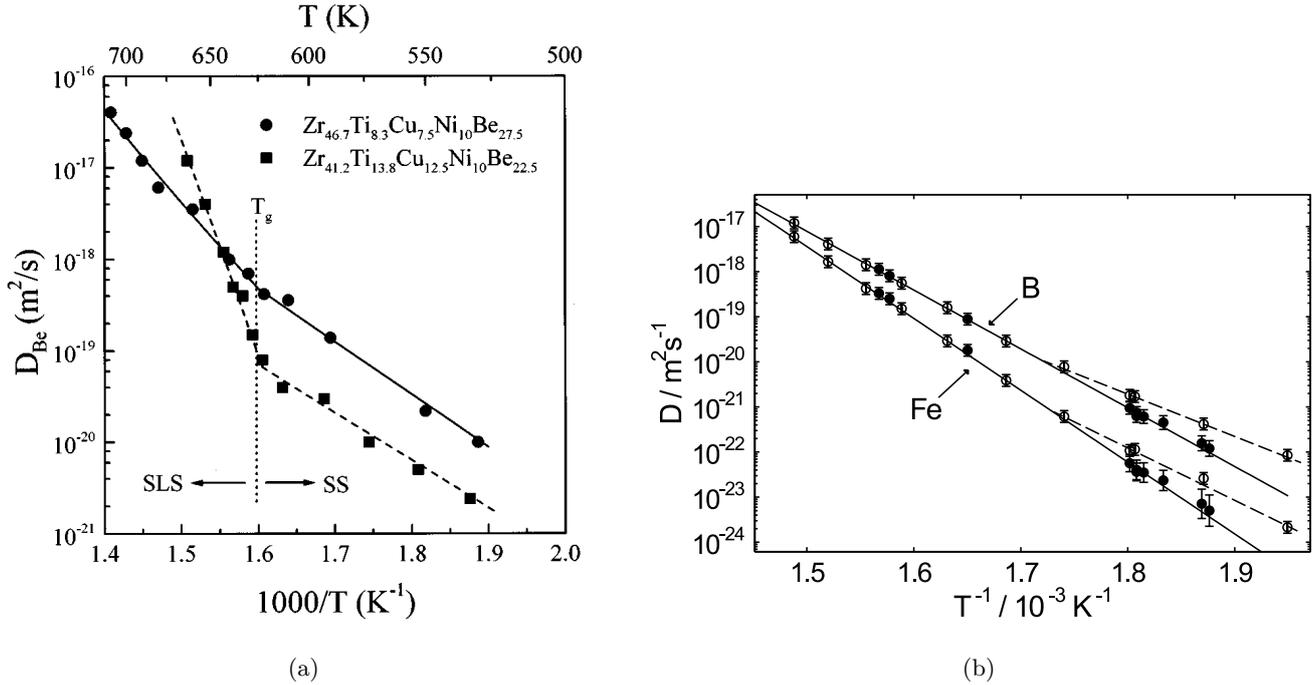


Fig. I.7 : Coefficient de diffusion du Be dans le cas de deux alliages base Zr montrant la rupture de pente au niveau de la transition vitreuse (tiré de [Geyer et al., 1996]) (a), Tracé d'Arrhénius des coefficients de diffusion du B et du Fe dans du $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$. Symboles remplis : verre relaxé ; symboles vides : verre non relaxé (tiré de [Zumkley et al., 2001]) (b).

transition vitreuse.

On peut noter que la relaxation structurale diminue également les coefficients de diffusion dans le verre comme l'ont montré Zumkley et al. [Zumkley et al., 2001] dans le cas du vit1 où ils diminuaient de 80% (dans le cas de la diffusion d'impuretés).

3 La cristallisation du Vitreloy 1 et des verres métalliques massifs

Lorsque l'on chauffe un verre métallique dans une DSC, on observe, après la zone de liquide surfondu, un événement exothermique correspondant à la cristallisation. La figure I.8.a montre l'influence de la vitesse de montée en température sur la position du (ou des) pic(s) de cristallisation. Un traitement isotherme au dessus de la température de transition vitreuse permet également de faire évoluer la microstructure de l'amorphe pour obtenir un composite amorphe/cristal (voir figure I.8.b).

Après une introduction générale nous nous concentrerons sur la cristallisation du Vitreloy 1 qui est l'amorphe utilisé dans cette thèse.

3.1 Résultat de la cristallisation

La figure I.8.b montre la microstructure classiquement observée dans les verres métalliques au cours de la cristallisation où les tailles de cristaux sont typiquement de l'ordre de 10-30 nm. En général, les auteurs s'accordent à dire que ce très fort taux de germination serait lié à l'apparition d'un

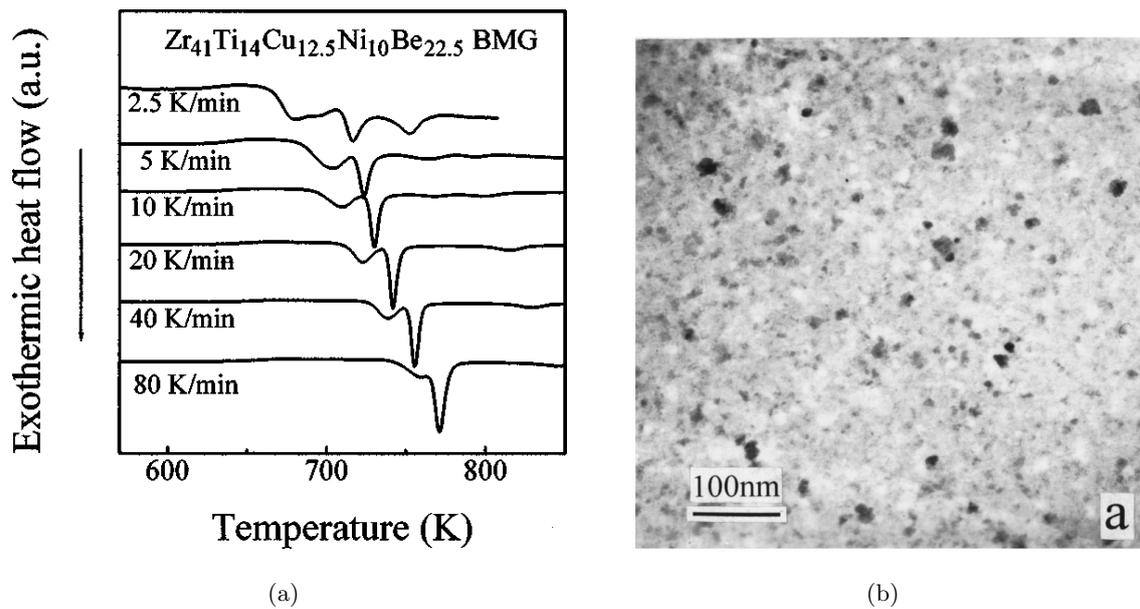


Fig. 1.8 : Courbes DSC en fonction de la vitesse de montée en température (a), Image MET en champ clair pour un échantillon de $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ traité 1 h à $390^{\circ}C$ (b). (tiré de [Zhuang and Wang, 2000])

ordonnancement local lors du refroidissement de ces matériaux. Le regroupement préférentiel de certaines espèces chimiques permettrait de créer de nombreux sites de germination [Fan *et al.*, 2000; Schroers *et al.*, 1999]. Il existe cependant des exceptions comme le cas de l'alliage $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ qui aboutit à la formation de cristaux de type Mg_2Cu avec une composition très proche de celle de la matrice. Dans ce cas, des cristaux avec une taille de l'ordre de 100nm sont formés (voir [Wolff *et al.*, 2004]). Il semble donc que la taille nanométrique des cristaux soit également liée à leur composition par rapport à l'amorphe résiduel. Si la composition des cristaux est différente de la matrice, les phénomènes de diffusion nécessaires pour permettre la croissance des cristaux ont tendance à favoriser de petites tailles.

De plus, la composition atomique complexe des verres métalliques tend à promouvoir la formation de nombreux types de cristaux différents.

3.2 Cristallisation du Vitreloy 1

3.2.1 Analyse des cristaux formés

Les types de cristaux formés au cours de la cristallisation du Vitreloy 1 (Vit1) sont souvent nombreux et complexes comme le montre la figure I.9.a. On remarque en effet le grand nombre de cristaux différents qui ont été indexés par DRX. Dans le cas du Vit1, la cristallisation s'effectue en plusieurs étapes et l'analyse des cristaux formés varie suivant les auteurs. Outre la possible décomposition de la matrice qui sera discutée juste après, certains auteurs considèrent que la première phase formée est une phase quasicristalline [Martin *et al.*, 2004; Tang *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2002] alors que Schneider *et al.* ainsi que Van de Moortèle [Schneider and Johnson, 1996; Van de Moortèle, 2002] trouvent une première phase cristalline de type cubique face centrée de paramètre de maille de l'ordre de 0.4 nm.

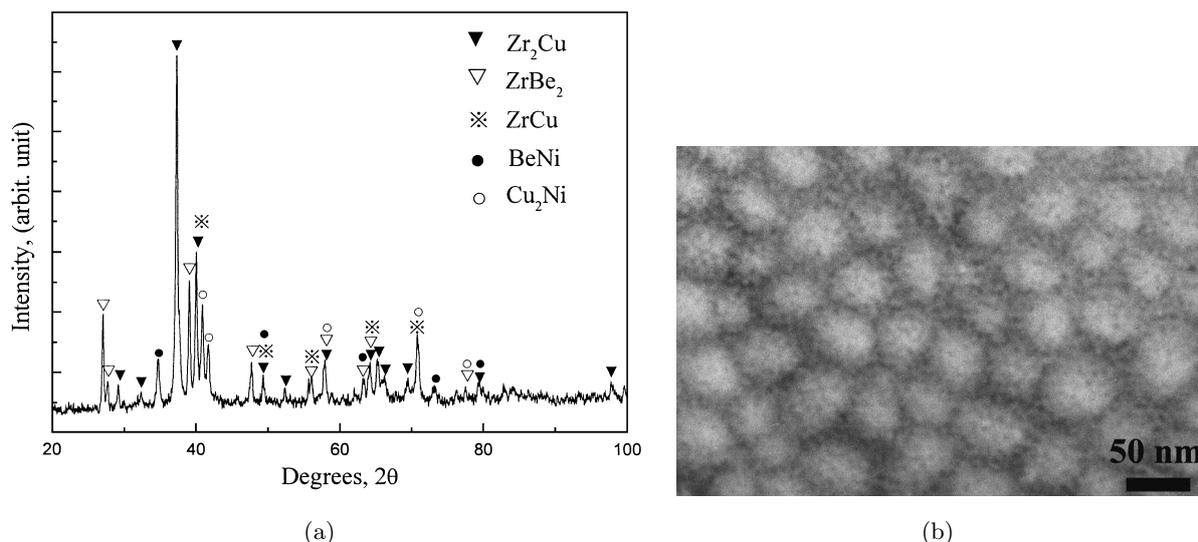


Fig. I.9 : Diffraction de rayons X pour un échantillon de Vit1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) après une cristallisation considérée comme maximale (tiré de [Gao et al., 2003b]) (a), Image MET en champ clair montrant la décomposition de l'alliage $Al_{88}Gd_6La_2Ni_4$ (tiré de [Gangopadhyay et al., 2000]) (b).

Après cette première étape, Wang et al. ainsi que Martin et al. [Wang *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2004] concluent que la phase quasicristalline se décompose en composés intermétalliques. Au terme de la cristallisation, tous les auteurs identifient du Zr_2Cu , du Be_2Zr ainsi que plusieurs autres phases cristallines, comme l'atteste l'analyse des RX figure I.9.a.

3.2.2 Décomposition ?

Dans certains alliages, la cristallisation est précédée par une décomposition comme l'ont montré Gangopadhyay et al. [Gangopadhyay *et al.*, 2000] dans le cas d'un alliage base Al (voir figure I.9.b). Dans le cas du vit1, une décomposition a souvent été mise en avant bien que les preuves avancées soient moins directes.

Schneider et al. [Schneider and Johnson, 1996] ainsi que Loffler et al. [Loffler and Johnson, 2000] ont étudié la décomposition du Vit1 par diffusion de neutrons aux petits angles qui leur a permis de mettre en avant des fluctuations de composition aux premiers instants de la cristallisation. Wang et al. [Wang *et al.*, 1997] ont étudié le même phénomène en suivant la fonction de distribution radiale par diffraction des électrons. Ils montrent qu'il y a une augmentation du nombre de liaisons Zr-Zr et Be-Be. Plusieurs autres études mettent en avant un phénomène de décomposition précurseur de la cristallisation. Leurs conclusions sont rassemblées dans le tableau 1.

Ces nombreuses études sont souvent contradictoires autant par la composition des phases amorphes décomposées que par la dimension caractéristique de ces phases. Récemment une étude très convaincante de Martin et al. [Martin *et al.*, 2004] combinant des analyses par MET, par diffraction des rayons X aux petits angles et par sonde atomique 3D a conclu que la matrice amorphe ne se décomposait pas. De plus, ils notent que, en général, les verres métalliques avec une bonne GFA n'ont pas tendance à se décomposer du fait des enthalpies de mélanges négatives entre les éléments. Ils pensent que la cristallisation d'une phase Icosaédrique riche en titane et pauvre en Béryllium rejette le Be excédentaire

Auteurs	T (°C)	Phase 1	Phase 2	Remarques
[Busch <i>et al.</i> , 1995b]	—	Zr	Be	décomposition lors du refroidissement
[Schneider and Johnson, 1996]	350	—	—	implique le Cu et pas le Be
[Liu <i>et al.</i> , 1997]	347	—	—	décomposition spinodale
[Wang <i>et al.</i> , 1997]	350	—	—	augmentation des liaisons Zr-Zr et Be-Be
[Loffler and Johnson, 2000]	348 à 368	—	—	Le Ti guide la décomposition
[Hoell <i>et al.</i> , 2001]	370	Ti et Cu	Be et Zr	—
[Van de Moortèle, 2002]	410	Ti et Ni	Be et Zr	—

Tab. 1 : Résultats de différentes études montrant la décomposition ainsi que les éléments impliqués dans la décomposition.

dans la matrice amorphe et provoque donc des variations de composition avec des zones riche en Ti et d'autres riches en Be (comme le suggère la majorité des études du tableau 1).

En conclusion, il existe des variations de composition dans la matrice amorphe pendant les premiers stades de la cristallisation du Vit1. Cependant, on ne sait pas encore avec certitude si ces variations de composition sont dues à une décomposition précédant la cristallisation ou si elles résultent de la nucléation de cristaux ayant une composition différente de la matrice.

3.3 Fraction cristalline

La petitesse des cristaux formés, leur composition proche de celle du milieu environnant et leur complexité rendent très difficile la détermination de la fraction cristallisée au cours de la cristallisation. Il n'y a d'ailleurs, à ce jour, aucune étude convaincante calculant une fraction volumique de nanocristaux après cristallisation partielle d'un verre métallique.

3.3.1 Mesure d'une fraction de cristaux

Les méthodes classiquement utilisées pour mesurer une fraction de cristaux produit in-situ dans les matériaux amorphes sont toujours indirectes. La méthode la plus répandue consiste à mesurer, dans une DSC, l'évolution de la puissance dissipée au cours d'un traitement isotherme (voir figure I.10). L'intégration de la surface en fonction du temps permet de calculer une fraction transformée :

$$Ft(t) = \frac{A(t)}{A_{totale}} \quad (\text{I.2})$$

où $Ft(t)$ est la fraction transformée, A_{totale} est l'aire totale de la transformation et $A(t)$ est la valeur de l'aire en fonction du temps. Le résultat est indiqué dans la figure I.10.

Il est également possible d'obtenir le même type de mesures en effectuant des traitements thermiques préalables suivis de montées en température en DSC. Le ratio des aires entre l'état amorphe et l'état partiellement cristallisé donne également une valeur de fraction transformée dans le matériau.

Le même type d'approximation linéaire est utilisée pour mesurer l'évolution de la transformation au cours de mesures de résistivité [de Biasi *et al.*, 1999]. A noter que certains modèles plus évolués sont également utilisés comme celui développé par Kelton et Spaepen [Kelton and Spaepen, 1985] qui intro-

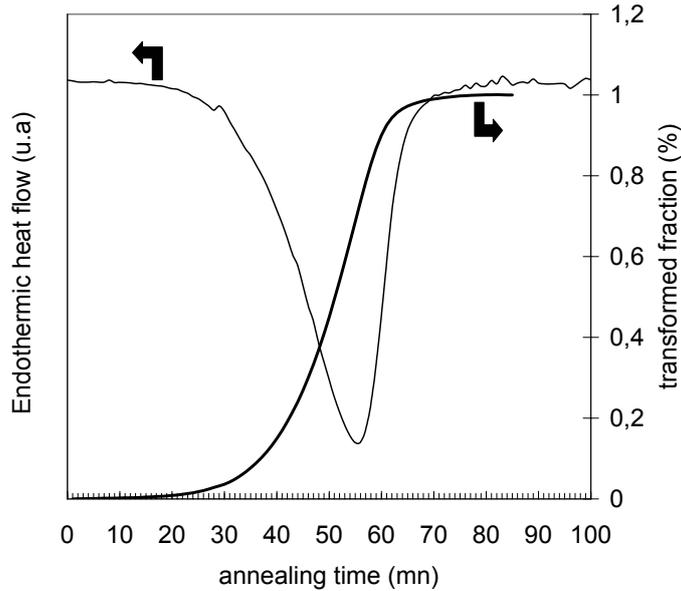


Fig. I.10 : Analyse de la cristallisation par DSC isotherme dans le cas d'un alliage base Mg (tiré de [Puech et al., 2006]). La courbe de cristallisation obtenue en DSC isotherme ainsi que la fraction transformée issue de l'intégrale de cette courbe sont représentées.

duisent la résistivité à l'interface cristal/amorphe.

Ces modèles utilisent cependant une approximation linéaire qui ne prend pas en compte les phénomènes de variations de composition de la matrice (pouvant influencer sur les mesures d'énergie dissipée en DSC), de percolation (pouvant influencer sur les mesures de résistivité) et la nature des cristaux qui perturbent tous les types de mesures citées.

Les travaux sur les mesures directes d'une fraction volumique sont rares; on peut néanmoins citer le travail de Wesseling et Lewandowski [Wesseling *et al.*, 2003] qui ont fait une étude comparative entre différentes méthodes de mesures de fraction cristalline et en particulier une méthode directe par MET. Il en ressort qu'il peut y avoir de grosses différences entre les mesures classiques et la fraction mesurée par MET, bien que cette dernière soit sujette à de nombreuses erreurs potentielles (contraste insuffisant pour observer les petits cristaux, superposition des cristaux dans l'épaisseur de la lame...).

La mesure de la fraction de cristaux présents dans les verres métalliques est donc encore aujourd'hui non résolu et les auteurs se contentent souvent d'assimiler la fraction de cristaux à la fraction transformée mesurée en DSC.

3.3.2 Modélisation de la cinétique de cristallisation

La théorie classique de la germination décrit la cristallisation d'un matériau en deux étapes : apparition des germes cristallins puis croissance de ces germes. La fraction volumique cristallisée s'écrit alors :

$$x_e(t) = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(\tau) \left[\int_{\tau}^t g(t') dt' \right]^3 d\tau \quad (\text{I.3})$$

où V_0 est le volume de l'échantillon, $I(\tau)$ le taux de germination dépendant du temps, $g(t')$ la vitesse de croissance linéaire dépendant du temps. En supposant que le volume se transforme de manière homogène, la prise en compte du chevauchement des zones cristallisées conduit finalement à la loi de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) :

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (\text{I.4})$$

où n est le coefficient d'Avrami et K prend en compte les termes cinétiques et dépend de la température suivant la forme donnée ci dessous :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I.5})$$

où K_0 est le facteur de fréquence, T est la température, R la constante des gaz parfaits et E est l'énergie d'activation effective qui prend en compte l'ensemble du processus de cristallisation (germination et croissance).

La valeur du coefficient d'Avrami n (voir tableau 2) permet, quand il peut être mesuré, d'obtenir des informations sur la dimensionnalité de la croissance cristallographique (à savoir si les cristaux se développent suivant une géométrie plane, cylindrique ou sphérique) et sur les mécanismes de la cristallisation (germination rapidement épuisée ou à taux constant ; croissance interfaciale ou par des mécanismes de diffusion).

Croissance	géométrie	nucléation	n
Interfaciale	plane	rapidement épuisée	1
Interfaciale	cylindrique	rapidement épuisée	2
Interfaciale	sphérique	rapidement épuisée	3
Interfaciale	sphérique	à taux constant	4
par diffusion	plane	rapidement épuisée	0,5
par diffusion	cylindrique	rapidement épuisée	1
par diffusion	sphérique	rapidement épuisée	1,5
par diffusion	sphérique	à taux constant	2,5

Tab. 2 : Valeurs et interprétation de l'exposant d'Avrami

Cependant dans le cas des verres métalliques, la cristallisation est trop complexe et une modélisation de type JMA ne marche généralement pas. Les exposants d'Avrami peuvent ainsi prendre des valeurs supérieures 4 (voir par exemple [Wang *et al.*, 2003; Blétry, 2004]) qui sont difficiles à expliquer. De plus il est courant d'avoir une valeur du coefficient d'Avrami qui varie avec l'évolution de la cristallisation [Wang *et al.*, 2003; Gao *et al.*, 2003a].

L'énergie d'activation de la cristallisation (voir équation I.5) peut être calculée à l'aide du modèle JMA en effectuant des mesures isothermes à différentes températures. Kristiakova et Svec [Kriakova and Svec, 2001] ont effectué des séries de mesures de résistivité sur un verre métallique base Fe et ont trouvé que l'énergie d'activation augmentait au cours de la cristallisation, suggérant également des mécanismes de cristallisation complexes.

Les auteurs préfèrent en général utiliser la méthode de Kissinger [Kissinger, 1957] pour mesurer l'énergie d'activation de la cristallisation. Dans cette approche, on peut calculer cette énergie à l'aide d'expériences non isothermes grâce à l'équation de Kissinger :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{constante} \quad (\text{I.6})$$

où α est la vitesse de montée en température, T_p la température où la vitesse de réaction est maximum (température du pic de cristallisation) et E est l'énergie d'activation de la réaction.

Les mesures non isothermes sont préférées car elles peuvent être effectuées plus rapidement et sur un intervalle de température plus important que celui accessible par des mesures isothermes. Cependant, la méthode de Kissinger a été démontrée dans le cas de réaction homogène et ne s'applique pas, à priori, pour calculer l'énergie d'activation dans le cas de la modélisation de type JMA. Vasquez et al. [Vasquez *et al.*, 2000] ont montré récemment que l'on pouvait appliquer la méthode de Kissinger pour calculer les énergies d'activation utilisées dans les équations JMA, ce qui a été confirmé expérimentalement par Biswas et al. [Biswas *et al.*, 2005]. Cette conclusion peut rendre plus aisée la mesure des énergies de cristallisation.

4 Comportement mécanique

Tant que les verres métalliques n'étaient pas massifs, on ne pouvait pas trop étudier leur comportement mécanique, notamment à chaud car ils cristallisaient trop rapidement à des températures aux alentours de la transition vitreuse. On peut maintenant caractériser le comportement mécanique des verres métalliques massifs et leur mode de déformation dépend fortement de la température d'essai : pour des températures nettement inférieures à la transition vitreuse, la déformation plastique est hétérogène et se localise généralement dans une bande de cisaillement alors que pour des températures suffisantes (de l'ordre de $0.7 T_g$) les verres métalliques massifs peuvent présenter une déformation homogène très importante.

4.1 Déformation hétérogène

La figure I.11 résume la relation entre module d'Young (E) et d'une part la limite à rupture en traction ($\sigma_{t,f}$) et d'autre part la dureté Vickers (H_v) pour différents types de Verres Métalliques Massifs (VMM). Les amorphes métalliques ont des limites à rupture élevées (allant de 800MPa à plus de 4000MPa) alliées à des modules d'Young compris entre 40GPa et 180GPa en fonction de la composition. Les Verres métalliques massifs ont des limites à rupture supérieures, des duretés plus hautes et des modules d'Young voisins de leurs "équivalents" polycristallins. Ils présentent, en conséquence, une grande capacité de déformation élastique.

Ces différences importantes au niveau des propriétés mécaniques sont la conséquence des différences dans les mécanismes de déformation et de rupture entre les matériaux cristallins et les verres métalliques. La déformation plastique dans les verres a tendance à se localiser dans des bandes de cisaillement aboutissant généralement à une rupture macroscopiquement fragile (pas de signe de plasticité sur les courbes contrainte/déformation) mais présentant des signes de plasticité localisés. On remarque, en effet, des formes caractéristiques en forme de "veines" sur les faciès de rupture (figures I.12). Ces veines

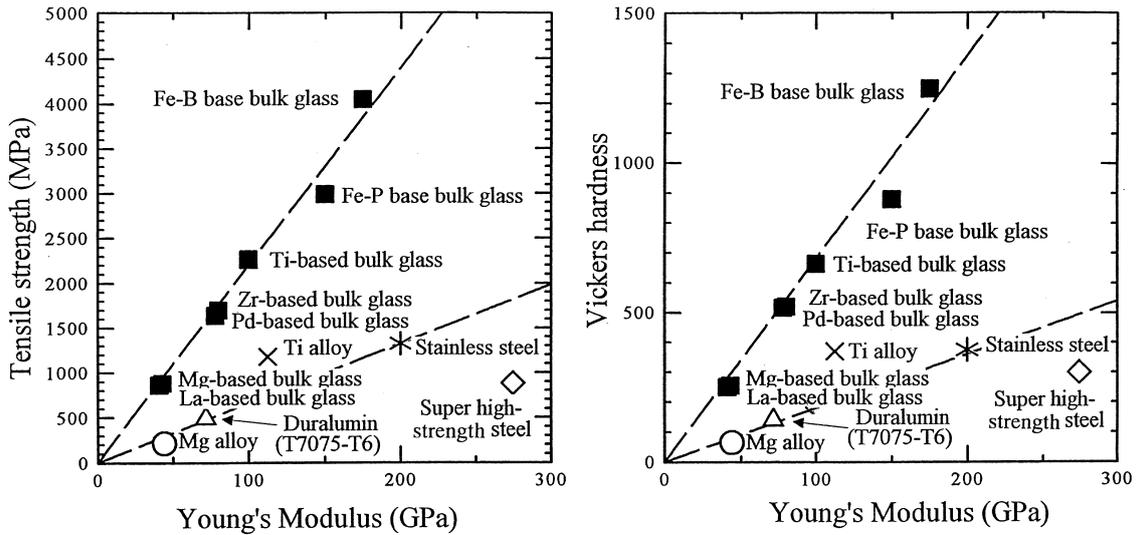


Fig. I.11 : Relation entre le module d'Young (E) et la limite à rupture en traction ($\sigma_{t,f}$) d'un côté; le module d'Young (E) et la dureté Vickers (H_v) de l'autre pour différents types de verres métalliques massifs (tiré de [Inoue, 2000b]).

sont généralement considérées comme des signes de plasticité localisée et diffèrent suivant l'essai réalisé (traction ou compression dans les figures I.12; voir également partie suivante). Il existe cependant certains types de verres métalliques (notamment base Mg) qui sont globalement et localement fragiles; il n'y a plus de veines visibles et la rupture provoque un éclatement du verre en de nombreux morceaux.

Un critère intéressant de classification de la fragilité, basé sur la valeur du ratio μ/B , a récemment été proposé par Lewandowski et al. [Lewandowski *et al.*, 2005]. On remarque qu'il existe un facteur limite $\mu/B = 0.41 - 0.43$ au dessus duquel le comportement des verres métalliques massifs passe d'un comportement localement ductile (présence de veines sur les faciès de rupture) à un comportement fragile (voir figure I.13). Cette transition ductile/fragile semble rester valable quelle que soit la composition, l'état de relaxation ou l'avancement de la cristallisation.

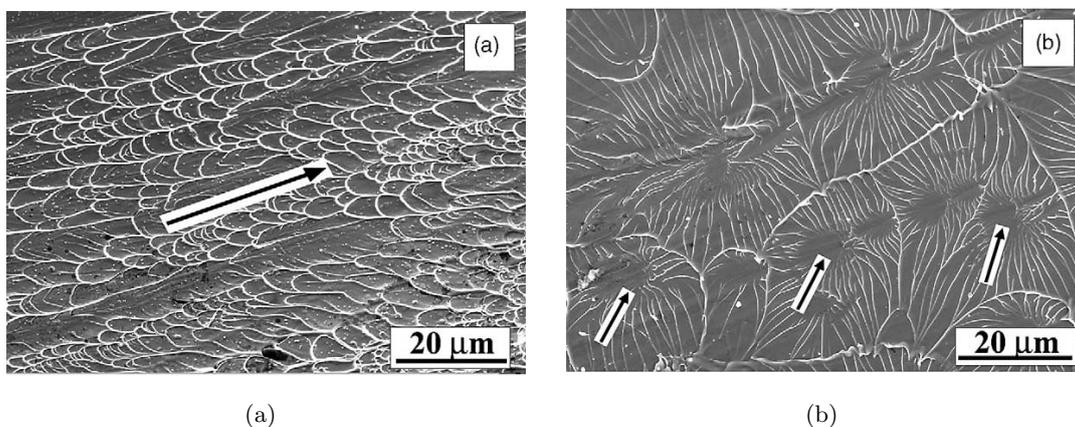
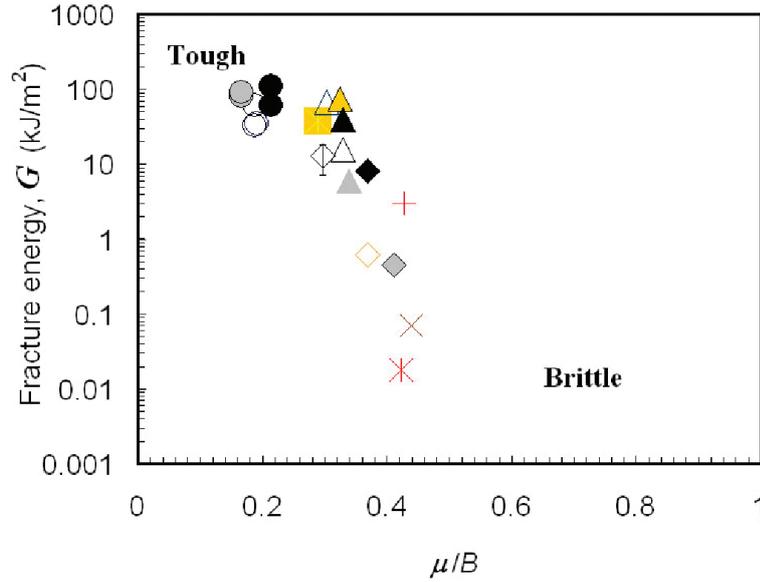


Fig. I.12 : Faciès de rupture typique d'un verre base Zr (a) en compression et (b) en traction (tiré de [Zhang et al., 2003]).



× $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$	+ $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$	* $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_4\text{C}_{16}\text{B}_6$
△ $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$	△ $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$	◇ $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$
■ $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$	● $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	○ $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$
		○ $\text{Pt}_{57.5}\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}\text{P}_{22.5}$

Fig. I.13 : Valeur de l'énergie de rupture en fonction du ratio μ/B pour les différents verres métalliques présents dans la littérature. On remarque la rapide transition entre le comportement ductile et le comportement fragile pour la valeur limite $\mu/B = 0.41 - 0.43$ (tiré de [Lewandowski et al., 2005]).

4.1.1 Analyse de la rupture

Critère de plasticité :

Le type de sollicitation uniaxiale (compression ou traction) a une influence sur la rupture comme le suggère les faciès de rupture (voir figure I.12). On constate en particulier que les angles et les contraintes de rupture varient selon le mode de sollicitation. En compression, l'angle de rupture est plus faible qu'en traction : Zhang et al. [Zhang *et al.*, 2003] trouvent respectivement 43° et 54° ¹ pour un verre $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_3$ et la contrainte à rupture vaut alors 1,69 GPa en compression et 1,58 GPa en traction (voir également [Lowhaphandu *et al.*, 1999]). C'est le même type de conclusion qui a conduit Donovan [Donovan, 1989] à postuler un critère de plasticité de type Mohr-Coulomb où l'événement plastique a lieu quand la contrainte de cisaillement τ pondérée par la contrainte normale au plan considéré σ_n atteint la valeur de cohésion du cisaillement τ_0 :

$$\tau_0 = \tau - \alpha\sigma_n \quad (\text{I.7})$$

où α est un paramètre caractérisant l'influence de la contrainte normale au plan de glissement. On retrouve d'ailleurs un critère de type Tresca quand $\alpha = 0$. Jusqu'à présent, il reste cependant difficile de dire si le critère adéquat est un critère de sensibilité à la contrainte normale (type Mohr-Coulomb) ou un

¹L'angle de rupture est défini comme l'angle entre la direction de l'essai et la surface de rupture

critère relativement similaire mais avec une sensibilité à la pression hydrostatique (type Drucker-Prager). En effet, les essais uniaxiaux ont tendance à favoriser l'utilisation d'un critère de type Mohr-Coulomb étant donné que le critère de Drucker-Prager ne peut pas rendre compte de la dissymétrie d'orientation des bandes de cisaillement. Cependant, Lu et Ravichandran [Lu and Ravichandran, 2003] ont effectué des essais de compression multiaxiaux ; l'éprouvette étant soumise à une pression hydrostatique allant jusqu'à 2.5 GPa. Contrairement à ce qui était attendu au vu des essais uniaxiaux, ils n'ont pas observé de désorientation des bandes de cisaillements alors que la contrainte limite de cisaillement augmentait avec la pression hydrostatique. Cette conclusion a tendance à accréditer un comportement de type Drucker-Prager au détriment d'un comportement de type Mohr-Coulomb.

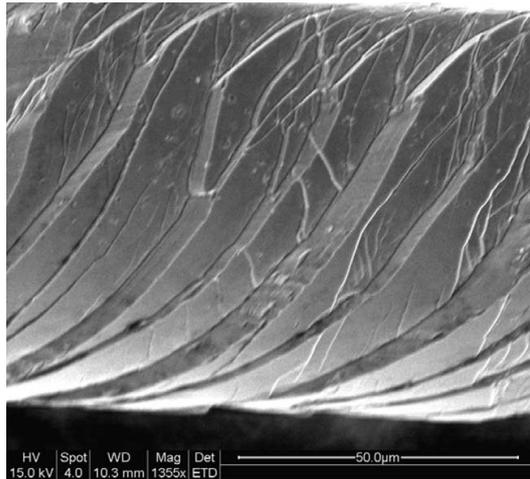
Analyse des bandes de cisaillement :

Il semble désormais assez clair que la forme en veine et la présence de gouttelettes sur les surfaces de rupture soient liées à l'élévation de température dans la bande de cisaillement comme l'ont mesuré Gilbert et al. au moment de la fracture [Gilbert *et al.*, 1999]. L'élévation de la température dans les bandes de cisaillement **avant la rupture** a longtemps été le sujet de controverses jusqu'à récemment [Wright *et al.*, 2001; Lewandowski and Greer, 2006]. En effet, Lewandowski et Greer [Lewandowski and Greer, 2006] ont recouvert du vit1 avec une fine couche d'étain et ont observé, après la déformation, que l'étain près des bandes de cisaillement s'était regroupé en petite billes car il avait fondu (et ceci sans rupture du matériau). La dimension des zones fondues leur a permis de calculer des élévations de température allant jusqu'à plusieurs milliers de degrés pendant les quelques nanosecondes durant lesquelles la bande de cisaillement se propage. En supposant une baisse de la viscosité due à cette élévation de température qui apparaît au moment de la rupture, il est alors possible de comprendre la forme des veines sur les faciès de rupture (figures I.12) à l'aide de modèles d'écoulements perturbés entre deux plans [Spaepen, 1975; Argon and Salma, 1976].

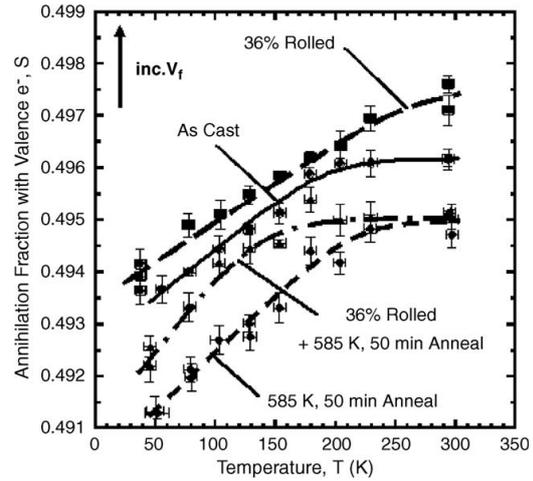
Bien que cette élévation de température soit assez importante pour expliquer l'adoucissement au niveau des verres métalliques ainsi que les changements microstructuraux observés dans les bandes de cisaillement [Kim *et al.*, 2002], elle ne permet pas d'expliquer l'origine de la localisation.

La déformation plastique localisée dans les bandes de cisaillement augmente le volume libre. Kanungo et al. [Kanungo *et al.*, 2004] ont effectué des essais de laminage à froid de verres métalliques bases Zr et Cu qui induisent la création de nombreuses bandes de cisaillement, comme le montre la figure I.14.a. Des mesures de temps de vie de positrons sur ces échantillons ont montré l'augmentation de la quantité de volumes libres dans l'échantillon déformé (figure I.14.b). Cette diminution de la cohésion du matériau a tendance à expliquer partiellement l'adoucissement constaté au niveau des bandes de cisaillement [Wright *et al.*, 2001] bien que ce ne soit sans doute pas la seule explication.

Pour essayer d'augmenter la ductilité des verres, on peut ralentir la propagation des bandes de cisaillement en mettant des obstacles (généralement de taille micrométrique). En général, ce ralentissement de la propagation permet à d'autres bandes d'apparaître, ce qui a pour conséquence d'éviter la rupture brutale et permet une certaine plasticité des échantillons. Différents types d'obstacles ont été essayés avec succès : particules ductiles [Hufnagel *et al.*, 2002; Fan *et al.*, 2002], bulles de gaz [Wadaa *et al.*, 2005] ou bandes de cisaillement pré-existantes [Park *et al.*, 2005].



(a)



(b)

Fig. I.14 : (a) : Vue de profil d'un échantillon base Zr déformé de 29% par laminage et montrant la grande densité de bandes de cisaillement sur le côté de la plaque (tiré de [Kanungo et al., 2004]).(b) : Mesures d'annihilation des positrons montrant l'augmentation du volume libre lors de la déformation plastique par laminage. La relaxation structurale annihile ce volume libre excédentaire (tiré de [Flores, 2006]).

4.1.2 Influence de la cristallisation

Alors qu'une augmentation des propriétés mécaniques telles que le module d'Young [Fan *et al.*, 1999; Inoue, 2000a; Wang *et al.*, 2000b; He *et al.*, 1999] et la dureté [Xing *et al.*, 1998; He *et al.*, 1999] accompagne généralement la cristallisation partielle des verres métalliques, la limite à rupture présente une évolution plus complexe, comme le montre la figure I.15. Dans le cas où la microstructure est formée à partir d'un amorphe massif et se compose de cristaux de l'ordre de 10 nm, la limite à rupture augmente jusqu'à une "fraction volumique de cristaux"² de l'ordre de 30 – 40% puis chute dramatiquement [Fan *et al.*, 1999; Inoue, 2000a; Xing *et al.*, 1998]. Ce phénomène a été imputé à la percolation des cristaux qui empêcheraient la plasticité au niveau des bandes de cisaillement et favoriserait une rupture fragile comme tend à le confirmer l'évolution des faciès de rupture avec la fraction de cristaux [Basu *et al.*, 2003]. L'évolution de la limite à rupture est cependant également liée à d'autres phénomènes. Bian *et al.* [Bian *et al.*, 2000; Bian *et al.*, 2001] ont par exemple créé des microstructures partiellement cristallisées en variant les températures d'homogénéisation avant l'injection. Dans ce cas, les cristaux formés sont plus gros (de l'ordre du μm) et la limite à rupture diminue dès la formation des premiers cristaux. De même, Inoue [Inoue, 2000a] montre que, suivant que l'on fabrique la structure partiellement cristallisée à partir de rubans ou d'échantillons massifs, l'évolution de la limite à rupture change. Il semble donc qu'il faille également prendre en compte dans l'analyse la vitesse de refroidissement et la taille des cristaux.

²La valeur de la "fraction volumique de cristaux" est mesurée par DSC et n'est certainement pas très fiable.

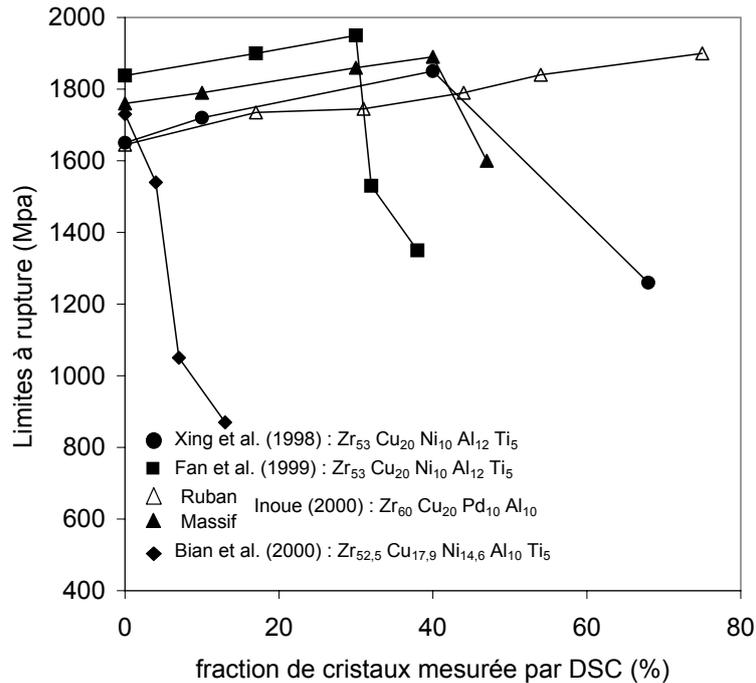


Fig. I.15 : Données indiquant l'évolution de la limite à rupture en fonction de la fraction cristallisée pour différents verres métalliques [Bian et al., 2000; Fan et al., 1999; Inoue, 2000a; Xing et al., 1998].

4.1.3 Nanoindentation

La rapidité de propagation des bandes de cisaillement (allant de quelques nanosecondes à quelques microsecondes suivant les études [Lewandowski and Greer, 2006; Wright *et al.*, 2001]) et leur caractère catastrophique rend intéressant le confinement des essais mécaniques pour l'étude des propriétés élastiques et plastiques des verres métalliques massifs; d'où l'intérêt porté aux essais de nanoindentation. Ceux-ci ont permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle les verres métalliques ne se déforment pas suivant un mécanisme de type Von Mises [Vaidyanathan *et al.*, 2001; Patnaik *et al.*, 2004]. En effet, un mécanisme de type Mohr Coulomb permet de modéliser plus correctement les courbes de nanoindentation (voir figure I.16.a) bien que les essais ne permettent pas de faire la distinction entre l'influence de la contrainte normale ou de la pression hydrostatique [Vaidyanathan *et al.*, 2001].

De plus, les bandes de cisaillement visibles en surface de l'échantillon après les essais de nanoindentation ont pu être mises en évidence sous la forme de marches ("pop-in") dans les courbes de nanoindentation [Schuh and Nieh, 2002]. Schuh et al. ont montré que la somme de ces événements plastiques dans le cas où la déformation est suffisamment lente constituait la totalité de la déformation plastique dans les verres métalliques (figure I.16.b) [Schuh *et al.*, 2003]. Ils ont également mesuré la durée de ces événements à environ 4 ms. Ces marches ont depuis été associées à la propagation des bandes de cisaillement par des essais de nanoindentation en MEB [Moser *et al.*, 2005]

L'effet de la cristallisation sur les résultats de nanoindentation est de plus en plus étudié. On remarque classiquement une augmentation du module d'Young et de la dureté [Wang *et al.*, 2000a]. Un travail récent de Ramamurty et al. montre également que l'espacement entre les bandes de cisaillement sous l'indenteur a tendance à augmenter avec la cristallisation [Ramamurty *et al.*, 2005]. Cette conclusion

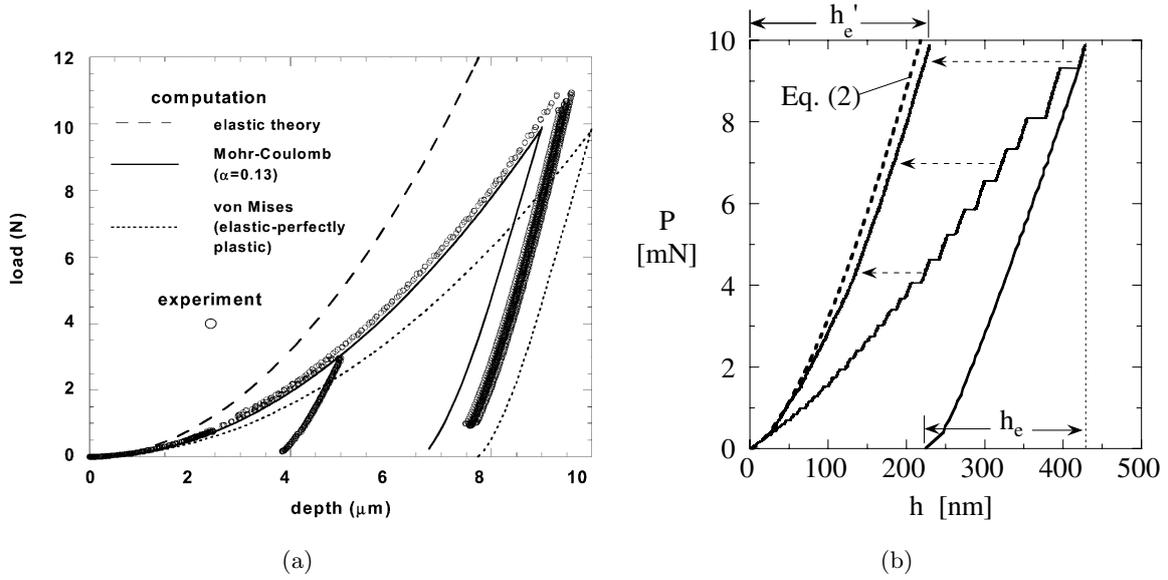


Fig. I.16 : Réponse en indentation du vit1 pendant la charge et la décharge montrant l'impossibilité de modéliser le comportement avec la théorie de Von-Mises mais la possibilité de le modéliser avec une théorie de type Mohr-Coulomb (avec un coefficient d'influence à la contrainte normale $\alpha = 0.13$) (tiré de [Vaidyanathan et al., 2001]) (a). La courbe avec des marches (pop-in) montre la charge (P) en fonction de l'enfoncement (h) suivie de la décharge élastique jusqu'à un enfoncement h_e . Après le retrait des discontinuités plastiques, on obtient la courbe lisse noire (indiquée par des flèches) qui correspond à la théorie du contact élastique (b) (tiré de [Schuh et al., 2003]).

tend à montrer que l'augmentation de la fragilité avec la cristallisation serait due à une plus grande difficulté d'initier la déformation plastique et non à un changement de mécanisme. Cependant, les données sont encore peu nombreuses et il est difficile de conclure.

4.2 Déformation homogène

Lorsque la température devient suffisante, on observe une transition vers un mécanisme de déformation de type homogène (voir la partie 4.3 sur la transition entre ces mécanismes). La déformation ne se localise plus dans des bandes de cisaillement mais se répartit sur tout le matériau permettant ainsi d'atteindre des déformations très importantes (typiquement jusqu'à plusieurs milliers de pourcents). Nous aborderons dans cette partie l'influence des conditions d'essais sur le régime de déformation stationnaire puis le régime transitoire. Nous verrons finalement qu'un désordre structural peut être induit par cette déformation plastique et qu'il peut exister un couplage entre la déformation et la cristallisation.

4.2.1 Influence des conditions d'essais sur le régime stationnaire

La viscosité d'un matériau se définit comme sa résistance à l'écoulement. Elle est le rapport de la contrainte de cisaillement à la vitesse de cisaillement (elle s'écrit : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$, où τ est la contrainte de cisaillement et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement). En général, on obtient la viscosité d'un matériau à partir d'essais de compression. Dans ce cas, on mesure le couple vitesse de déformation en compression $\dot{\epsilon}$ et contrainte de compression σ ; les relations $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ et $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ conduisent à la relation donnant la viscosité $\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}}$.

Lorsque la viscosité est constante avec la déformation on a atteint le régime de déformation stationnaire et la viscosité dépend donc uniquement de la vitesse de déformation et de la température (si le matériau ne subit pas de modifications structurales).

Dépendance de la viscosité avec la vitesse de déformation :

On distingue en général deux régimes de déformation homogène. Pour des vitesses de déformation suffisamment faibles, la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation (régime Newtonien) et pour des vitesses plus élevées, la viscosité diminue avec la vitesse de déformation (régime Non Newtonien) [Bletry *et al.*, 2004; Johnson *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2003; Kawamura *et al.*, 2001]. La figure I.17.a montre également que l'évolution de la viscosité avec la vitesse de déformation a la même allure pour toutes les températures. On peut en effet rassembler les différentes courbes sous la forme d'une courbe maîtresse (figure I.17.b) en traçant :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = \text{fonction}(x) \quad \text{avec} \quad x = \frac{\tau V}{2kT} \quad (\text{I.8})$$

où η_N est la viscosité Newtonienne, V un volume d'activation et k la constante de Boltzmann. Dans ce cas, les valeurs expérimentales sont bien approximées par une courbe du type $\frac{x}{\sinh(x)}$. La forme de cette équation peut être directement déduite des modèles de comportement mécanique d'Argon ou des Volumes libres présentés dans la partie 5.

Dépendance de la viscosité avec la température :

Lors du chauffage d'un verre, on assiste à une diminution progressive de sa viscosité Newtonienne (cf. figures I.17.a et I.18). Cette dépendance est généralement bien décrite par une loi de Vogel-Fulcher-

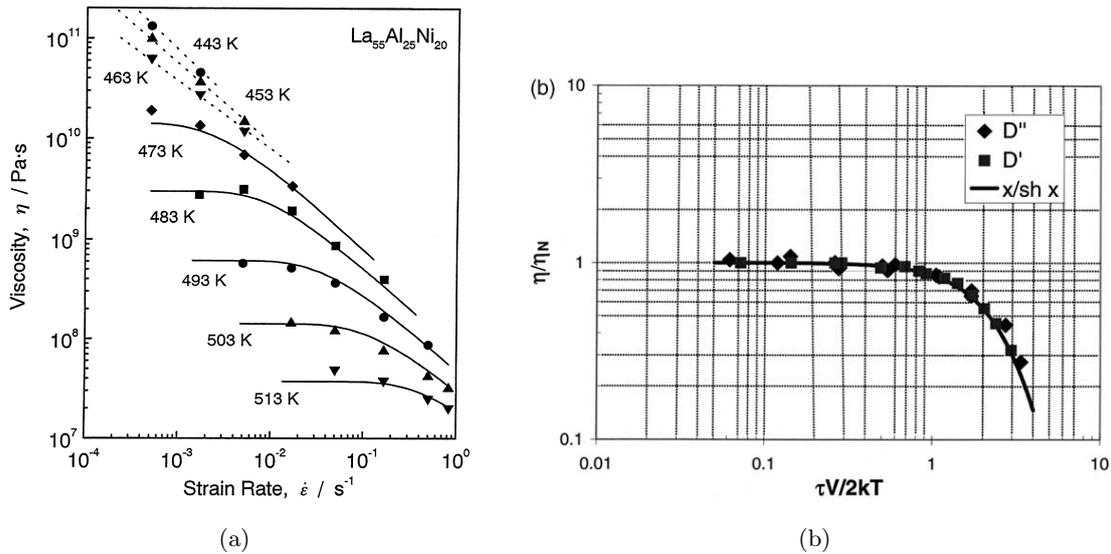


Fig. I.17 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures dans le cas d'un verre métallique base La (tiré de [Kawamura *et al.*, 2001]) (a). Courbe maîtresse pour la viscosité normalisée $\frac{\eta}{\eta_N}$ en fonction de la variable réduite $\frac{\tau V}{2kT}$ pour deux verres métalliques base Zr D' et D'' (tiré de [Bletry *et al.*, 2004]) (b).

Tammann (VFT), qui s'écrit :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{I.9})$$

où D^* est le paramètre de fragilité du verre. Plus l'indice de fragilité est faible et plus la variation de viscosité avec la température sera importante. La silice est un verre fort et possède un indice de fragilité de 150 alors que les verres base Zr ont des indices de fragilité de milieu de gamme (typiquement $D^* = 22.7$ pour le Vitreloy 4) comme le montre la figure I.18. Dans le cadre d'essais mécaniques aux alentours de la température de transition vitreuse, on peut généralement se contenter de considérer une loi de type Arrhénius pour modéliser la variation de la viscosité Newtonienne avec la température :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{I.10})$$

où η_0 est un paramètre d'ajustement, ΔH une enthalpie d'activation et R la constante des gaz parfaits. On trouve alors typiquement des valeurs d'énergies d'activation apparentes de l'ordre de 400 – 500 kJ/mol dans le cas de verres base Zr [Reger-Leonhard *et al.*, 2000; Blétry, 2004]. La vitesse de déformation limite entre les régimes Newtonien et Non-Newtonien peut également être "fittée" par une loi de type Arrhénius comme le montrent Kawamura *et al.* [Kawamura *et al.*, 2001].

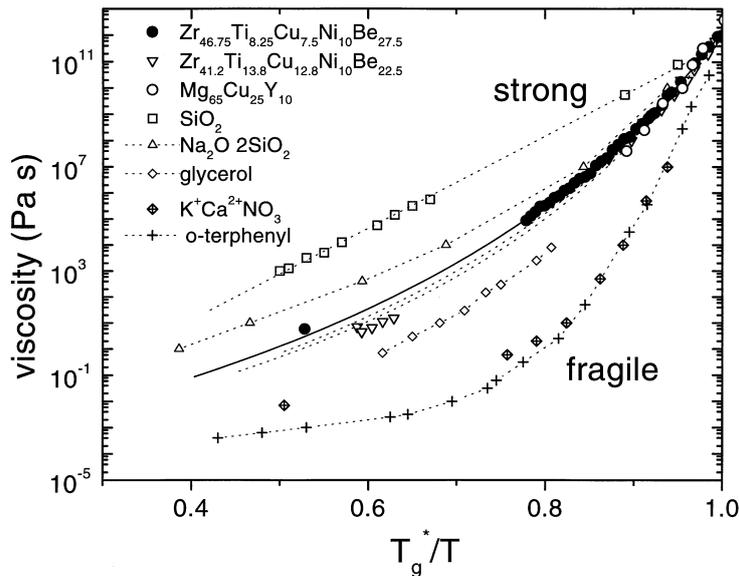


Fig. I.18 : Variation de la viscosité en fonction de T_g^*/T pour différents verres métalliques et en particulier pour le vit1 [Busch *et al.*, 1998].

4.2.2 Le régime transitoire

Les verres métalliques massifs peuvent présenter un *overshoot* lors des essais de compression uniaxiaux à vitesse de déformation constante : la contrainte mesurée passe par un maximum avant de diminuer pour atteindre son plateau correspondant au régime stationnaire. Ces overshoots sont favorisés par une diminution de la température (figure I.19.a) ou par une augmentation de la vitesse de déformation (figure I.19.b). Quand la vitesse devient plus élevée, on peut même observer des oscillations de contrainte (figure I.19.b). De plus, la hauteur de l'overshoot est également affectée par l'histoire

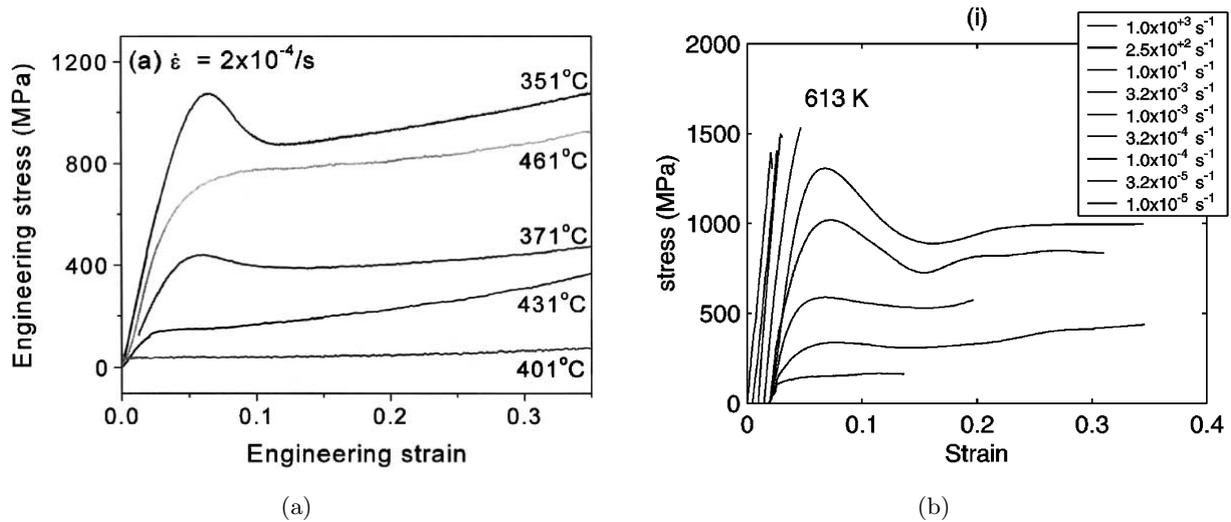


Fig. I.19 : Courbes de compression à vitesse de déformation constante pour différentes températures (tiré de [Lee et al., 2003]) (a). à température constante pour différentes vitesses de déformation (tiré de [Johnson et al., 2002]) (b).

thermo-mécanique de l'échantillon comme l'ont montré Kawamura et al. [Kawamura *et al.*, 1999]. En effet, une déformation préalable à une vitesse de déformation inférieure a tendance à diminuer la hauteur de l'overshoot. A l'inverse, si on stoppe la déformation à un instant donné et pendant un temps t , on se rend compte que plus le temps de relaxation t est important et plus la hauteur de l'overshoot, au moment où l'on relance l'essai, augmente [Blétry, 2004].

Les auteurs concluent que la mobilité atomique tend à être augmentée par la déformation viscoplastique.

4.2.3 Déformation plastique et désordre structural

Cette augmentation de la mobilité atomique a logiquement été liée à une augmentation du volume libre et plusieurs études ont étudié la relation entre la déformation plastique, la mobilité atomique et le volume libre.

De Hey et al. [de Hey *et al.*, 1998] ont fait une étude très intéressante sur le couplage entre la déformation plastique et la création de volume libre à l'aide de mesures de DSC. Il en résulte que la déformation plastique crée du volume libre excédentaire et que la vitesse de production des volumes libres est proportionnelle à la vitesse de déformation. En parallèle, ce volume libre excédentaire est relaxé thermodynamiquement pour se rapprocher de l'équilibre métastable. On arrive donc, après un régime transitoire, à un équilibre entre la création de volumes libres par la déformation et l'annihilation thermodynamique. A ce moment, la contrainte est constante et on a atteint le régime de déformation stationnaire. Cette conclusion est illustrée figure I.20 où l'on voit que l'histoire thermomécanique a une influence forte sur le régime transitoire mais aucune influence sur la contrainte permanente d'écoulement à une vitesse de déformation donnée. Les mêmes types de résultats ont été trouvés par Van Aken et al. [van Aken *et al.*, 2000].

Des mesures de densité ont été récemment effectuées sur des échantillons déformés confirmant directement que la déformation à chaud diminue la densité et augmente donc le volume libre [Harms *et al.*, 2003].

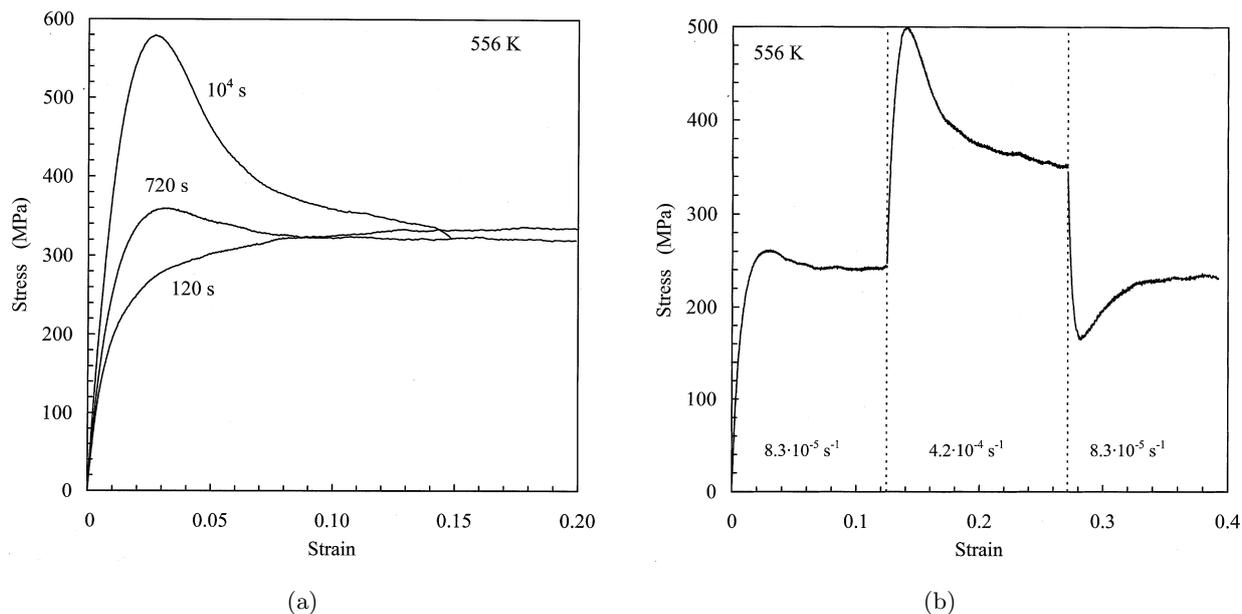


Fig. I.20 : Courbe contrainte-déformation pour un verre métallique base Pd relaxé à 283 °C pendant les temps indiqués puis déformé à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a). Courbe contrainte-déformation pour le même amorphe à 283 °C pour les vitesses de déformation indiquées (tiré de [de Hey et al., 1998]) (b).

4.2.4 Influence de la cristallisation

Il y a encore très peu d'études traitant de l'influence d'une cristallisation partielle sur la déformation à chaud. Mis à part les travaux effectués par Eckert et al. sur du verre métallique de composition $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ [Eckert *et al.*, 2001; Reger-Leonhard *et al.*, 2000] (qui concluent que la cristallisation, pour des fractions volumiques $V_f < 25\%$, n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques à chaud), les auteurs s'accordent à dire que la cristallisation influence fortement les contraintes d'écoulement dès les premiers stades [Kim *et al.*, 2003; Waniuk and Busch, 1998]. Waniuk et al. trouvent même une augmentation de la viscosité de trois ordres de grandeur au cours de la première phase de cristallisation du vit1.

Couplage déformation/cristallisation :

L'effet de la déformation sur la cristallisation a été peu étudiée. Les quelques publications suggèrent généralement que la déformation peut affecter la cristallisation. Dans le cas d'essais de traction sur du $\text{Zr}_{52.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14.6}\text{Cu}_{17.9}\text{Ti}_5$, des nanocristaux ont été observés après l'essai dans la zone déformée alors que la tête des éprouvettes était restée amorphe [Nieh *et al.*, 2001]. Des conclusions similaires ont été trouvées par Kim et al. dans du $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ [Kim *et al.*, 2003]. A l'inverse, il a été montré que la déformation non Newtonienne pouvait ralentir la formation de quasicristaux (la déformation Newtonienne n'ayant pas d'effets sur la cristallisation) [Saida and Ishihara, 2002].

L'effet de la déformation sur la cristallisation ainsi que l'effet de la cristallisation sur la déformation à chaud nécessitent encore de nombreux efforts pour comprendre les phénomènes mis en jeu et les conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques.

4.3 Transition déformation hétérogène/déformation homogène

La transition entre le régime de déformation localisée à basse température et le régime de déformation homogène à haute température (voir figure I.21) soulève de nombreuses questions qui ne sont pas résolues. En particulier, on ne sait pas encore si cette transition est due à un changement des mécanismes de déformation ou si elle est due à une augmentation du temps de relaxation structurale du matériau qui ne permet plus, dans le temps de l'essai, de relâcher les contraintes internes induites par le mécanisme de déformation.

Un article intéressant sur des mesures d'émission acoustique [Khonik *et al.*, 1998] a montré que les émissions dans la zone utile d'une éprouvette de traction ont tendance à diminuer lorsque la température augmente, pour finalement disparaître à une certaine température. Ils montrent que la disparition de ces événements acoustiques est liée à la diminution du temps de relaxation structurale avec la température.

Les modèles de déformation relatifs aux verres métalliques diffèrent cependant quant à l'interprétation de cette transition. Dans son modèle de déformation (voir partie 5.2), Argon suppose qu'il existe deux mécanismes de déformation différents suivant la température au contraire du modèle des volumes libres qui ne postule qu'un seul mécanisme de déformation (voir partie 5.1).

4.4 Influence de la relaxation sur les propriétés mécaniques

Bien que la variation de densité associée à la relaxation structurale soit faible, elle est accompagnée de variations importantes des propriétés mécaniques.

L'augmentation de module d'Young suite à la relaxation structurale peut atteindre 10% dans le cas de rubans amorphes base Pd [Koebrugge *et al.*, 1992]. Perera et Tsai [Perera and Tsai, 1999] ont trouvé au travers d'expériences de spectromécanique une augmentation de l'ordre de 10 à 15% du module de stockage G' au cours de la relaxation structurale (voir figure I.22.a). La résilience des verres métalliques massifs diminue également très fortement avec la relaxation structurale [Ramamurty *et al.*, 2002; Suh

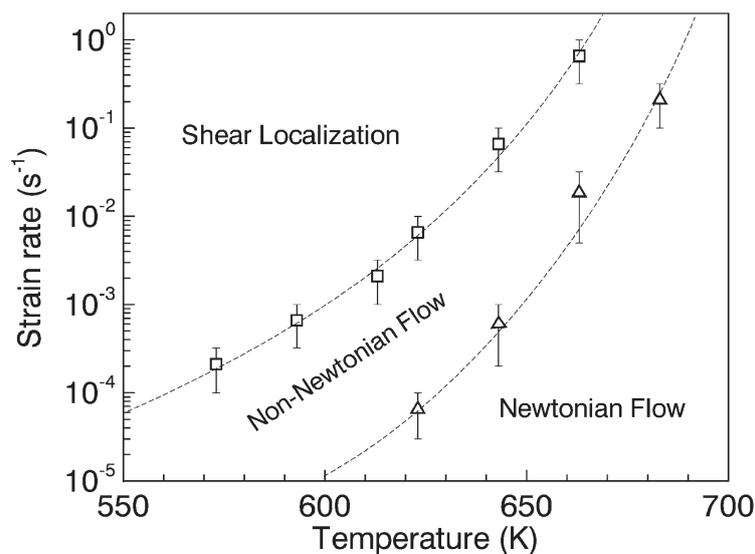


Fig. I.21 : Transition entre les modes de déformation homogènes (Newtonian flow et Non-Newtonian flow) et hétérogène (shear localization) en fonction de la vitesse de déformation et de la température pour le vit1 [Lu *et al.*, 2003].

and Dauskardt, 2003] (voir figure I.22.b). Cette diminution est mise sur le compte d'un changement de mécanisme de rupture comme l'atteste l'évolution des faciès de rupture au cours de la relaxation.

Les propriétés visqueuses sont également modifiées au cours de la relaxation. Taub et Spaepen [Taub and Spaepen, 1980] ont établi que la viscosité augmente linéairement avec le temps de relaxation structurale. Deng et Argon [Deng and Argon, 1986] ont mis en évidence une diminution du module de perte sous l'effet du vieillissement lors d'expériences de spectromécanique.

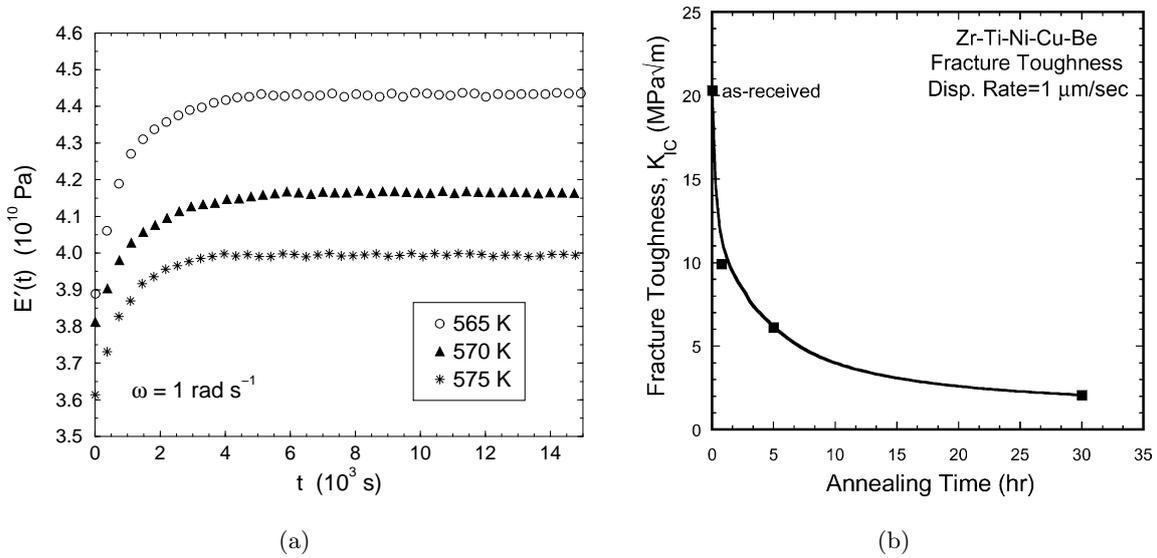


Fig. I.22 : Evolutions typiques du module de stockage en traction lors d'essais de relaxation structurale à différentes températures pour une fréquence fixée sur des verres base Pd [Perera and Tsai, 1999](a), Evolution de la résilience en fonction du temps de relaxation à 300°C sur du vit1 [Suh and Dauskardt, 2003] (b).

5 Principaux modèles de déformation des verres

Il existe différents modèles utilisés pour modéliser le comportement mécanique des verres dont trois sont couramment cités. Nous abordons ici ces trois principaux modèles utilisés pour comprendre le comportement mécanique des verres métalliques.

5.1 Le modèle des volumes libres

Ce modèle a été développé par Spaepen en 1977 ([Spaepen, 1977]) et, du fait de sa simplicité, a souvent été appliqué pour modéliser la déformation viscoplastique des verres métalliques massifs.

Il est basé sur une modélisation monoatomique de la déformation très similaire aux modèles de fluage diffusion dans les solides cristallins. Il décrit la déformation comme étant le résultat d'un ensemble de sauts atomiques dans des "trous" de taille suffisante (similaire à celle de l'atome se déplaçant).

La figure I.23 illustre le mécanisme élémentaire de saut atomique aboutissant à la déformation. Ici, la barrière énergétique ΔG^m que doit franchir un atome est biaisée par la contrainte de cisaillement qui exerce un travail positif ou négatif suivant le sens de déplacement. La contrainte de cisaillement τ exerce une force τa sur un atome, où a est l'aire projetée de l'atome sur le plan de cisaillement. Quand

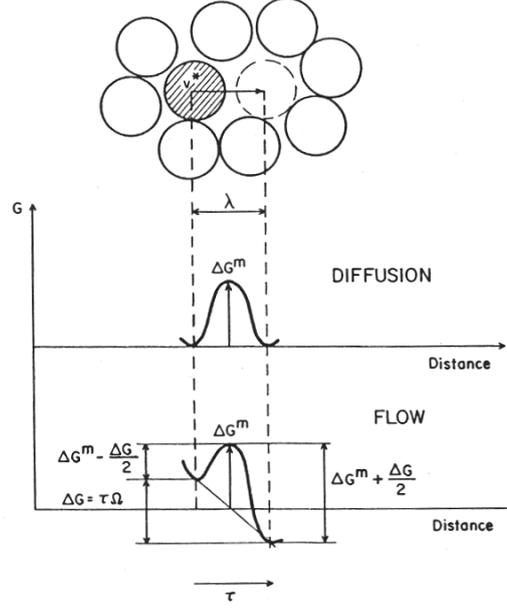


Fig. I.23 : Illustration d'un saut atomique individuel selon l'approche de Spaepen, tiré de [Spaepen, 1977].

cet atome fait un saut de longueur λ , le travail accompli est $\tau\alpha\lambda$. Comme λ vaut à peu près un diamètre atomique, le travail vaut $\tau\Omega$, où Ω est le volume atomique. L'énergie libre de l'atome après le saut est donc diminuée de $\Delta G = \tau\Omega$. Le nombre net de sauts par seconde peut alors être calculé comme la différence entre un flux dans le sens de la contrainte à travers une barrière d'activation $\Delta G^m - \frac{\Delta G}{2}$ et un flux de retour à travers une barrière $\Delta G^m + \frac{\Delta G}{2}$. On a alors pour le flux net l'expression :

$$\nu \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^m - \tau\Omega/2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G^m + \tau\Omega/2}{kT}\right) \right] \quad (\text{I.11})$$

où ν est la fréquence de vibration atomique (fréquence de Debye). Pour obtenir la vitesse de déformation plastique macroscopique, on doit prendre en compte la concentration en défauts d'écoulement (C_f). On obtient alors la vitesse de cisaillement viscoplastique :

$$\dot{\gamma}_{visco} = C_f 2\nu \sinh\left(\frac{\tau\Omega}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (\text{I.12})$$

La concentration en défauts d'écoulement utilisée dans le modèle des volumes libres est basée sur l'approche de Cohen et Turnbull ([Cohen and Turnbull, 1959]) pour rendre compte de la diffusion dans les liquides. Cohen définit logiquement le volume libre comme étant égal à la différence entre le volume moyen occupé par un atome (\bar{v}) et le volume de cet atome (v_0) :

$$v_f^{atomique} = \bar{v} - v_0 \quad (\text{I.13})$$

Ils calculent la distribution de volume libre pour un système de sphères dures dans lequel une redistribution du volume libre n'entraîne pas de variation d'énergie :

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v}{v_f}\right) \quad (\text{I.14})$$

où v_f est le volume libre moyen, γ est un facteur géométrique qui corrige le chevauchement du volume libre entre deux sites, donc compris entre 0,5 et 1.

Connaissant cette répartition, la diffusion ne peut se faire que si le volume libre est supérieur à une valeur critique v^* théoriquement du même ordre de grandeur que le volume atomique Ω . On en déduit alors la concentration en défauts d'écoulement :

$$C_f = P(v > v^*) = \int_{v^*}^{\infty} p(v)dv = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \quad (\text{I.15})$$

On peut déduire assez facilement de cette expression l'évolution de la viscosité en fonction de la température. Dans le cas où l'on a $\tau\Omega \ll 2kT$, c'est à dire pour des contraintes faibles alliées à des températures élevées, on peut linéariser le \sinh dans l'équation I.12 et on obtient alors l'évolution de la viscosité Newtonienne en fonction de la température et de la concentration en défauts d'écoulement :

$$\eta_N = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT}{\nu\Omega} \exp\left(\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (\text{I.16})$$

Comme nous l'avons vu dans la partie 4.2.3, la déformation des verres métalliques à haute température a tendance à augmenter le désordre structural et donc le volume libre. D'après De Hey et al. [de Hey *et al.*, 1998], le volume libre créé est proportionnel à la déformation, c'est à dire :

$$dx \propto d\epsilon \quad (\text{I.17})$$

où $dx = \frac{v_f}{v^*}$ est le volume libre réduit. En supposant que $\gamma = 1$ et avec l'équation I.15, on obtient un taux de création de volume libre ayant la forme :

$$P(C_f, \dot{\epsilon}, T) = a_x \dot{\epsilon} c_f \ln^2 c_f \quad (\text{I.18})$$

où a_x est le facteur de proportionnalité.

La cinétique d'évolution du volume libre avec la température a été approximée par un modèle bi-modal par Van den Beukel et al. [Van den Beukel and Sietsma, 1990] d'après les mesures de viscosité en fonction du temps. Elle peut s'écrire :

$$\frac{dC_f}{dt} = k_r C_f (C_f - C_{f,eq}) \quad (\text{I.19})$$

où k_r est la constante de relaxation structurale dépendant de la température suivant une loi d'Arrhénius et $C_{f,eq}$ le taux de défauts d'écoulement à l'équilibre. On obtient alors une loi d'évolution de la concentration en défauts d'écoulement avec la déformation qui permet de reproduire le régime transitoire de déformation plastique :

$$\frac{dc_f}{dt} = a_x \dot{\epsilon} c_f \ln^2 c_f - k_r c_f (c_f - c_{f,eq}) \quad (\text{I.20})$$

5.2 Le modèle d'Argon

Argon présente une théorie de la déformation viscoélastique et viscoplastique des verres métalliques. Cette théorie repose sur deux modes de transformations par cisaillements thermiquement activés, qui débute autour de régions de moindre densité (qui sont considérées comme plus malléables et que l'on appellera défauts), sous l'action d'une contrainte appliquée ([Argon, 1979], [Argon and Shi, 1982]).

5.2.1 Mécanisme de déformation à haute température

Les défauts sont ici cisailés par une contrainte extérieure appliquée qui aboutit à une réorganisation par mouvements diffusifs de cette zone (voir figure I.24) et donc à une déformation en cisaillement γ_0 . Le mécanisme de cette déformation est très similaire à celui utilisé par Spaepen dans lequel la barrière énergétique ΔG que doit franchir un atome est biaisée par la contrainte de cisaillement. On aboutit finalement à une expression de la vitesse de déformation viscoélastique ayant la même forme que celle donnée précédemment :

$$\dot{\gamma}_{viscoelast} = \alpha \gamma_0 2\nu \sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 \Omega_f}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (\text{I.21})$$

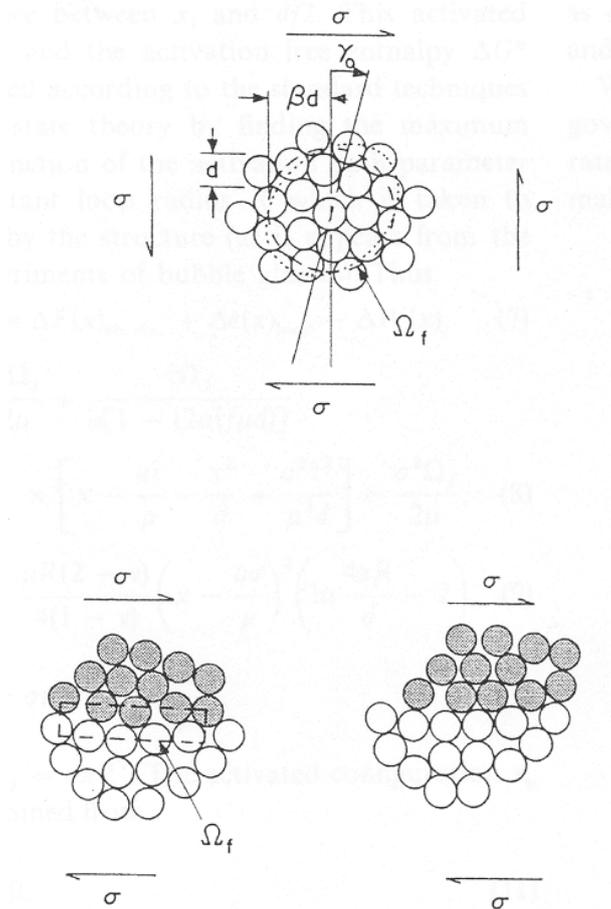


Fig. I.24 : Illustration des deux modes de déformation par cisaillement postulés par Argon ([Argon, 1979]) : en haut le mode de déformation par réarrangements diffusifs et en bas une déformation plus intense, localisée dans des zones en forme de disques

avec α la fraction de matière participant à la déformation (que l'on peut considérer comme liée à une concentration en défauts) et Ω_f le volume élémentaire déformé. Dans ce cas, la formule I.21 donne la déformation viscoélastique contrairement au modèle des volumes libres qui donnait uniquement la déformation viscoplastique. En effet, la déformation de ce défaut provoque une déformation élastique de la zone périphérique plus dense qui induit donc des contraintes de retour à la configuration initiale. L'énergie d'activation ΔG nécessaire à la déformation est donc composée de la somme de la résistance du matériau en cisaillement (ΔF_{cisail}) avec l'énergie élastique accumulée dans le milieu environnant lors du phénomène de déformation ($\Delta\varepsilon$) (voir aussi [Argon and Shi, 1983]) :

$$\Delta G = \Delta F_{cisail} + \Delta\varepsilon \quad (\text{I.22})$$

Argon a développé des expressions de ces différentes contributions à l'énergie d'activation mais qui sont difficilement applicables.

Argon et Kuo ([Argon and Kuo, 1980]) ont également démontré l'existence d'une répartition des énergies d'activation de déformation au travers d'essais de fluage sur différents verres métalliques.

Déformation viscoplastique :

Le mécanisme élémentaire de cisaillement ne donne que la contribution viscoélastique. Argon et Shi ([Argon and Shi, 1983]) font l'hypothèse que si il y a création de contact entre ces domaines cisailés, on a une possibilité de redistribution diffusive des volumes libres aboutissant à un relâchement des contraintes environnantes. On passe de cette manière à une déformation viscoplastique puisqu'il n'y a plus de force motrice pour revenir à l'état initial. Cependant, leur approche demeure peu convaincante au vu des résultats expérimentaux qui sont difficiles à coupler au modèle.

5.2.2 Mécanisme de déformation à basse température

Quand la température diminue, Argon postule qu'il y a un second mécanisme de déformation qui se met en place (voir I.24). La déformation s'effectue toujours au niveau des mêmes défauts mais se localise dans des zones en forme de disques. Ce mode de déformation a été remarqué par Argon et Shi ([Argon and Shi, 1982]) au travers d'essais de cisaillement plan sur des bulles de savon ayant deux tailles différentes.

Le raisonnement pour aboutir à une loi de comportement ressemble à celui invoqué pour la déformation à haute température mis à part que l'énergie stockée lors du mécanisme de cisaillement est celle d'une boucle de dislocation de rayon donné ($\Delta\varepsilon_{disloc}$). L'énergie d'activation du phénomène a donc une nouvelle forme :

$$\Delta G_{bt} = \Delta F_{cisail} + \Delta\varepsilon_{disloc} \quad (\text{I.23})$$

De plus, étant donné les hautes valeurs de contraintes nécessaires pour activer ce mécanisme, on peut négliger le retour des déformations par sauts thermiquement activés et on obtient finalement un taux de déformation viscoélastique de type Arrhenien :

$$\dot{\gamma}_{viscoelast} = \dot{\gamma}_G \exp\left(-\frac{\Delta G_{bt}}{kt}\right) \quad (\text{I.24})$$

5.3 Le modèle des défauts quasi ponctuels (DQP)

L'approche des DQP ([Perez, 1992b; Perez, 2001]) est un modèle qui a été initialement proposé dans le cas des polymères amorphes ([Chabert, 2002; Quinson, 1995]) mais qui peut également s'appliquer aux autres matériaux amorphes tels que les verres métalliques ([Van de Moortèle, 2002]).

5.3.1 Mobilité moléculaire

La mobilité moléculaire repose ici sur une hiérarchisation des mouvements. Étant donné que la présence de "trous" de taille suffisante pour permettre des mouvements diffusifs est peu probable, Perez postule une hiérarchie dans les degrés de liberté, des plus rapides aux plus lents; ces derniers ne pouvant se produire qu'après déroulement de plusieurs mouvements plus rapides qui affaiblissent ainsi les liaisons et créent l'espace vacant nécessaire. Le temps caractéristique moyen τ_β du mouvement atomique élémentaire (le plus rapide), prend la forme :

$$\tau_\beta = \tau_{\beta 0} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) \quad (\text{I.25})$$

où $\tau_{\beta 0}$ est un temps de vibration atomique (proche de la période de Debye) et U_1 la hauteur de barrière à franchir lors du saut élémentaire. On définit alors le temps $\tau(t)$ du mouvement hiérarchiquement corrélé de la manière suivante, suivant le temps d'observation :

- pour $t \rightarrow 0$, $\tau(t) = \tau_\beta$
- pour $t \rightarrow \infty$, $\tau(t) \rightarrow \tau_{mol}$, où τ_{mol} est une valeur finie
- pour $\tau_\beta < t < \tau_{mol}$, $\tau(t)$ est une fonction croissante qui s'écrit :

$$\tau(t) = \tau_\beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^{1-\chi} \quad (\text{I.26})$$

où t_0 est un paramètre fixant l'échelle des temps et $0 < \chi < 1$ indique l'intensité des effets de corrélation : $\chi = 1$ pour des particules sans interaction (gaz) et $\chi = 0$ pour une corrélation maximale (solide cristallin), respectivement on a alors : $\tau_{mol} \rightarrow \tau_\beta$ et $\tau_{mol} \rightarrow \infty$.

On peut alors écrire le temps caractéristique moléculaire du processus hiérarchiquement corrélé :

$$\tau_{mol} = t_0 \left(\frac{\tau_\beta}{t_0}\right)^{\frac{1}{\chi}} \quad (\text{I.27})$$

Ce temps caractéristique sera à l'origine de tous les phénomènes observés macroscopiquement. Par exemple, le coefficient de diffusion sera donné par :

$$D = \frac{\Phi_a^2}{\tau_{mol}} \quad (\text{I.28})$$

où Φ_a est la dimension moyenne de l'entité mobile.

On comprend bien dès lors l'importance qu'aura la valeur et l'évolution de τ_{mol} sur les résultats de ce modèle. On remarque de plus que dans l'équation I.27, le seul paramètre susceptible de varier avec la température, la contrainte, le vieillissement... est χ . En l'occurrence, ce paramètre dépend de l'état microstructural de la matière condensée et plus précisément de l'état des liaisons qui en assure la cohésion. χ varie donc comme la concentration en défauts :

- pour $T < T_g$ l'état microstructural est figé : $\chi = \chi(T_g)$
- pour $T > T_g$, on linéarise l'évolution de χ qui augmente étant donné que la concentration en défauts augmente :

$$\chi(T) = \chi(T_g) + c_{\chi T} \cdot (T - T_g) \quad (\text{I.29})$$

Cette évolution de χ au dessus de la température de transition vitreuse permet de rendre compte de l'écart au comportement Arrhénien observé au dessus de T_g .

5.3.2 Comportement mécanique

Sous l'application d'une contrainte, des zones à mobilité moléculaire élevée sont cisailées. Ces **micro domaines cisailés** sont bordés par une boucle de dislocation de Somigliana (I.25). On peut d'ailleurs remarquer la forte analogie entre le modèle de déformation d'Argon à basse température (voir I.24) et la déformation par MDC.

La différence réside dans le fait que les mouvements sont hiérarchiquement corrélés. Le modèle des DQP distingue deux régimes de comportement mécanique suivant que la contrainte est faible (régime linéaire) ou qu'elle est élevée (régime non linéaire)

Régime linéaire :

Dans le régime linéaire, les temps caractéristiques de la déformation ainsi que χ sont indépendants de la contrainte et ne dépendent que de la température. On retrouve donc les valeurs données dans les équations I.25, I.26, I.27 et I.29. Pour plus de précisions sur les équations exactes qui sont assez nombreuses, on pourra se référer à la thèse de E. Chabert ([Chabert, 2002]).

Régime non linéaire :

Les temps caractéristiques ainsi que le paramètre χ sont biaisés par la contrainte. En particulier, le

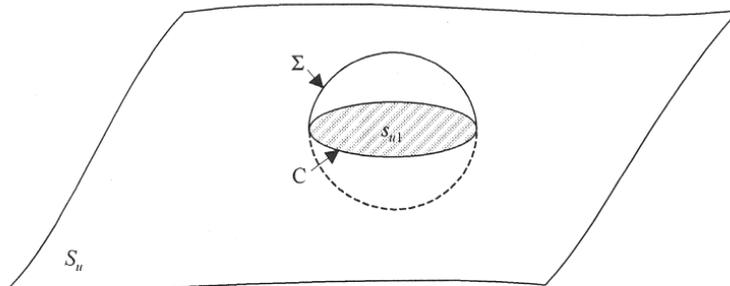


Fig. I.25 : *Mouvement moléculaire hiérarchiquement corrélé permettant le cisaillement sur une aire s_{u1} limitée par la courbe C (dislocation de Somigliana). Le volume d'activation concerné par la déformation est noté Σ (tiré de [Perez, 2001])*

temps caractéristique du mouvement élémentaire (voir équation I.25) devient :

$$\tau_{\beta}(\sigma) = \tau_{\beta 0} \exp\left(\frac{(U_{\beta} + \Omega_p P)(1 - \frac{\sigma^{cis}}{\sigma_0^{cis}})^{3/2}}{RT}\right) \quad (\text{I.30})$$

où σ_0 est la contrainte qui, à 0K, permettrait de franchir la barrière énergétique ; Ω_p qui traduit le couplage existant entre la pression hydrostatique P et les mouvements élémentaires, est homogène à un volume d'activation.

Bien entendu la dépendance du temps τ_{β} du mouvement élémentaire avec la contrainte va modifier les temps caractéristiques de la déformation viscoélastique (équation I.27).

De même le paramètre χ va augmenter avec la déformation viscoélastique qui augmente le désordre dans le matériau :

$$\chi(T) = \chi(T_g) + c_{\chi T} \cdot (T - T_g) + c_{\chi \gamma} \gamma_{visco} \quad (\text{I.31})$$

Pour des temps d'application de la contrainte plus longs, il y a finalement coalescence des MDC, les boucles de dislocation bordant ces microdomaines s'annihilent et l'énergie élastique stockée se relaxe, créant une déformation viscoplastique irréversible.

5.4 Bilan sur les modèles de déformation

Nous n'avons présenté ici que les modèles les plus utilisés dans un ordre croissant de difficulté au niveau du formalisme mathématique et de l'utilisation. Les modèles des volumes libres et d'Argon considèrent des déformations ponctuelles au sens temporel (soit par saut atomique, soit par cisaillement de défauts), contrairement à Perez qui considère qu'il faut un certain temps de réorganisation avant d'ouvrir la voie d'une mobilité significative.

Le modèle développé par Spaepen a un avantage non négligeable sur les deux autres : la simplicité. Il a cependant de nombreux défauts dont le plus important est la définition de la concentration en défaut qui manque de stabilité et varie très fortement au moindre changement de volume libre. De plus, il est difficile de donner un sens physique aux valeurs déduites du modèle. On trouve typiquement des valeurs d'énergies d'activation apparentes de l'ordre de 4-5 eV (voir [Reger-Leonhard *et al.*, 2000; Blétry, 2004] dans le cas de verres base Zr) ce qui reste difficilement interprétable. De plus, on trouve des valeurs de concentration en défauts d'écoulement (C_f) de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-13} ([Blétry, 2004; Wen *et al.*, 2003; Daniel *et al.*, 2002]) très inférieures aux concentrations en lacunes observées dans des matériaux cristallins lorsque les mécanismes de fluage diffusionnels sont impliqués. Enfin, il ne décrit que la composante viscoplastique de la déformation, bien que Blétry ([Blétry, 2004]) ait réussi à implémenter le modèle avec une composante élastique.

Le modèle développé par Argon, du fait de sa plus grande complexité, n'a été que peu utilisé pour modéliser le comportement mécanique des verres métalliques. Cependant, il permet de modéliser la déformation viscoélastique et de comprendre l'existence d'une répartition des énergies d'activation lors des mécanismes de déformation. Le point qui a empêché son développement dans le cadre de la modélisation d'essais mécaniques est, à notre avis, le manque de connaissance du paramètre α (I.21).

Le modèle des DQP, quant à lui, permet d'expliquer une grande partie des phénomènes de déformation et est, en particulier, très performant au niveau de la déformation viscoélastique (régime linéaire). Il repose cependant sur un grand nombre de paramètres ajustables dont les valeurs sont difficilement interprétables, en particulier pour ce qui est de la modélisation des grandes déformations.

On comprend aisément que les modèles d'Argon et de Spaepen ont été développés pour rendre compte du comportement mécanique des verres métalliques massifs avec leur vision purement "atomique" de la déformation mais ils ne donnent certainement pas tout leur potentiel si ils sont appliqués à des polymères. A l'inverse, le modèle de DQP a été créé pour modéliser le comportement de matériaux polymères et il est donc plus compliqué.

On note également que le point délicat dans les modèles d'Argon et des volumes libres touche à la définition des défauts d'écoulement. Le modèle des volumes libres présente une concentration en défauts manquant de stabilité et le modèle d'Argon n'a pas de concentration en défauts clairement définie. C'est certainement sur cette notion de défauts d'écoulement que des améliorations des modèles sont possibles.

6 Bilan

Ce chapitre bibliographique nous a permis de passer en revue certaines caractéristiques des verres métalliques massifs et en particulier leurs propriétés mécaniques. Plusieurs points sont à souligner :

- Les verres métalliques massifs sont des matériaux métalliques amorphes, ce qui n'est pas courant car ils sont loin de l'équilibre thermodynamique et n'ont donc pas tendance à exister naturellement. On distingue cependant deux zones caractéristiques délimitées par la transition vitreuse : au dessus de T_g , l'équilibre thermodynamique est partiel et l'on parle d'équilibre métastable alors qu'en dessous de T_g , le verre est hors équilibre thermodynamique. Cette distinction est fondamentale car elle a une influence très forte sur les propriétés de l'amorphe (typiquement sur la diffusion) et car elle permet d'expliquer des phénomènes de retour à l'équilibre (relaxation structurale) qui existent pour des températures inférieures à T_g .
- La cristallisation des verres métalliques est complexe et de nombreux cristaux de natures différentes et de taille généralement nanométrique sont formés. La mesure d'une fraction de cristaux au cours de la cristallisation reste un problème non résolu et les auteurs se contentent en général de mesurer l'évolution d'une propriété physique pour en déduire un taux de transformation.
- Le comportement mécanique dépend fortement de la température à laquelle on se place.

A des températures inférieures à la transition vitreuse, les verres métalliques présentent une limite élastique, une déformation élastique et une dureté supérieures à celles des alliages cristallins correspondants. Leur comportement macroscopique est fragile alors que des signes de plasticité apparaissent souvent au niveau du faciès de rupture. La cristallisation modifie peu ces conclusions tant que la fraction de cristaux est faible ; pour des fractions cristallines plus importantes, la fragilité du matériau semble s'accroître.

A des températures supérieures ou de l'ordre de T_g , la déformation devient homogène et on peut atteindre des taux de déformation très importants en traction et en compression. Deux régimes de déformation sont observés : Newtonien à faible vitesse de déformation et haute température ; Non Newtonien (Rhéofluidifiant) à forte vitesse de déformation et faible température. L'influence de la température sur les viscosités d'écoulement est très importante. L'influence de la cristallisation a été peu étudiée mais il semble qu'elle puisse augmenter fortement la viscosité.
- Trois modèles de déformation ont été présentés. Le modèle des volumes libres qui considère un mécanisme de type monoatomique où la déformation est provoquée par des sauts atomiques dans des cavités de tailles suffisantes. Le modèle d'Argon dans lequel la déformation est provoquée par des zones qui se cisailent (le formalisme mathématique est similaire à celui du modèle des volumes libres mais ce dernier permet de modéliser la déformation viscoélastique). Ces deux premiers modèles sont principalement limités par leurs définition des concentration en défauts d'écoulement. Le troisième modèle est celui des défauts quasi ponctuels qui considère le cisaillement de zones (micro-domaines cisailés). Ce modèle est proche de celui d'Argon mis à part qu'il suppose une hiérarchisation des mouvements aboutissant au cisaillement, ce qui le

rend plus complexe.

Cas particulier du Vitreloy 1 :

La suite de cette thèse sera focalisée sur une nuance base Zr de verre métallique : le Vitreloy 1. Le comportement mécanique et physique de cet amorphe est similaire à celui des autres nuances existantes et c'est pour cela qu'il n'y a pas de partie spécifique sur ce verre dans ce chapitre bibliographique. Par contre, sa cristallisation est particulière et c'est la raison pour laquelle elle a été traitée plus en détails dans la partie 3. On a vu en particulier que la cristallisation du vit1 se faisait en plusieurs étapes et qu'il était généralement admis qu'une décomposition se produisait dans les premières phases de cette cristallisation. L'état cristallisé est particulièrement complexe avec de nombreux cristaux de natures différentes et de tailles nanométriques (typiquement inférieure à 50nm).

Deuxième partie

Etude de la cristallisation

Dans ce chapitre nous allons aborder la cristallisation du vitreloy 1 dans le but de voir l'influence d'une cristallisation partielle sur le comportement mécanique du verre métallique. Ce chapitre se découpera en plusieurs parties :

- Stabilité thermique : Nous étudions dans cette partie l'état amorphe puis nous effectuons une étude de la cristallisation par DSC pour dégager les paramètres influents.
- Microstructure formée : Bien que fortement analysée dans le cas du vit1, une étude de la microstructure sera présentée, ce qui permettra de mettre en avant certains éléments originaux.
- Mesure de la fraction cristallisée : Différentes approches (directe ou indirecte) sont envisagées pour mesurer la fraction de cristaux dans la matrice amorphe après une cristallisation partielle.
- Cristallisation à deux températures supplémentaires : L'essentiel de ce travail porte sur la cristallisation partielle à une température de 410°C. Il est cependant important d'avoir d'autres points de mesures pour quantifier l'influence de la température de cristallisation.

1 Stabilité thermique

Cette partie a pour but d'introduire le verre métallique massif utilisé, de caractériser son état initial et de mesurer sa stabilité thermique au travers de mesures de DSC.

1.1 Etude de l'état amorphe

1.1.1 Présentation du Vitreloy 1

L'alliage étudié est le Vitreloy 1 dont la composition est donnée dans le tableau 3. Il a été fourni sous forme de plaques de dimensions 400 x 200 x 3 mm³ par la société Liquidmetal. Il s'agit du premier amorphe métallique à être commercialisé du fait de sa bonne capacité d'amorphisation.

	Zr	Ti	Cu	Ni	Be
% Atomique	41.2	13.8	12.5	10	22.5

Tab. 3 : Composition du Vitreloy 1 (ou Vit1) en % atomique.

1.1.2 Caractérisation de l'état amorphe

Nous avons commencé par caractériser l'état amorphe pour vérifier la qualité du matériau initial. Les résultats de diffraction des rayons X de la figure II.1 montrent les bosses de diffraction caractéristiques de l'existence d'un ordre à courte distance mais l'absence d'ordre à longue distance. Il n'y a pas de cristaux de taille détectable et en quantité suffisante pour être décelés. L'insert dans la figure II.1 montre un cristal primaire observé au MET. Leur quantité est cependant suffisamment faible pour qu'ils soient négligés, étant donné qu'ils ne donnent pas lieu à des pics de diffraction et qu'ils sont rares en MET. On a donc un matériau initialement amorphe avec quelques cristaux primaires diffus dans la matière comme reporté dans d'autres études [Van de Moortèle, 2002].

Cet état initialement amorphe a été caractérisé par des mesures de DSC. La figure II.2 montre un thermogramme de DSC effectué avec une rampe de montée en température de 10°C/mn. On observe la

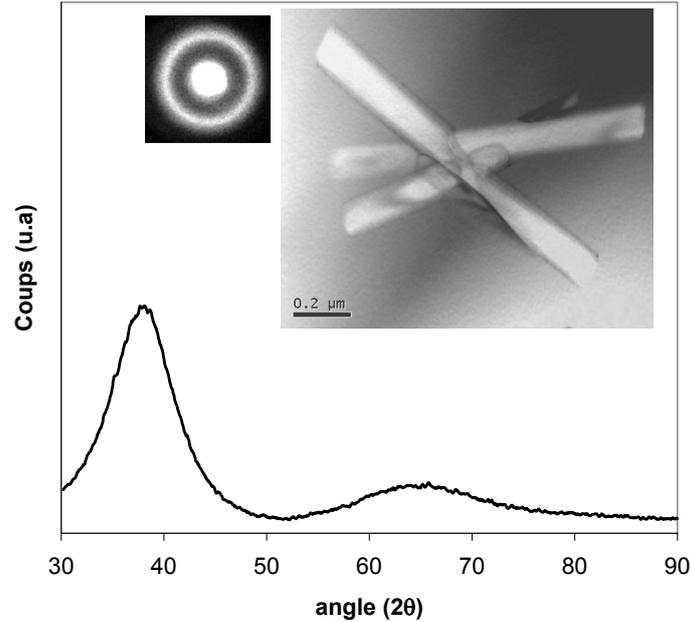


Fig. II.1 : Courbe montrant le résultat de diffraction X d'un échantillon amorphe. Les inserts montrent le cliché de diffraction ainsi qu'un cristal primaire présent dans l'échantillon amorphe observé au MET.

transition vitreuse $T_g = 364^\circ\text{C}$ ³ suivie d'une zone de liquide surfondu puis de trois pics de cristallisation dont les températures seront notées respectivement T_{p1} , T_{p2} et T_{p3} . Les températures caractéristiques correspondant à ces conditions de montée en température sont rassemblées dans le tableau 4 et sont en bon accord avec des études antérieures [Van de Moortèle, 2002; Lu *et al.*, 2003].

	T_g	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}
Températures ($^\circ\text{C}$)	364	438	457	505

Tab. 4 : Températures caractéristiques issues des mesures de DSC sur du Vit1 amorphe à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Le premier pic de cristallisation est composé de deux événements qu'il n'est pas possible de séparer en variant la vitesse de montée en température. On remarque en effet que les deux premiers pics de cristallisation sont très proches et se chevauchent à cette vitesse de montée. Le troisième et dernier pic est, quant à lui, décorrélé des deux premiers. Cette remarque est importante car elle nous permettra de mesurer de manière indépendante l'énergie de cristallisation des deux premiers pics qui vaut 67 J/g et celle du dernier pic qui vaut 12 J/g . Des traitements thermiques appropriés vont nous permettre d'affecter les deux premiers pics de cristallisation sans modifier de manière marquée le dernier. La cristallisation du dernier pic sera analysée de manière séparée.

1.2 Etude calorimétrique de la cristallisation

Une étude calorimétrique de la cristallisation a été menée pour choisir des conditions de traitements thermiques appropriées. Une température de 410°C semble être un bon compromis pour obtenir des

³Nous avons décidé dans la partie 1.2.3 du chapitre I de mesurer la transition vitreuse au niveau du point d'inflexion des courbes de DSC.

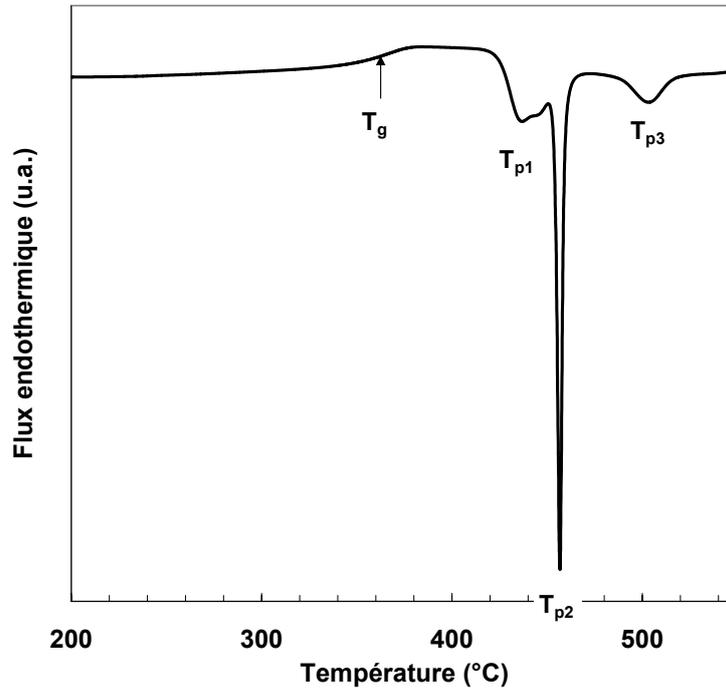


Fig. II.2 : Courbe de DSC sur un échantillon amorphe (vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$). Les températures caractéristiques sont représentées : transition vitreuse T_g ainsi que les différents pics de cristallisation T_{p1} , T_{p2} et T_{p3} .

courbes de DSC exploitables avec un temps de cristallisation raisonnable d'environ 60mn . La figure II.3.a montre la courbe de DSC isotherme à une température de 410°C avec une vitesse de montée en température de $500^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ pour arriver au palier. On remarque que la cristallisation s'effectue en deux étapes (caractérisées par les deux pics exothermiques) d'une durée équivalente d'environ 30mn . On verra par la suite la corrélation existante entre ces deux étapes de cristallisation et les deux premiers pics de la figure II.2.

La vitesse de montée en température a évidemment une influence sur la cinétique de cristallisation, comme le montre la figure II.3.b. La vitesse de montée en température de $500^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ correspond à la vitesse de montée maximum de la DSC et sera utilisée pour caractériser la cristallisation d'échantillons trempés dans un bain de sel. Dans le cas où la montée en température est imposée à des vitesses inférieures, il sera nécessaire de faire des mesures de DSC appropriées, comme le montre la courbe de DSC isotherme à 410°C après une montée en température à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Dans ce cas, on constate que la cristallisation a débuté au cours de la montée.

Ces courbes nous permettent d'effectuer un choix sur des durées de traitements thermiques qui seront caractérisés en plus de l'état amorphe. Ces temps sont représentés sur la figure II.3.a. et correspondent à des moments caractéristiques de la cristallisation tels que les maximums de pics (10mn et 45mn) où la fin des pics (30mn et 60mn). Le temps supplémentaire de 20mn à 410°C a été sélectionné dans un souci de comparaison avec une autre température de traitement (voir partie 4).

Ces traitements thermiques ont été effectués en bain de sel dans le but d'avoir une température de traitement bien maîtrisée alliée à une bonne homogénéité thermique. Les échantillons obtenus ont été scannés en DSC à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et les courbes résultantes sont montrées figure II.4. On ob-

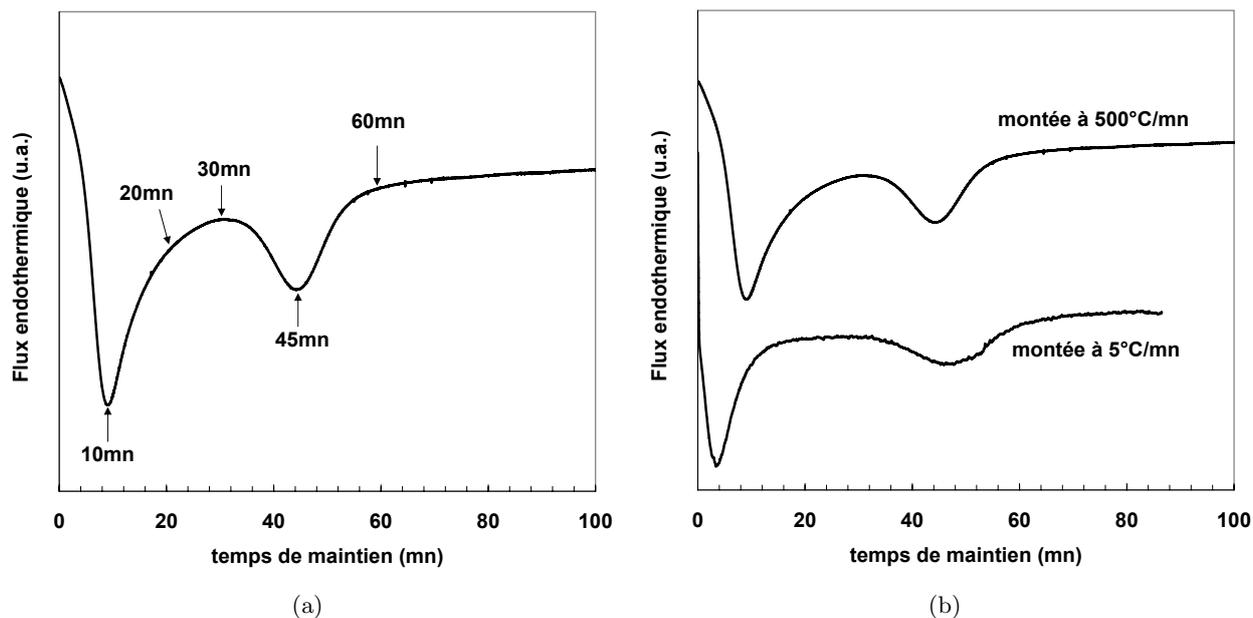


Fig. II.3 : (a) : Courbe de DSC isotherme à une température de 410°C avec une vitesse de montée en température de $500^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. (b) : Courbes de DSC isothermes à une température de 410°C avec des cinétiques de montée en température de $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et $500^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

serve une diminution progressive de la surface (énergie de cristallisation résiduelle) correspondant aux deux premiers pics de cristallisation avec le temps de maintien. L'énergie de cristallisation du troisième et dernier pic semble augmenter avec le temps de traitement comme l'indiquent les résultats du tableau 5. Cette évolution est liée à un artefact de mesure ; on voit en effet sur la figure II.4.b que ce pic s'est élargi et décalé vers les plus basses températures où il finit par interférer avec les deux premiers pics de cristallisation (nous considérerons donc dans la suite que son évolution est négligeable). Si on compare ces résultats à la courbe de cristallisation isotherme montrée précédemment on peut en conclure que les deux pics observés en isothermes correspondent aux deux premiers pics de cristallisation repérés figure II.2. En effet, le premier pic de cristallisation n'est plus visible lors d'une montée en température après un temps de maintien d'environ 20mn à 410°C ce qui est cohérent avec la courbe isotherme. On remarque de plus une évolution des températures caractéristiques : Au fur et à mesure de la cristallisation les températures des pics de cristallisation se décalent vers des valeurs plus basses. Nous avons de plus mesuré la température de transition vitreuse qui ne varie pas notablement avec la cristallisation (une variation de 4°C au maximum est décelée).

Un traitement thermique isotherme à 410°C aboutit donc successivement à la disparition du premier pic de cristallisation puis à la disparition du deuxième. Cette évolution peut être attribuée à la cristallisation comme nous allons le voir ci dessous.

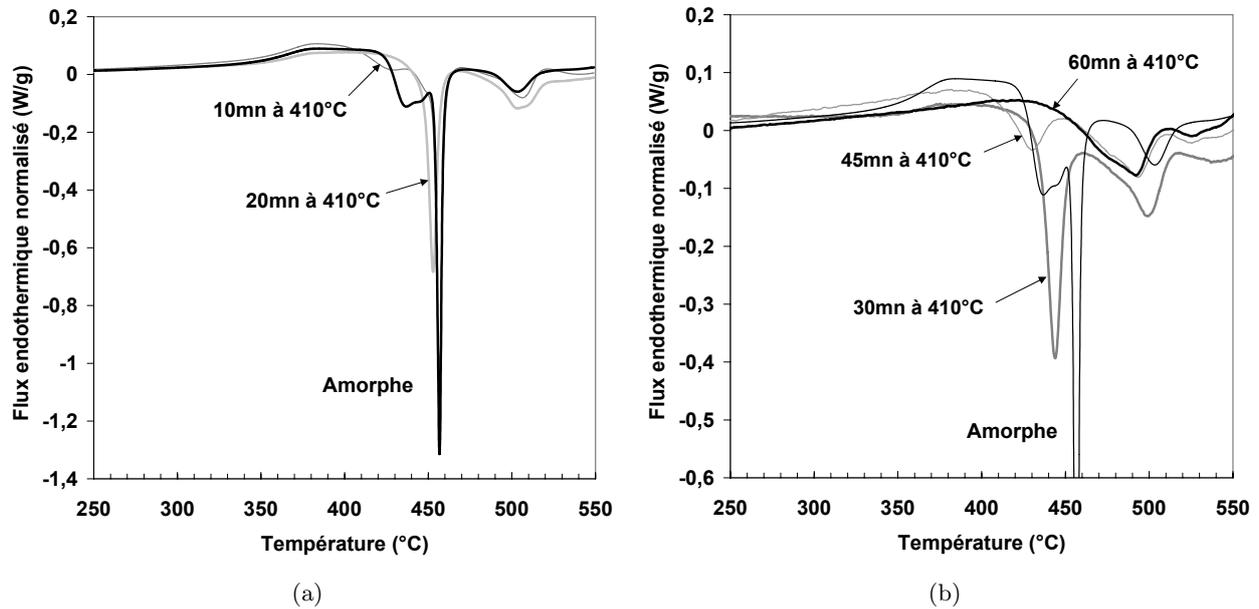


Fig. II.4 : Scans de DSC normalisés à une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et pour différents temps de traitements thermiques initiaux à 410°C . Pour améliorer la lisibilité, les courbes sont représentées sur deux graphiques

Temps de maintien à 410°C	amorphe (0mn)	10mn	20mn	30mn	45mn	60mn
Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)	364	366	368	364	—	—
Energie de cristallisation pic1 + pic2 (J/g)	67	44	32	24	8	0
Energie de cristallisation pic3 (J/g)	12	12	14.5	15	18	19
Températures pic 1 ($^{\circ}\text{C}$)	438	429	—	—	—	—
Températures pic 2 ($^{\circ}\text{C}$)	457	457	453	444	432	—
Températures pic 3 ($^{\circ}\text{C}$)	505	508	507	501	495	494

Tab. 5 : Energies de cristallisation résiduelles et températures caractéristiques issues des mesures de DSC sur un amorphe et sur différents échantillons partiellement cristallisés à une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

2 Microstructure formée

Nous allons, dans cette partie, caractériser la microstructure associée aux traitements thermiques sélectionnés à 410°C au travers d'analyses par diffraction X et d'analyses MET.

Nous ne reprendrons pas ici en détail l'analyse de la possible décomposition qui précède la cristallisation. Ce point a été largement développé dans le chapitre bibliographique (partie 3) et nous n'avons pas de preuve déterminante permettant de trancher.

2.1 Analyse de la taille des cristaux

Pour avoir une idée assez précise de la morphologie des microstructures formées, nous les avons analysées par MET après les différents traitements thermiques considérés. Les figures II.5 et II.6 montrent les champs clairs et sombres pour les échantillons après traitements thermiques en bain de sel à 410°C pendant les différents temps. Nous avons choisi d'effectuer des images assez lointaines permettant une vision globale de la microstructure même si cela nuit légèrement à la qualité de l'image à cause des variations d'épaisseurs des lames. L'échelle de visualisation est la même pour tous les traitements excepté pour celui traité 60mn à 410°C (échantillon difficile à préparer). Pour chaque échantillon, les champs sombres et clairs de la même zone d'observation sont donnés.

On observe globalement, sur les images en champs clairs, une augmentation de la quantité de cristaux avec la durée du traitement thermique. Dans tous les cas, les cristaux observés sont sphériques. Pour les traitements de 10mn, 20mn et 30mn, les cristaux semblent être relativement dispersés dans la matrice amorphe résiduelle alors que les traitements plus longs de 45mn et 60mn montrent une densité de cristaux de plus en plus importante. Une image supplémentaire en haute résolution est donnée figure II.7 pour un échantillon traité 60mn à 410°C montrant la géométrie sphérique des cristallites ainsi que la possible existence de contacts entre les cristaux. Quel que soit le traitement observé, il est difficile de se représenter clairement l'évolution de la quantité de cristaux étant donné que l'épaisseur de lame observée n'est pas nécessairement la même suivant les échantillons. On a d'ailleurs ainsi le sentiment que le traitement thermique de 10mn aboutit à une fraction de cristaux supérieure au traitement thermique de 20mn. On peut cependant affirmer que la fraction de cristaux est importante après la disparition des deux premiers pics de cristallisation (traitement de 60mn à 410°C) étant donné qu'on en voit partout et qu'ils se superposent dans l'épaisseur observée.

On peut d'ores et déjà analyser l'évolution de la taille des cristallites avec le traitement thermique. Une analyse des images en champs clairs permet d'obtenir la taille moyenne des cristaux, ainsi que la taille moyenne des 10% de cristaux les plus gros, en fonction du traitement thermique. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau 6. On constate que la taille moyenne des cristaux est environ égale à 30nm et augmente très peu avec la durée de traitement. Il en est de même pour les 10% supérieurs qui ne dépassent pas des valeurs de 60nm environ.

On déduit de ces observations que le taux de nucléation des cristaux reste élevé tout au long de la cristallisation et que la croissance est à géométrie sphérique avec une vitesse très rapidement ralentie. Les interprétations de ce ralentissement de vitesse de croissance peuvent différer suivant que l'on admet ou non une décomposition de la matrice amorphe avant la cristallisation. Si on admet une décomposition,

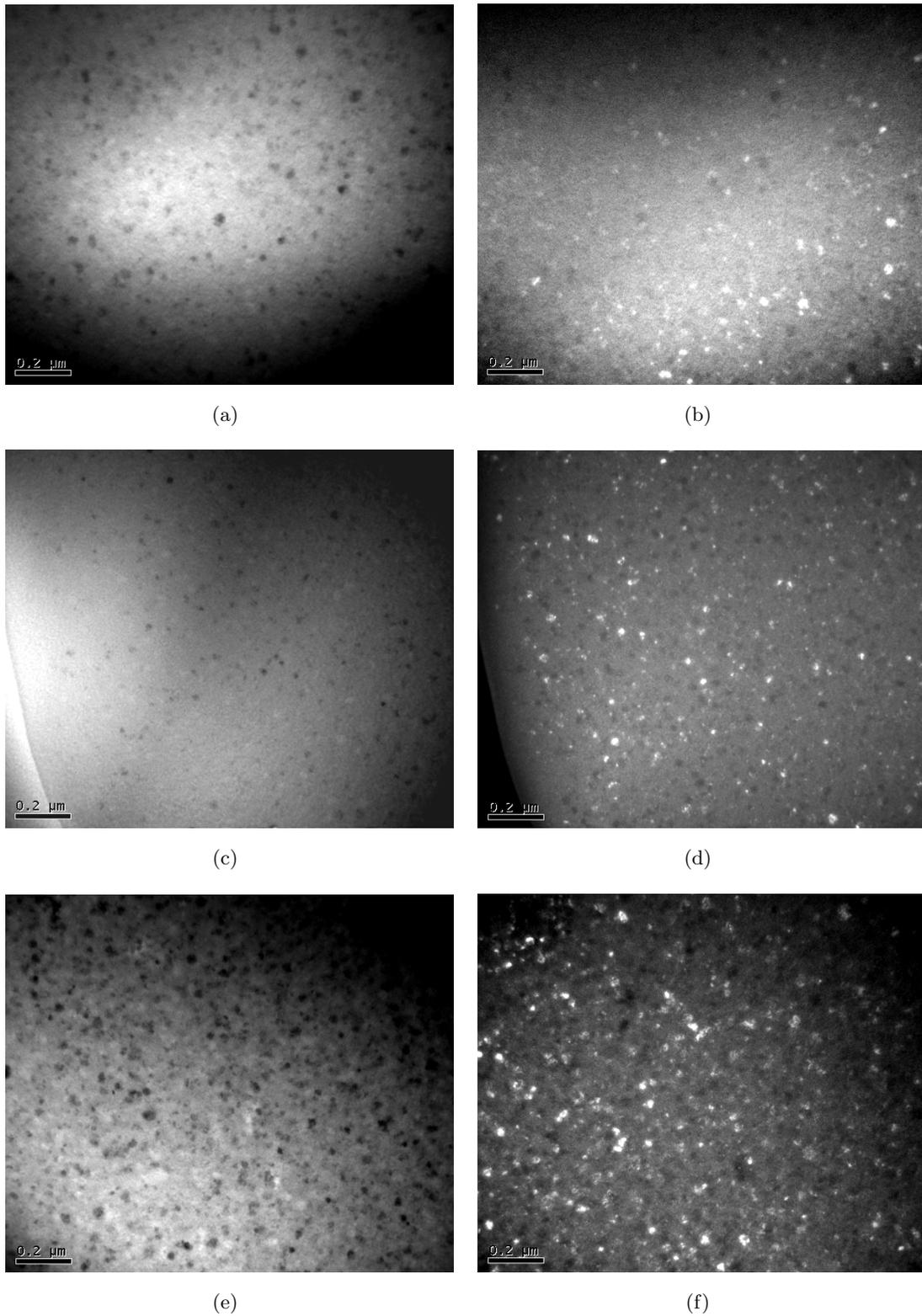


Fig. II.5 : Images d'échantillons traité 10mn à 410°C (champ clair (a) et champ sombre (b)); traité 20mn à 410°C (champ clair (c) et champ sombre (d)); traité 30mn à 410°C (champ clair (e) et champ sombre (f)).

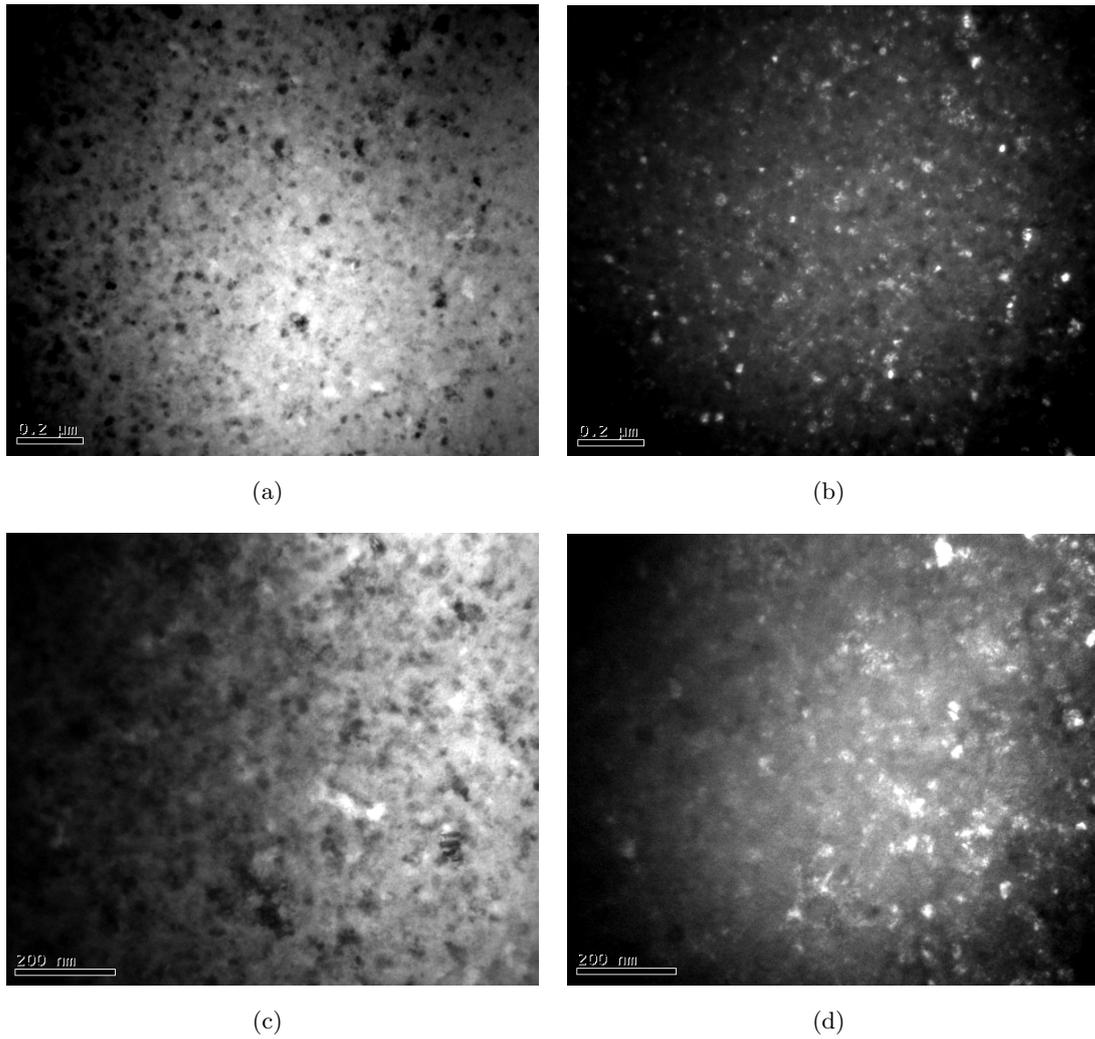


Fig. II.6 : Images d'échantillons traité 45mn à 410°C (champ clair (a) et champ sombre (b)); traité 60mn à 410°C (champ clair (c) et champ sombre (d)).

Temps de maintien à 410°C	10mn	20mn	30mn	45mn	60mn
taille moyenne des cristaux (nm)	29	30	35	35	35
taille moyenne 10% supérieurs (nm)	46	46	58	60	58

Tab. 6 : Tailles des cristaux en fonction du traitement thermique, issues de l'analyse des images en champ clair. On donne la taille moyenne ainsi que la taille moyenne des 10% de cristaux les plus grands. Le nombre de cristaux analysés est dans tous les cas supérieur à 80 et on a supposé les cristaux sphériques pour calculer leurs rayons à partir de leur surface projetée.

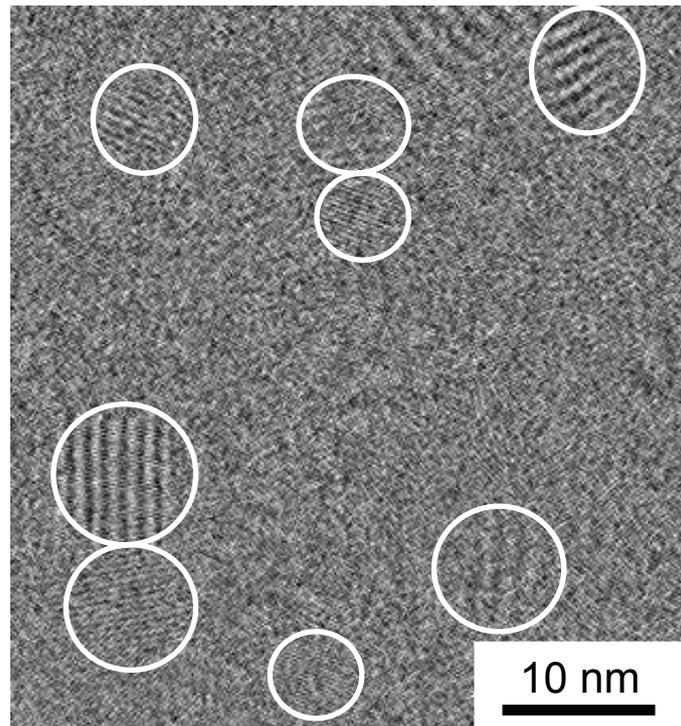


Fig. II.7 : Image MET en haute résolution sur un échantillon traité 60 mn à 410°C montrant la géométrie sphérique des cristallites ainsi que l'existence de contacts

un type de cristal aura tendance à germer dans la phase qui lui correspond le mieux (composition la plus proche de sa composition atomique) et sa taille maximale sera donc fixée à la taille de cette phase amorphe qui l'englobe. Dans le cas contraire, où il n'y a pas de décomposition, il faut supposer que le cristal formé a une composition différente de celle de la matrice qui l'entoure et que, par conséquent, sa croissance entraîne un rejet de certains éléments en sa périphérie. On aboutit alors à un cristal entouré d'une couche amorphe ayant une composition différente qui bloque sa croissance. Ces deux hypothèses sont en accord avec les références bibliographiques existantes, comme nous l'avons évoqué partie 3 du chapitre I.

2.2 Nature des cristaux

L'analyse morphologique précédente ne permet pas de caractériser les deux étapes de la cristallisation repérées par les mesures de DSC. Pour mieux appréhender la cristallisation, il est intéressant de caractériser les cristaux qui se forment. La majeure partie de ce paragraphe traitera des résultats de diffraction des rayons X, étant donné que la taille des cristaux a rendu difficile les analyses en microscopie.

La figure II.8 représente les courbes de diffraction des rayons X pour les différents temps de traitement à 410°C. Au fur et à mesure de l'avance de la cristallisation, on voit croître des pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines qui se forment. On peut séparer la cristallisation en deux étapes correspondant aux deux pics de cristallisation de la courbe de DSC II.3.a :

- 0 à 30 mn : Au cours de cette étape, on observe l'apparition de trois pics de diffraction au niveau des maximums des bosses de diffraction de l'amorphe. Ces trois pics ont pu être indexés par un

quasicristal de type icosaédrique avec un paramètre de maille de 4.78 Å. Cette phase a également été observée par MET par Martin et al. [Martin *et al.*, 2004] au cours de la première étape de cristallisation.

- 30 à 60mn : Durant cette deuxième étape de cristallisation, on observe l'apparition de nombreux pics de cristallisation. Ces pics ont été en partie indexés par des cristaux de type Be_2Zr , Zr_2Cu et Ni_2Ti . Les deux premiers types de cristaux sont classiquement donnés comme apparaissant à ce stade de la cristallisation [Tang *et al.*, 2003; Martin *et al.*, 2004]. A notre connaissance, le Ni_2Ti n'a jamais été indexé. De plus, certains pics n'ont pas pu être caractérisés et il existe au moins une phase supplémentaire qui cristallise. De plus, après 60mn de cristallisation on voit encore assez clairement les bosses correspondant à l'amorphe ce qui indique que la cristallisation n'est pas totale et qu'il reste donc de l'amorphe résiduel.

On peut se demander si la phase icosaédrique formée pendant la première phase de cristallisation reste présente après la deuxième phase. Martin et al. ont supposé qu'elle était remplacée par les nouvelles phases formées (telles que Be_2Zr et Zr_2Cu) car ils n'en ont pas observé par MET après la disparition du deuxième pic de cristallisation. Nous avons également analysé par MET des échantillons après une cristallisation de 60mn à 410°C et il semble que la phase quasicristalline soit toujours présente, comme le montre la figure II.9 qui représente une observation en haute résolution d'un quasicristal ainsi que sa transformée de Fourier rapide. Cette observation permet d'infirmer les conclusions de Martin et al. et nous considérerons donc que la phase quasicristalline reste présente.

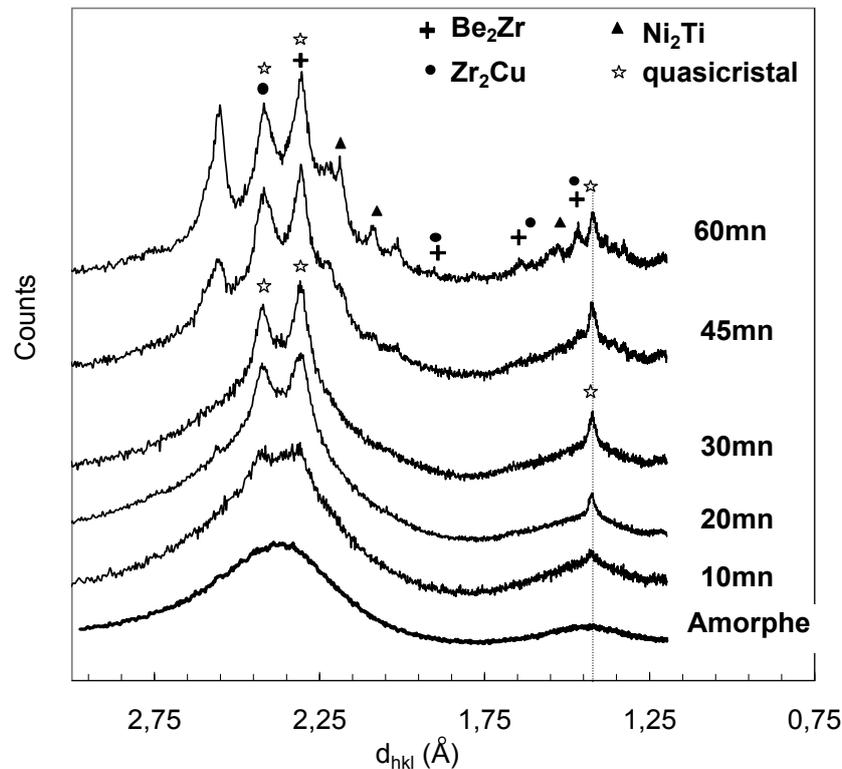


Fig. II.8 : Courbes de diffraction des rayons X de différents échantillons traités thermiquement à 410°C pendant les durées indiquées. Les cristaux qui ont pu être indexés sont également représentés.

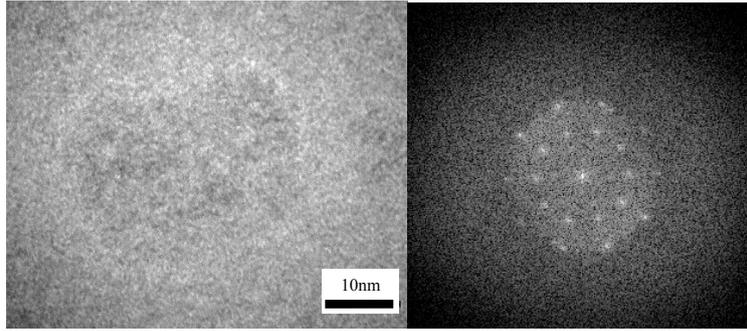


Fig. II.9 : Observation MET en haute résolution d'une phase quasicristalline ainsi que sa transformée de Fourier rapide (FFT) montrant la symétrie 5 caractéristique d'une phase icosaédrique.

3 Mesure de la fraction cristallisée

Dans l'optique d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques avec la cristallisation, il est important de caractériser l'évolution de la microstructure; l'idéal étant d'obtenir une fraction de cristaux présents dans le matériau. Nous verrons ici deux approches possibles pour quantifier la transformation. La première correspond à la méthode classiquement utilisée consistant à évaluer une fraction de transformation au travers de l'évolution de propriétés du matériau. Dans un deuxième temps nous aborderons deux nouvelles approches qui ont permis de calculer directement une fraction de cristaux.

3.1 Mesures indirectes

On a tout d'abord envisagé de caractériser la transformation à l'aide de mesures externes donnant l'évolution d'une propriété du matériau avec la cristallisation. Des mesures d'énergie de cristallisation en DSC, des mesures de densité ainsi que des mesures de résistivité ont été envisagées (ces dernières n'ayant pas donné de résultats fiables).

Les mesures par DSC ont été effectuées en isotherme à 410°C ou en scan en température. Au cours d'une mesure en isotherme, on peut mesurer l'énergie de cristallisation résiduelle en continu à l'aide de la courbe donnée figure II.3.a. Dans le cadre des mesures au scan en température, on effectue un traitement thermique isotherme puis on scanne en température les échantillons à une vitesse définie (10 °C/mn dans notre cas). Les courbes obtenues sont celles de la figure II.4 et permettent également une mesure de l'énergie de cristallisation résiduelle. Tous ces résultats ainsi que ceux obtenus via les mesures de densité sont donnés dans le tableau 7.

On peut alors calculer un taux de transformation en utilisant la formule suivante :

$$F_t(t) = \left(1 - \left| \frac{P(t) - P(0)}{P(0) - P(60)} \right| \right) * F_t(60) \quad (\text{II.1})$$

où $F_t(t)$ correspond à la fraction transformée à l'instant t et $P(t)$ est la valeur d'une propriété (énergie résiduelle ou densité) à l'instant t .

Il est souvent considéré que la transformation est complète après la disparition des pics de cristallisation soit $F_t(60) = 1$, ce qui permet d'avoir une quantification de la transformation en fonction du temps. Bien entendu, cette valeur ne peut pas être considérée comme une fraction volumique de cristaux (bien

Temps de maintien à 410°C	amorphe (0mn)	10mn	20mn	30mn	45mn	60mn
Énergie de cristallisation résiduelle en isotherme (J/g)	68	60	38	29	14	1
Énergie de cristallisation résiduelle en scan (J/g)	67	44	32	24	8	0
Densité	6.113	6.118	6.134	6.140	6.151	6.167

Tab. 7 : Valeurs mesurées de l'énergie résiduelle au cours de l'essai de cristallisation isotherme à 410°C ainsi que les valeurs des densités pour l'amorphe et pour les différents traitements thermiques envisagés. Nous rappelons également les énergies de cristallisation obtenues en montée en température à 10°C/mn sur les deux premiers pics de cristallisation.

que cela ne soit pas souvent différencié dans la littérature) pour plusieurs raisons : la fraction de cristaux n'est pas de 1 après 60mn de traitement et de plus ces valeurs sont fonction du type de cristaux qui se forment, de la composition de la matrice amorphe résiduelle, des phénomènes de percolation...

Des techniques de mesures directes de la fraction de cristaux ont donc été développées.

3.2 Mesures directes

Les mesures précédentes ne correspondent pas à une fraction volumique de cristaux. Cette mesure est nécessaire dans ce travail et il est donc nécessaire d'effectuer des mesures directes de la fraction volumique de cristaux. A notre connaissance, ce type de mesures n'a jamais été reporté dans la littérature et nous avons donc développé, avec l'aide du P. Donnadiou du LTPCM, deux approches complémentaires de mesures par diffraction des rayons X et par MET.

Mesure par DRX :

Nous démontrons dans l'annexe A que les mesures de diffraction X permettent de calculer une fraction volumique de cristaux. Nous devons supposer que les cristaux sont répartis de manière aléatoire dans la matrice amorphe, qu'ils sont de petite taille et que la densité du matériau ne varie pas avec la cristallisation. Ces hypothèses, raisonnables au vu de nos résultats précédents, nous ont permis de démontrer que la surface sous les courbes de diffraction se divisait en deux parties correspondants à l'état amorphe et à l'état cristallisé. L'utilisation de la forme du diagramme de diffraction amorphe nous permet de séparer ces contributions et on obtient directement les fractions volumiques de cristaux qui sont données tableau 8 (les erreurs indiquées correspondent à la méthode de mesure des aires). La fraction mesurée augmente progressivement avec le temps de maintien à 410°C pour atteindre une valeur finale de 45% après 60mn de traitement thermique.

Il serait intéressant d'estimer la précision atteinte par ces mesures de diffraction X. On ne sait pas, en particulier, dans quelle mesure on arrive à rendre compte des cristaux de petites tailles qui sont généralement difficiles à détecter par DRX. C'est dans cette optique que nous avons effectué les mesures directes par MET.

Temps de maintien à 410°C	10mn	20mn	30mn	45	60mn
Fraction cristallisée (DRX) %	7 ± 2.5	17 ± 2.5	27 ± 2.5	32 ± 2.5	45 ± 5
Fraction cristallisée (MET) %	4 ± 1	17 ± 3.5	26 ± 5	—	—

Tab. 8 : Valeurs moyennes de la fraction volumique de cristaux mesurée par diffraction des rayons X et par MET en fonction des traitements thermiques à 410°C

Mesure par MET :

A notre connaissance il n'existe qu'une seule publication dans laquelle une mesure directe de la fraction de cristaux a été envisagée [Wesseling *et al.*, 2003]. Cependant ces mesures étaient sujettes à de nombreuses erreurs qui n'ont pas permis aux auteurs de remonter à une fraction de cristaux. Les principales causes évoquées sont le manque de contraste existant dans les observations en champ clair qui ne permet pas d'observer la totalité des cristaux ainsi que les problèmes de superposition qui apparaissent dès le début de la cristallisation. Il a été en effet montré que, dans des conditions d'observation standards et similaires aux nôtres, la superposition de particules aboutissaient à une image en projection uniformément noire dès que la fraction volumique atteignait environ 5%. Nous avons rencontré le même type de problèmes lors de nos mesures en champs clairs et c'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'analyser les images en champs sombres, malgré la plus grande complexité d'analyse.

La fraction volumique en champ sombre a pu être déterminée par la mesure des cristaux sur les photos en champ sombre et grâce à la mesure du volume de matière analysé. Pour ce faire nous avons supposé que les cristaux étaient sphériques et nous avons mesuré l'épaisseur de lame par tache de contamination. Une méthode originale a ensuite été développée pour faire le lien entre ces mesures et la fraction réelle de cristaux présents dans le matériau. La méthode de mesure ainsi que les résultats intermédiaires sont détaillés dans l'annexe A. Pour remonter à la fraction de cristaux, il est nécessaire de connaître la nature des cristaux présents et nous ne pouvons donc la déterminer que pour des temps inférieurs à 30mn où la phase quasicristalline a pu être identifiée. La connaissance de la multiplicité de ces cristaux, leur taille moyenne ainsi que les dimensions du cliché de diffraction permettent de calculer la relation entre la fraction volumique en champ sombre et la fraction volumique réelle.

Les valeurs qui ont pu être déterminées sont rassemblées dans le tableau 8 et les erreurs correspondent à la dispersion des résultats. Les fractions de cristaux varient entre 4% pour le traitement de 10 mn jusqu'à 26% après 30mn de traitement.

On remarque la bonne corrélation existante entre les mesures par MET et les mesures par rayons X. Les mesures par MET confirment que la diffraction des rayons X est une bonne méthode pour mesurer la fraction de cristaux effective dans un amorphe partiellement cristallisé et ceci même pour des valeurs de fractions volumiques relativement faibles (typiquement inférieures à 10%).

Simulation numérique de la fraction maximale de cristaux :

La valeur de la fraction volumique maximale est plus faible que celle attendue intuitivement au vu des mesures de DSC et des observations MET et une simulation numérique a été effectuée pour en

valider la pertinence, grâce au concours de L. Salvo du GPM2. Les détails de la simulation sont donnés en annexe B. Le but est de calculer la fraction volumique maximale de cristaux qui peuvent apparaître dans le matériau si on se place dans des conditions proches de celles qu'on observe en MET à savoir : cristaux sphériques et répartition de taille correspondant à celle mesurée par MET. On trouve alors une fraction volumique maximale de cristaux $F_v^{max} = 50\%$!

Cette simulation permet de conforter la valeur, à priori faible, de la fraction volumique trouvée après 60mn de traitement. De plus, on constate qu'après la disparition des deux premiers pics de cristallisation on a atteint la valeur maximale du taux de cristaux que l'on peut atteindre en gardant la répartition de taille ainsi que la géométrie sphérique des cristallites. On peut donc supposer que, si la fraction volumique de cristaux continue à augmenter, la cristallisation du troisième et dernier pic aboutira certainement à un changement de la forme des cristaux.

4 Cristallisation à deux températures supplémentaires

En plus de la température de traitement de 410°C qui nous permet d'avoir un panel suffisant d'échantillons partiellement cristallisés, il est intéressant de regarder l'influence de la température de cristallisation et également d'avoir un cas "extrême" correspondant à un échantillon cristallisé au maximum. Nous avons donc envisagé deux autres traitements thermiques à des températures respectivement de 373°C et 550°C.

4.1 Cristallisation à 373°C

Ce traitement thermique a pour but d'observer l'effet de la température de cristallisation. Il a donc fallu trouver une relation entre un temps de traitement à 410°C et un temps de traitement à 373°C. On a finalement pu montrer qu'un traitement de 120 mn à 373°C était équivalent à un traitement de 20 mn à 410°C sur de nombreux points.

La courbe de scan en DSC après un tel temps de traitement est donnée dans la figure II.10.a. A cet instant on ne voit plus le premier pic de cristallisation et l'intensité du deuxième est diminuée. On donne dans le tableau 9 la température de transition vitreuse, la température du deuxième pic de cristallisation, les énergies de cristallisation résiduelles ainsi que les mesures de densité pour cet échantillon traité 120mn à 373°C ; on a rajouté pour comparaison les valeurs déjà citées pour l'échantillon traité 20mn à 410°C. Les valeurs des températures caractéristiques sont les mêmes à 2°C près et les énergies de cristallisation résiduelles des deux premiers pics ne diffèrent que d'1 J/g ce qui signifie que la fraction transformée est la même pour ces deux traitements. Cette conclusion est confirmée par les mesures de densité qui sont identiques à 0.001 près.

Ces deux traitements sont similaires au premier abord mais il est intéressant de regarder plus en détail la microstructure formée. Des pics de cristallisation sont décelés par diffraction X bien qu'ils soient beaucoup moins marqués que ceux observés précédemment pour l'échantillon traité 20mn à 410°C (voir figure II.10.b). On remarque en particulier que les deux pics principaux sont indécélables au premier abord car ils sont trop larges et se superposent (cela se voit en comparant la forme de la bosse principale amorphe avec celle du traitement à 373°C). La mesure de la fraction de cristaux à l'aide des courbes

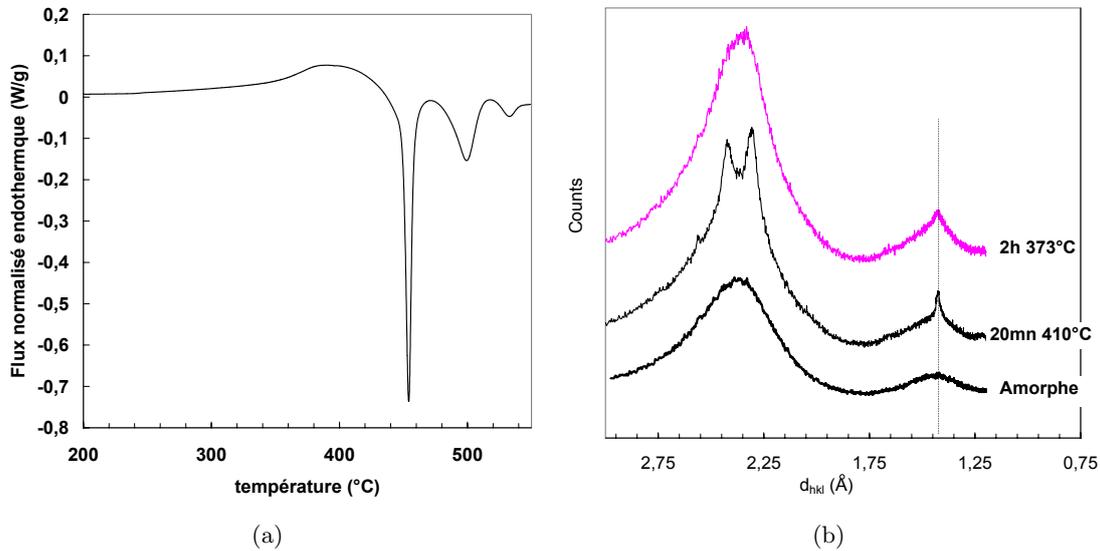


Fig. II.10 : (a) : Scan de DSC normalisé à une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et pour un temps de traitement thermique initial de 120mn à 373°C . (b) : Diagramme de diffraction X de l'échantillon traité 120mn à 373°C ; on a retracé les diagrammes correspondant à l'amorphe et au traitement de 20mn à 410°C .

	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Température pic 2 ($^{\circ}\text{C}$)	Énergie de cristallisation résiduelle pic 1 et 2 (J/g)	densité	fraction volumique de cristaux par RX (%)
traitement 120mn à 373°C	370	454	33	6.133	16 ± 4
traitement 20mn à 410°C	368	453	32	6.134	17 ± 2.5

Tab. 9 : Températures des pics de cristallisation et énergies de cristallisation résiduelles, issues des mesures de DSC à une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sur un échantillon traité 120mn à 373°C . On a également reporté les mesures de densité et de fraction volumique mesurée par DRX sur cet échantillon ainsi que les valeurs mesurées sur un échantillon traité 20mn à 410°C .

de diffraction X reste cependant possible et on mesure $F_v = 16\% \pm 4\%$. On trouve donc une valeur similaire à celle trouvée après un traitement de 20 mn à 410°C.

Les résultats issus de la diffraction X suggèrent que les cristaux formés sont les mêmes (bien qu'ils soient difficiles à indexer) mais qu'ils sont certainement plus petits dans le cas du traitement à 373°C. Nous avons donc effectué des mesures par MET à l'aide des images qui sont montrées figures II.11.a pour le champ clair et II.11.b pour le champ sombre. On peut noter que la taille des cristaux est effectivement plus petite étant donné qu'une taille moyenne de 7nm a été mesurée alors qu'elle était de 30nm environ dans le cas des traitements thermiques à 410°C.

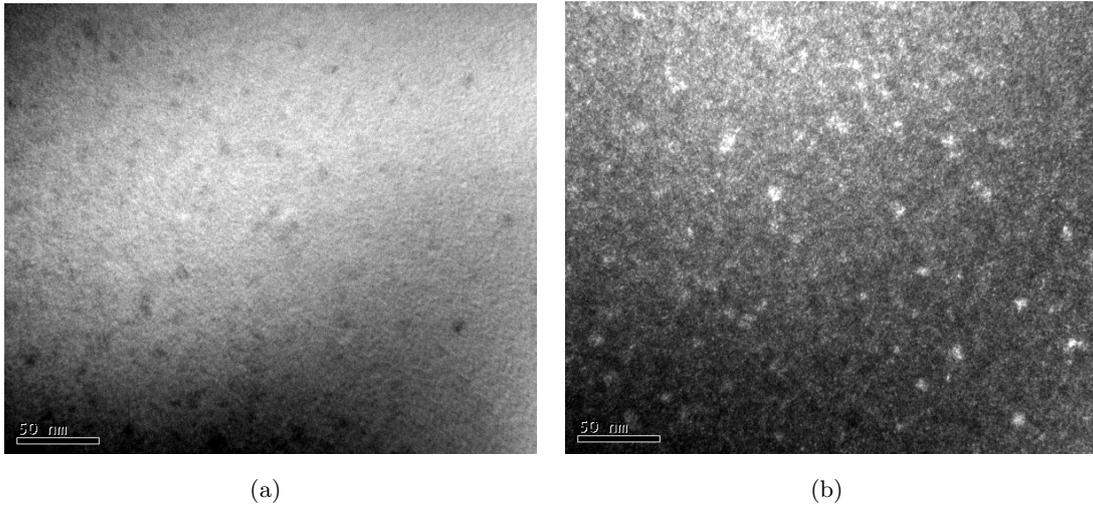


Fig. II.11 : Images MET en champ clair (a) et en champ sombre (b) d'un échantillon traité 120mn à 373°C.

Le traitement thermique de 120mn à 410°C est donc équivalent à celui de 20mn à 410°C à tous les niveaux excepté par le diamètre des cristaux qui est environ 4 fois plus faible!

4.2 Cristallisation à 550°C

Ce traitement de 10mn à 550°C correspond à un traitement de cristallisation maximale (disparition des trois pics de cristallisation). Il nous permettra d'obtenir un point extrême correspondant à un échantillon cristallisé au maximum. Cette cristallisation est complexe comme le montre le spectre de diffraction X de la figure II.12 où l'on remarque une grande quantité de pics de cristallisation (le spectre correspondant au traitement de 60 mn à 410°C est également rappelé). On constate que tous les pics présents après 60mn à 410°C sont toujours visibles après un traitement de 10mn à 550°C bien que leurs intensités aient changé. Les cristaux indexés précédemment sont donc toujours présents après cette cristallisation et on remarque en plus l'apparition de nouvelles phases. Il a été possible d'indexer deux nouvelles phases à savoir $BeNi$ et Ti_2Ni (le $BeNi$ a déjà été cité par [Gao *et al.*, 2003b] à la fin de la cristallisation alors que le Ti_2Ni a été suggéré par [Tang *et al.*, 2003]). Cependant, malgré toutes ces indexations, il reste de nombreux pics inconnus.

On s'est également assuré que la cristallisation résultante était très avancée à l'aide d'image MET.

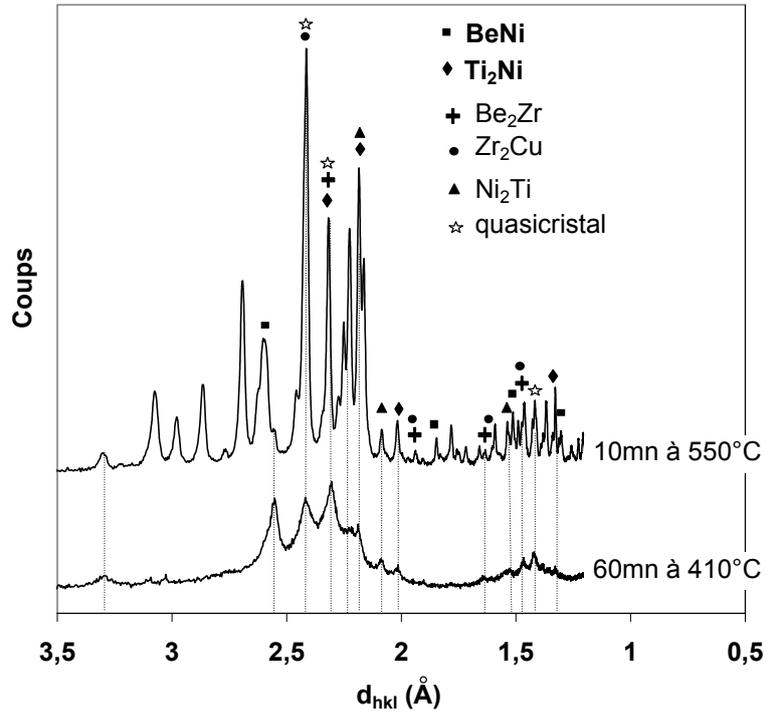


Fig. II.12 : Courbes de diffraction des rayons X du traitement thermique de 10mn à 550°C ainsi que celui traité 60mn à 410°C. Les cristaux qui ont pu être indexés sont représentés.

Les images en champ clair et en champ sombre de la figure II.13 montrent que la fraction de cristaux est très importante avec une taille de cristaux moyenne de 50nm. Le zoom de la figure II.14.a montre un cristal typique entouré de ses voisins. L'image en Haute résolution II.14.b montre, quant à elle, un joint de grains de la structure ; ce joint est bien défini et montre qu'il ne reste à priori plus d'amorphe résiduel entre les cristallites présents. Il est difficile d'affirmer que la cristallisation est vraiment totale mais elle est à l'évidence très avancée et nous supposons donc que la fraction volumique de cristaux est proche de 100%.

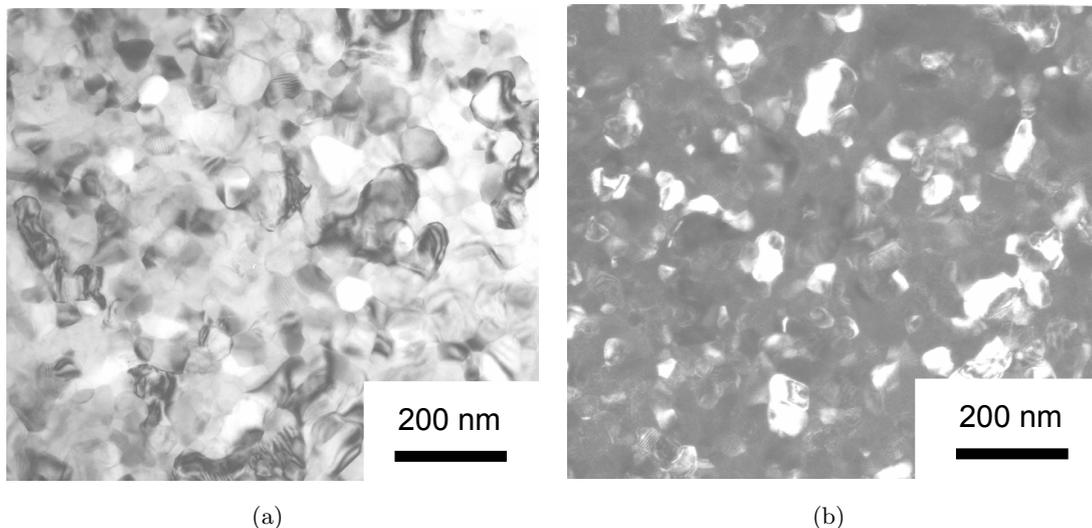


Fig. II.13 : Images MET en champ clair (a) et en champ sombre (b) d'un échantillon traité 10mn à 550°C.

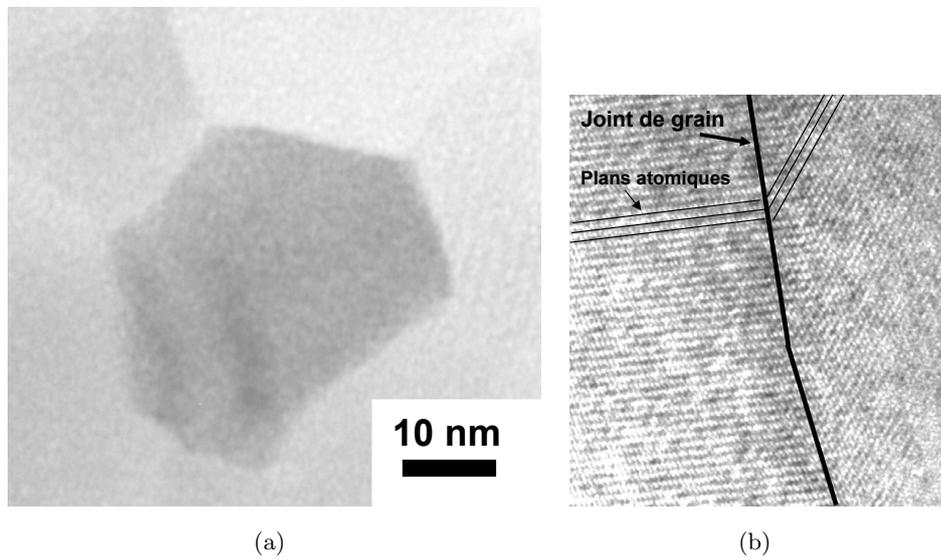
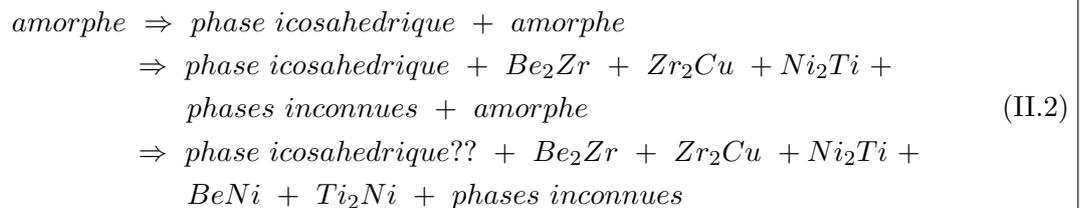


Fig. II.14 : (a) : Image en champ clair montrant la présence de joints de grains. (b) : Image en haute résolution montrant un joint de grains sans présence d'amorphe à l'interface.

5 Bilan

Ce chapitre nous a permis d'aborder la cristallisation du Vitreloy 1. Nous avons défini des traitements thermiques puis nous avons caractérisé les microstructures formées. Une méthode originale de calcul de la fraction de cristaux a été développée et validée.

- La cristallisation du Vit1 s'effectue en trois étapes successives à des températures de l'ordre de 400°C. Il est difficile de découpler les deux premiers pics de cristallisation, alors que le troisième peut être considéré comme séparé des précédents. Nous avons donc sélectionné trois températures de traitements thermiques. Un traitement thermique à 410°C qui permet d'affecter successivement les deux premiers pics de cristallisation sans trop modifier le dernier. Un traitement thermique de 120mn à 373°C qui est équivalent à celui de 20mn à 410°C a également été sélectionné pour regarder l'influence de la température de cristallisation. Finalement une cristallisation maximale a été réalisée par un traitement de 10mn à 550°C.
- Dans notre cas, la température de traitement ne semble pas affecter la nature des phases qui se forment et la séquence de cristallisation est la suivante pour les trois pics de cristallisation successifs :



Par contre la température de cristallisation affecte fortement la taille des phases formées. La taille moyenne des cristallites est de 7nm pour le traitement à 373°C, de l'ordre de 30nm pour les traitements à 410°C et de 50nm pour le traitement à 550°C. Dans le cas de la cristallisation à 410°C, la taille des cristaux varie peu avec le temps de traitement ; c'est plutôt leur nombre qui augmente.

- On a abordé la mesure de l'évolution de la microstructure à la température de 410°C par des mesures indirectes (DSC et densimétrie) et par des méthodes originales de mesures directes par diffraction X et par MET en champ sombre. Il a été montré que les mesures indirectes permettent d'avoir une idée de l'évolution de la transformation mais ne peuvent pas caractériser une fraction de cristaux.

Nous avons également proposé une nouvelle procédure pour mesurer directement la fraction de cristaux à l'aide de mesures de diffraction X et de caractérisations par MET en champ sombre. Nous utiliserons dans la suite les fractions volumiques mesurées par diffraction X pour caractériser la transformation ; les valeurs retenues sont regroupées dans le tableau 10 au verso.

Température de traitement	410°C					373°C	550°C
Temps de maintien (mn)	10	20	30	45	60	120	10
Fraction cristallisée %	7 ± 2.5	17 ± 2.5	27 ± 2.5	32 ± 2.5	45 ± 5	16 ± 4	≈ 100
Taille moyenne des cristaux (nm)	29	30	35	35	35	7	50

Tab. 10 : *Valeurs moyennes de la fraction volumique de cristaux mesurée en diffraction X et de la taille moyenne des cristaux en fonction des traitements thermiques effectués*

Troisième partie

Propriétés mécaniques à froid

Nous étudierons dans ce chapitre les propriétés mécaniques d'usage du vitreloy 1 amorphe et partiellement cristallisé :

- Nous aborderons tout d'abord les propriétés mécaniques de l'amorphe. Des essais de compression, des mesures de module d'Young ainsi que des essais de nanoindentation seront analysés.
- L'influence de la cristallisation sera analysée dans un deuxième temps sur les mêmes types d'essais.
- Finalement, au travers des essais de nanoindentation, les mécanismes de déformation plastiques seront abordés à l'aide d'une analyse inverse par éléments finis.

1 Propriétés mécaniques de l'amorphe

Nous diviserons cette partie en deux pour aborder successivement les propriétés macroscopiques globales puis les phénomènes confinés de plasticité.

1.1 Propriétés macroscopiques

Des essais de compression à froid ont été réalisés sur des échantillons amorphes et on observe un comportement macroscopiquement fragile étant donné que la rupture survient immédiatement "après" la zone de déformation élastique (la courbe de compression est linéaire jusqu'au moment de la rupture). Cette rupture se manifeste par la localisation de la déformation dans une bande de cisaillement. Un angle de rupture ⁴ moyen de 41° a été mesuré sur les éprouvettes testées ; il correspond à un coefficient $\alpha \simeq 0.15$ dans le cadre d'un critère de plasticité de type Mohr-Coulomb (voir chapitre I partie 4.1). Cet angle est du même ordre de grandeur que ceux classiquement trouvés dans le cas des verres métalliques où des valeurs de 43° sont données [Zhang *et al.*, 2003].

Dans le cas de l'amorphe, ce comportement fragile ne correspond pas à ce que l'on observe microscopiquement où des signes de plasticité localisée sont décelés, comme l'atteste la morphologie du faciès de rupture où de nombreuses "veines" sont visibles (figure III.1.a). On a vérifié que la rupture s'effectue bien en mode II (cisaillement) grâce à l'observation de l'orientation des veines sur les deux faciès de rupture en regard. Ces veines se propagent en directions opposées, ce qui est caractéristique d'une rupture en mode II. On peut également noter que les observations au MEB FEG à l'intérieur des veines n'ont rien montré, et en particulier pas de motifs à une échelle plus fine.

Nous ne reprendrons pas ici la discussion du chapitre I sur la fusion au niveau des bandes de cisaillement mais nos observations suggérant la présence de gouttelettes au niveau du faciès de rupture semblent attester l'hypothèse d'une grande élévation de température au moment de la rupture (figure III.1.b).

La valeur moyenne de la limite à rupture des échantillons amorphes a été mesurée égale à $1830 \text{ MPa} \pm 20 \text{ MPa}$ (on peut remarquer la faible dispersion des résultats). Cette limite est en accord avec les valeurs classiquement données pour le vitreloy 1 amorphe bien que légèrement inférieures : Lowaphandu *et al.* trouvent 1910 MPa , Subhash *et al.* donnent 1900 MPa et Lu *et al.* trouvent 1860 MPa [Lowaphandu *et al.*, 1999; Subhash *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2003]. Des essais de microdureté Vickers ont également été effectués et une valeur de $600 \pm 5 \text{ HV}$ correspondant à 6.3 GPa a été mesurée. L'essai de microdureté est intéressant car il permet de remonter à une valeur de la limite élastique en évitant la localisation

⁴On rappelle que cet angle est mesuré entre l'axe de compression et la surface de rupture

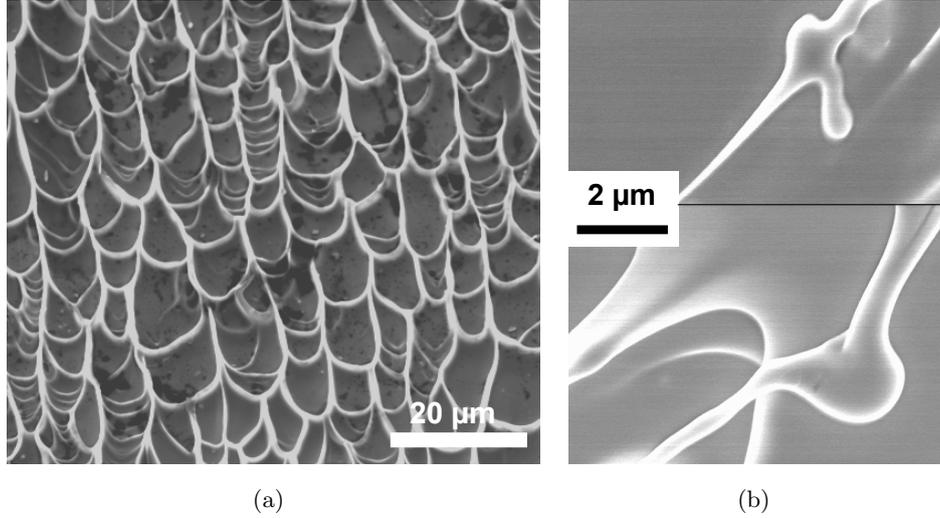


Fig. III.1 : (a) : Images MEB du faciès de rupture montrant les veines. (b) : Images prises au MEB FEG montrant des signes de fusion localisée au travers de la présence de "gouttes" de verre solidifiées.

de la déformation observée en compression (même si il faut rester prudent vis à vis des résultats). On peut utiliser la loi proposée par Tabor qui permet de lier la dureté en GPa à la limite élastique :

$$\sigma_y = \frac{\text{durete}(GPa)}{3} = 2.1GPa \quad (\text{III.1})$$

Cette valeur est légèrement supérieure à celle trouvée grâce aux essais de compression mais donne une approximation de la limite élastique qui se trouve être assez proche de la limite à rupture en compression.

Finalement, les mesures de compression permettent d'obtenir une valeur moyenne de module d'Young $E_{amorphe}^{compression} = 98GPa$. Cette méthode n'est pas la plus appropriée pour mesurer le module mais elle donne un résultat en accord avec la littérature [Lu *et al.*, 2003; Vaidyanathan *et al.*, 2001]. Nous avons de plus conforté cette valeur par des mesures grindosonic (mode propre de résonance par flexion trois points) qui nous donnent $E_{amorphe}^{grindo} = 97GPa$.

Ces différentes mesures, bien que importantes, donnent peu d'information sur la plasticité de ces matériaux et il est intéressant d'effectuer des essais confinés pour éviter la rupture catastrophique observée macroscopiquement.

1.2 Confinement de la plasticité

1.2.1 Mesures directes

Des essais d'indentation instrumentée (nanoindentation) ont été effectués en collaboration avec L. Charleux (doctorant au LTPCM et GPM2) et deux niveaux d'analyse ont été utilisés. Nous allons, dans un premier temps, analyser les résultats alors que, dans la partie 3, un modèle de déformation sera envisagé.

Une courbe de charge / décharge obtenue à l'aide d'un indenteur Berkovich est donnée figure III.2.a.

Ces courbes sont très reproductibles et on peut extraire différents paramètres caractérisant la charge et la décharge.

La charge peut être modélisée par une fonction parabolique de la forme suivante (voir également figure III.2.a) :

$$P = C h^2 \quad (\text{III.2})$$

où P est la charge appliquée, h la profondeur d'enfoncement et C un paramètre matériau appelé préfacteur de charge. C caractérise la résistance à l'enfoncement du matériau ; il définit donc la charge de l'indenteur. Le fait de pouvoir modéliser la charge par une parabole (au dessus d'une certaine profondeur) signifie qu'il n'y a pas d'effet de taille dans le matériau indenté, ce qui est rassurant au vu de la grande homogénéité de l'amorphe. La décharge peut, quant à elle, être caractérisée en mesurant le rapport du travail irréversible sur le travail total : $R_W = W_{irr} / W_{tot}$ (voir annexe F pour plus de détails). Dans cette expression, le travail total correspond au travail de l'indenteur au cours de la charge alors que le travail irréversible correspond au travail dissipé pendant le cycle d'indentation. Le rapport entre cette énergie dissipée et cette énergie fournie par l'indenteur est caractéristique de la plasticité du matériau. On trouve, pour le vit1, une valeur $R_W = 67\%$ qui peut être comparée aux valeurs mesurées dans le cas d'alliages métalliques (matériaux ductiles) où de verres de silice (matériaux fragiles). Les alliages d'aluminium donnent typiquement des valeurs de $R_W = 98\%$ alors que le verre de silice donne

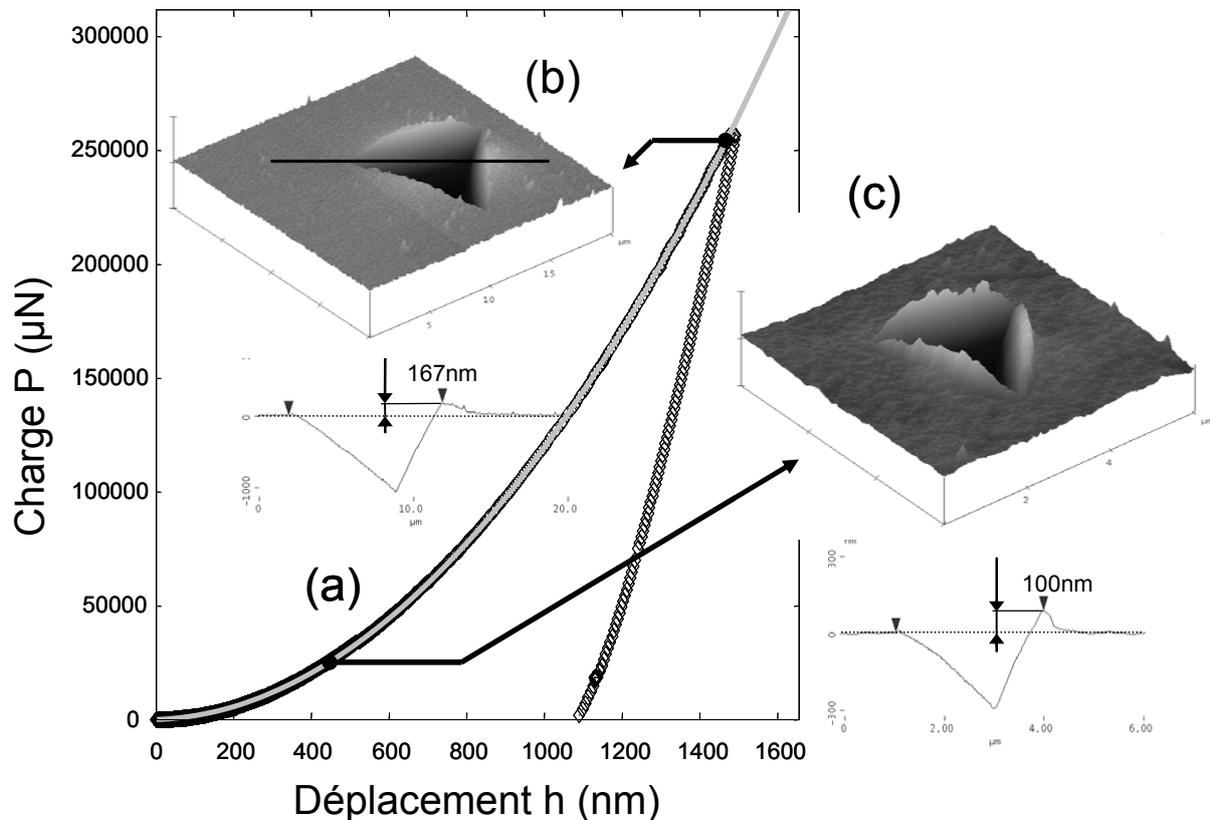


Fig. III.2 : Courbe de nanoindentation avec indenteur Berkovich sur un échantillon amorphe ainsi que le fit parabolique de la charge (a). Empreintes résiduelles mesurées par AFM ainsi que les sections associées pour des charges de 250mN (b) et 20mN (c)

typiquement des valeurs $R_W = 37\%$. Le Vitreloy1 a donc des valeurs intermédiaires entre ces deux types de matériaux, ce qui est compréhensible étant donné qu'il montre un comportement globalement fragile mais présentant des signes de plasticité localisés dans les bandes de cisaillement.

1.2.2 Mesure du module d'Young

Les courbes de nanoindentation permettent également de remonter à la valeur du module d'Young au travers de l'équation de Sneddon [Sneddon, 1965] :

$$E_{eq} = \frac{S_d}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (\text{III.3})$$

où $E_{eq} = \frac{E}{1-\nu^2}$ est le module réduit (ν est le coefficient de Poisson), S_d est la raideur de décharge à un instant donné (elle est mesurée en continu lors de la mise en charge de l'échantillon au travers de petites oscillations superposées à l'enfoncement de l'indenteur) et A_c est l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau à ce même moment.

Dans cette équation il suffit donc de déterminer l'aire de contact pour obtenir, via la connaissance de $\nu = 0.36$ [Lu *et al.*, 2003; Lewandowski *et al.*, 2005], le module d'Young. Mais, cette aire dépend du comportement du matériau au cours de l'indentation et elle n'est pas directement déductible de la profondeur d'enfoncement de l'indenteur. La figure III.3 montre les deux types de comportements des matériaux sous charges influant sur l'aire de contact (enfoncement ou bourrelet). En général, les auteurs se contentent d'utiliser l'équation d'Oliver et Pharr [Oliver and Pharr, 2004] qui donne l'évolution de la hauteur de contact h_c (et donc l'aire de contact) en fonction de l'enfoncement de l'indenteur h :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S_d} \quad (\text{III.4})$$

où ε est une constante égale à 0.72 [Oliver and Pharr, 2004]. Cette équation dérive d'un comportement purement élastique et convient donc uniquement dans les cas où le matériau présente de l'enfoncement (on a alors typiquement $h_c < h$). Cette méthode n'est donc pas adaptée au cas des VMM où un bourrelet est généralement observé, comme l'atteste la figure III.2.b ainsi que différentes études [Vaidyanathan *et al.*, 2001; Moser *et al.*, 2005; Ramamurty *et al.*, 2005]. On peut noter que, bien que ce bourrelet ait été mesuré après la décharge, il reste trop important pour être uniquement dû à des effets de retour élastique au moment du retrait de l'indenteur. La sous estimation de l'aire de contact mesurée par l'équation III.4 aboutit alors à une surestimation du module d'Young ; on trouve en effet une valeur de $E_{amorphe}^{nanoOP} = 107GPa$.

Pour obtenir une valeur de module correcte, il est donc nécessaire de mesurer directement l'aire de contact résiduelle. Une image AFM permet d'avoir très précisément la forme de l'indent après essai et donc la zone où l'indenteur était en contact (toutes les aspérités du matériau sont écrasées). L'aire de contact ainsi mesurée est égale à l'aire de contact au moment où la charge était maximale car, au moment du retrait de l'indenteur, les déplacements de matière se font quasiment uniquement suivant l'axe z de la figure III.3. Ce type de mesure est la plus fiable pour remonter à un module d'Young bien qu'elle soit assez peu utilisée du fait de sa complexité. On obtient alors une valeur du module d'Young beaucoup plus proche de celle attendue : $E_{amorphe}^{nano} = 96GPa$. Cette valeur confirme l'intérêt d'utiliser

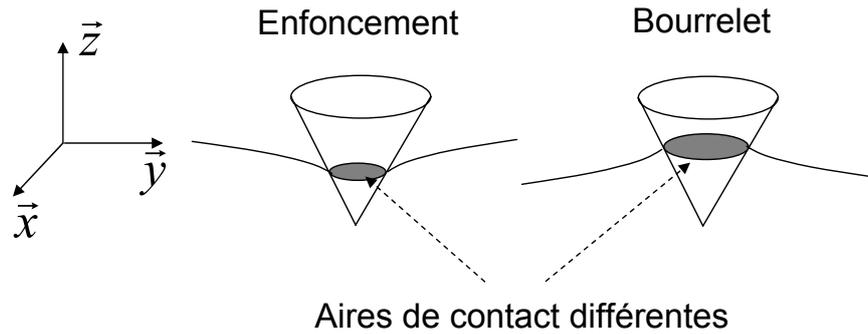


Fig. III.3 : Schéma représentant les deux types de comportements de matériaux sous charge (enfoncement ou bourrelet). Pour un enfoncement donné de l'indenteur, les aires de contact mesurées sont différentes.

l'imagerie AFM pour obtenir des valeurs du module d'Young fiables et indépendantes du comportement du matériau.

1.2.3 De la mise en doute de l'autosimilarité

Le fait de pouvoir fitter la courbe de charge par une loi parabolique signifie qu'il n'y a pas d'effets de taille dans le matériau et que, par conséquent, la géométrie de l'empreinte est proportionnelle à la profondeur de pénétration. Cependant, les topographies post-mortem des indents montrées figure III.2.b après une charge de 250mN et figure III.2.c après une charge de 20mN ont des morphologies différentes⁵. L'empreinte observée à forte charge est cohérente avec celles données dans la littérature [Vaidyanathan *et al.*, 2001; Patnaik *et al.*, 2004] avec quelques bandes de cisaillement débouchantes et sans fissures visibles. Le bourrelet est important et étendu, avec une hauteur correspondant à 10% de l'enfoncement maximum comme le montre la coupe de l'image AFM III.2.b (ce ratio est similaire à celui issu des essais effectués à des profondeurs importantes de 9 μm par Vaidyanathan *et al.*). Inversement, le bourrelet observé pour une plus faible charge dans la figure III.2.c est plus fin avec une hauteur égale à 20% de l'enfoncement maximum. Dans ce cas, tous les signes de plasticité semblent regroupés autour de la zone de contact. Cette différence constitue un effet de taille étant donné que la variation de l'enfoncement induit des formes d'empreintes différentes et il est surprenant qu'elle n'aboutisse pas à une signature sur la courbe de charge.

Patnaik *et al.* [Patnaik *et al.*, 2004] ont montré que les bandes de cisaillement débouchaient à la surface de l'échantillon avec une hauteur variant peu (environ 30 à 100nm). Schuh *et al.* [Schuh and Nieh, 2002; Schuh *et al.*, 2003] ont montré que l'ensemble de la plasticité se manifestait sous la forme de "pop in" (associés aux bandes de cisaillement) visibles sur la courbe de charge. A faible charge, la déformation à accommoder est assez faible et ne nécessitera que l'activation de quelques bandes de cisaillement. Ces bandes se développeront préférentiellement près de l'indenteur (zones les plus sollicitées) et déboucheront en partie en surface pour donner des marches de hauteur caractéristique de 100nm ; d'où la forme de notre empreinte à faible charge. A plus grande charge, les bandes de cisaillement seront plus nombreuses mais toujours avec la même taille caractéristique. La zone d'activation de ces bandes s'éloignera avec pour conséquence un étalement du bourrelet. Cette piste d'interprétation

⁵Les échelles ont été adaptées pour une meilleure comparaison.

permettrait de comprendre les évolutions de forme de l'indent tout en gardant le caractère autosimilaire de l'indentation. Les différences observées seraient dues au caractère discret de la plasticité qui permet d'expliquer l'évolution de la forme du bourrelet.

En conséquence, bien que la densité de bandes de cisaillement augmente avec la charge, on n'observe pas d'effet d'échelle dans le matériau. Cela signifie en particulier que les interactions entre ces bandes de cisaillement n'induisent pas de durcissement du matériau.

2 Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques

Maintenant que les propriétés de l'amorphe ont été regroupées et, le cas échéant, comparées aux valeurs disponibles dans la littérature, nous allons considérer l'influence de la cristallisation sur ces propriétés. Cette partie sera organisée comme la précédente et nous aborderons tout d'abord les propriétés macroscopiques avant de se pencher sur le confinement de la déformation par essais de nanoindentation.

2.1 Propriétés macroscopiques

2.1.1 Résultats

Nous avons quantifié l'effet de la cristallisation sur la dureté, la limite à rupture et le module d'Young à température ambiante. La figure III.4.a montre l'évolution de la dureté Vickers en fonction de la fraction volumique de cristaux. On a également indiqué les effets des traitements thermiques de 120mn à 373°C (correspondant à 16 % de cristaux) et le traitement de cristallisation maximal à 550°C (100 % de cristaux). Au cours de la transformation, la dureté Vickers passe continûment de 6.3 GPa pour l'amorphe à 7.3 GPa pour 45% de cristaux. Une valeur d'environ 7.9 GPa est même obtenue après cristallisation maximale. Étant donné la relation de proportionnalité entre la limite élastique et la dureté, on s'attend à trouver une augmentation de la limite à rupture des échantillons avec la cristallisation.

Les essais de compression présentent un comportement macroscopique fragile quel que soit le traitement thermique envisagé. L'évolution de la limite à rupture issue d'essais de compression sur des échantillons amorphes et partiellement cristallisés est donnée figure III.4.b. La contrainte à rupture vaut 1830 MPa dans le cas de l'échantillon amorphe; elle augmente faiblement (compte tenu des erreurs de mesures) jusqu'à une valeur proche de 2000 MPa après 30 % de cristallisation puis chute dramatiquement jusqu'à une valeur de 870 MPa pour 45 % de cristaux. L'échantillon cristallisé au maximum donne également une valeur faible de 900 MPa environ.

L'évolution du module d'Young avec la cristallisation a également été analysé comme le montre la figure III.5. Cette courbe donne les valeurs des modules d'Young issues des essais de compression et de grindosonic, en fonction de la fraction cristallisée. Les éprouvettes traitées à 410°C ainsi que celles traitées à 373°C et 550°C sont représentées. On remarque tout d'abord que l'évolution du module est assez limitée (25% de variation entre les deux extrêmes) au vu des modifications drastiques de la microstructure. Le module mesuré par grindosonic a tendance à augmenter globalement avec la fraction transformée jusqu'à atteindre la valeur de 111 GPa pour 32% de cristallisation. Il chute finalement à une valeur inférieure à celle de l'amorphe pour 45% de cristallisation. L'échantillon cristallisé au maximum nous donne la valeur maximale de module d'Young : 125GPa.

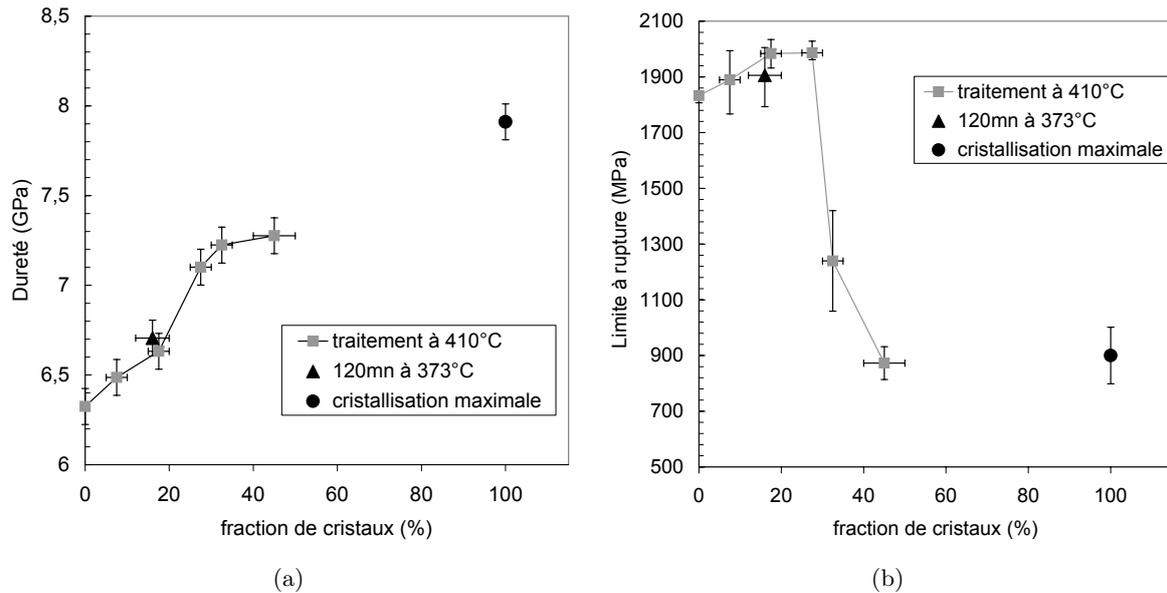


Fig. III.4 : (a) : Evolution de la dureté Vickers en fonction de la fraction de cristaux. (b) : Evolution de la limite à rupture en fonction de la fraction de cristaux. On a représenté sur le même graphique les différents traitements à 410°C, le traitement à 373°C et le traitement de cristallisation maximale à 550°C.

Ces variations de modules, bien que difficiles à interpréter, sont confirmées par l'évolution mesurée au travers des essais de compression qui donnent à nouveau des valeurs relativement pertinentes.

2.1.2 Discussion

Les essais de compression montrent deux phases dans l'évolution de la limite à rupture des échantillons. Elle augmente au début de la cristallisation puis chute brutalement au delà d'une fraction de cristaux critique. Cette évolution a déjà été observée dans différents verres métalliques partiellement cristallisés (voir chapitre I partie 4.1).

Au début de la cristallisation, les cristaux sont dispersés dans la matrice amorphe et le mécanisme de rupture macroscopique est toujours lié à la propagation de bandes de cisaillement ; cela est confirmé par les faciès MEB qui présentent toujours les veines caractéristiques de la plasticité localisée. Au début de la cristallisation, on observe donc une augmentation de la contrainte pour laquelle la formation d'une unique bande de cisaillement aboutit à la rupture de l'échantillon. Il semble donc que ce soit la nucléation des bandes de cisaillement qui soit gênée par la présence des cristaux et non leur propagation (i.e. la première bande de cisaillement qui se propage aboutit rapidement à la rupture de l'échantillon). Cette conclusion rejoint celle de certains auteurs s'accordant à dire que les cristaux de taille nanométrique ne gênent pas fortement la propagation des bandes de cisaillement étant donné qu'ils sont eux mêmes englobés dans la bande [Basu *et al.*, 2003].

Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de cristaux, la quantité de veines visibles sur le faciès de rupture diminue et on observe de plus en plus de zones montrant une rupture par clivage. Finalement, pour des fractions de cristaux supérieures à 30%, la limite à rupture s'effondre et l'échantillon

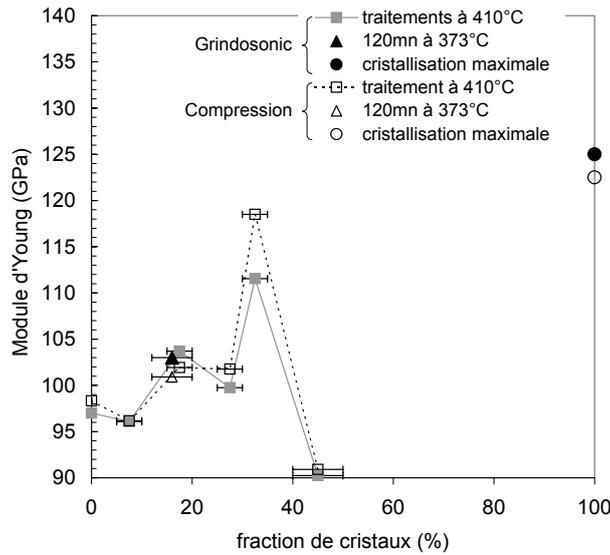


Fig. III.5 : Evolution du module d'Young en fonction de la fraction de cristaux. Les valeurs extraites d'essais de compression ainsi que les valeurs obtenues par grindosonic (mesure de mode propre de flexion 3 points de poutres) sont représentées.

montre un comportement fortement fragile (l'échantillon explose en de nombreux morceaux de taille sub-millimétrique). Pour expliquer ce phénomène, on peut avancer une explication qui prend en compte la différence de coefficient de dilatation thermique entre les nanocristaux et la matrice environnante. Au cours du refroidissement, cette différence va générer des contraintes internes à la fois dans les nanocristaux et dans la matrice amorphe résiduelle. Le fait que les nanocristaux gênent la germination des bandes de cisaillement peut rendre difficile l'accommodation de ces contraintes. Le nombre croissant de cristaux généralise de plus en plus ces contraintes internes et gêne de plus en plus l'accommodation de ces contraintes dans la matrice amorphe, ce qui peut générer, pour des fractions de cristaux importantes, du microendommagement. C'est, à notre avis, une raison pour laquelle on observe une telle fragilisation du matériau à partir d'une fraction volumique limite de l'ordre de 30%. Il serait également intéressant d'analyser cette fragilisation en terme d'évolution de la valeur du coefficient de Poisson comme proposé par Lewandowski et al. [Lewandowski *et al.*, 2005]. En effet, il semble qu'une diminution du coefficient de Poisson dans l'intervalle 0,3-0,4 provoque une diminution d'un facteur supérieur à 1000 de la valeur de l'énergie de fracture. Une faible diminution de ce coefficient avec la cristallisation peut donc avoir une influence primordiale sur le résultat des essais macroscopiques (sans pour autant expliquer la cause de la fragilisation).

L'évolution du module d'Young peut également être interprétée de manière similaire. L'augmentation globale de 30% entre les échantillons amorphe et partiellement cristallisés a classiquement été reporté dans plusieurs VMM [Fan *et al.*, 1999; Inoue, 2000a; Wang *et al.*, 2000b; He *et al.*, 1999] et peut être comprise via l'augmentation de la densité due à la cristallisation. La diminution brutale observée pour les traitements longs peut être également interprétée via des mécanismes d'endommagements qui génèrent une perte de rigidité. Ce type de chute du module a déjà été observé par Xing et al. [Xing *et al.*, 1998].

On remarque de plus que la taille des cristaux ne semble pas avoir d'influence ni sur la limite à rupture, ni sur la dureté, ni sur le module d'Young, étant donné que les traitements équivalents à 373°C et à 410°C aboutissent aux mêmes valeurs bien que les tailles de cristaux soient respectivement de 7nm et 30nm. Ce point n'a jamais été abordé mais les fractions de cristaux correspondantes sont malheureusement relativement faibles et il faudrait réussir à produire des fractions volumiques plus importantes pour pouvoir conclure.

Le traitement de cristallisation maximale doit être considéré séparément au vu de sa microstructure complètement différente. La limite à rupture reste relativement faible (environ 900MPa) et la rupture est fragile macroscopiquement et microscopiquement (nombreux morceaux). Ce type de résultat peut être mis sur le compte de la grande variété de cristaux co-existants qui favorise une rupture intergranulaire et génère également des contraintes internes au cours du refroidissement.

2.2 Confinement de la plasticité

Cette augmentation du caractère fragile rend encore plus attractif les essais d'indentation instrumentée. De nouvelles mesures de nanoindentation ont été effectuées à l'aide d'un indenteur conique en saphir dans le but de comparer les résultats obtenus aux simulations par éléments finis qui seront présentées dans la partie 3. Il est important de remarquer que le type d'indenteur utilisé n'a pas d'influence sur les valeurs mesurées, via l'AFM, du module d'Young. On retrouve en effet une valeur équivalente de 96GPa dans le cas de l'amorphe. Étant donné que la taille des cristaux n'a pas d'influence notable sur les propriétés macroscopiques, nous avons décidé de ne mesurer que l'influence de la cristallisation à 410°C ainsi que l'échantillon cristallisé au maximum.

Les courbes brutes d'indentation sont données figure III.6. Plusieurs essais ont été effectués montrant une excellente reproductibilité. On remarque l'augmentation attendue de la dureté étant donné que la charge nécessaire pour arriver à une profondeur donnée augmente avec la cristallisation. Quel que soit l'échantillon utilisé, on peut approximer les courbes de charge par une parabole, ce qui montre que, quelle que soit sa fraction de cristaux, le matériau ne présente pas d'effet d'échelle. Ce résultat n'est pas très surprenant ; la taille des cristaux étant très inférieure à la dimension de l'indent au delà d'une certaine profondeur, on peut supposer que les caractéristiques mécaniques de la zone indentée sont indépendantes de la profondeur de l'indent.

Dans le but d'avoir des valeurs fiables du module d'Young, on continue à les mesurer via les images AFM. On supposera un coefficient de Poisson constant avec la cristallisation bien qu'il y ait des variations légères de ce coefficient avec la cristallisation soient possibles (voir notamment [Lewandowski *et al.*, 2005]) mais elle n'engendre que des erreurs faibles sur les résultats. En reprenant les résultats donnés par Lewandowski *et al.* on peut estimer des erreurs sur la mesure du module d'Young inférieures à 4%. La valeur du coefficient de Poisson n'a donc, dans le cadre des essais confinés, qu'une influence faible (contrairement à son influence sur l'énergie de fracture). Les modules résultant sont donnés dans le tableau 11. Dans ce cas, le module augmente progressivement avec la cristallisation pour atteindre une valeur de 118GPa dans le cas de l'échantillon cristallisé au maximum (valeur comparable à celle trouvée en grindosonic : 125GPa). On observe, comme pour les valeurs mesurées par grindosonic, une

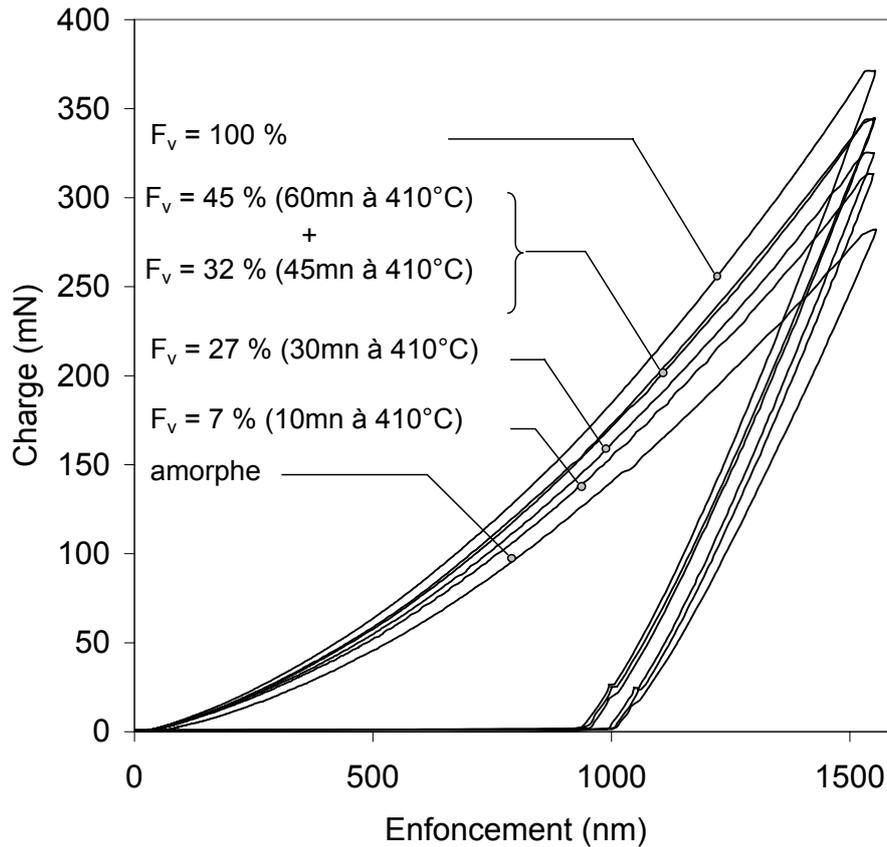


Fig. III.6 : Courbes de nanoindentation avec indenteur conique sur les différents états amorphe, partiellement cristallisés et totalement cristallisé. Les charges et décharges sont données.

augmentation assez faible au début de la cristallisation mais, contrairement à ce qui a été observé précédemment, cette augmentation est continue tout au long de l'évolution structurale sans qu'il y ait le décrochement comme précédemment observé pour 45% de cristaux. Cette évolution est plus en accord avec ce que l'on s'attend à mesurer et on confirme que la chute observée en grindosonic serait due à un phénomène d'endommagement au cours de la cristallisation. En effet, contrairement aux essais de compression et de grindosonic, la nanoindentation maintient le matériau sous une pression hydrostatique importante (de l'ordre de 5GPa) qui peut masquer des éventuels défauts ou fissures présents dans le matériau.

La mesure des aires résiduelles nous donne également accès à la dureté et les résultats sont donnés dans le tableau 11. On trouve des valeurs différentes de celles mesurées précédemment dans le cas de la dureté Vickers (une augmentation d'environ 15% est constatée pour l'amorphe), ce qui n'est pas surprenant étant donné que la forme de l'indenteur, la charge appliquée ainsi que la méthode de mesure sont différentes. Exceptée cette différence intrinsèque due aux méthodes de mesure, on constate le même type d'évolution que précédemment, à savoir une augmentation continue avec le taux de cristaux. De plus, l'augmentation de dureté entre l'état amorphe et l'état cristallisé au maximum est similaire : elle est de 27% alors qu'elle était de 25% dans le cas de la dureté Vickers.

Les rapports des travaux R_W ont également été déduits de ces courbes d'indentation pour les

différents taux de cristaux. Cependant, les échantillons sont suffisamment durs pour provoquer un travail non négligeable de l'indenteur en saphir. En conséquence, la déformation de l'indenteur et le travail induit ont été pris en compte analytiquement avant de calculer le rapport des travaux. La méthode de correction exacte est décrite dans la thèse de L. Charleux [Charleux, 2006]. On remarque que l'évolution de R_w donné dans le tableau 11 est faible au vu des changements drastiques de microstructure observés.

2.3 Bilan des mesures

Le tableau 11 récapitule les principaux résultats évoqués précédemment. L'influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques à froid est finalement assez limitée. On observe typiquement des variations de propriétés inférieures à 30% entre l'état amorphe et l'état cristallisé au maximum ce qui est surprenant étant donné le changement complet de microstructure. La cristallisation a cependant tendance à promouvoir la fragilité des VMM; cette fragilisation peut être en partie imputée à des phénomènes d'endommagements.

	amorphe	410°C					373°C	550°C
Fraction de cristaux en %	0	7	17	27	32	45	16	100
Limite à rupture (MPa)	1830	1890	1980	1990	1240	870	1910	900
Module d'Young Grindosonic (GPa)	97	96	104	100	112	90	103	125
Module d'Young nanoindentation-AFM (GPa); $\nu = 0.36$	96	101	—	102	103	107	—	118
Dureté Vickers (GPa)	6.3	6.5	6.6	7.1	7.2	7.3	6.7	7.9
Dureté Cône AFM (GPa)	7.3	7.5	—	7.6	8.1	8.5	—	9.3
Rapport des travaux R_W en %	67,1	67,5	—	66,8	65,5	65,7	—	66,8

Tab. 11 : Récapitulatif des principales mesures effectuées à température ambiante en fonction du traitement thermique et de la technique de mesure.

3 Modélisation du comportement mécanique

La partie correspondant à la nanoindentation a été effectuée en collaboration avec M. Fivel (GPM2), M. Verdier (LTPCM) et en particulier avec L. Charleux, doctorant au LTPCM et au GPM2 sur la modélisation des essais de nanoindentation. Le lecteur intéressé pourra se reporter à sa thèse qui traitera plus en détail l'aspect modélisation par Éléments Finis [Charleux, 2006].

Les essais de nanoindentation ont l'avantage de permettre d'effectuer une modélisation de la déformation élastique et plastique dans des matériaux, indépendamment de leur fragilité macroscopique. Les VMM sont des matériaux intéressants pour effectuer ce type de modélisation étant donné leur microstructure isotrope et homogène qui facilite la modélisation. De plus, la rupture brutale observée macroscopiquement la rend très intéressante si on veut obtenir des informations sur le comportement plastique des verres.

Le but de cette partie est d'obtenir des renseignements sur les mécanismes de déformation plastique dans

les VMM et d'analyser l'influence de la cristallisation. Le choix d'un modèle nous permettra également d'effectuer une analyse inverse pour tenter d'avoir des résultats quantitatifs.

3.1 Analyse qualitative des résultats

3.1.1 Abaque des mécanismes de plasticité

L. Charleux montre dans sa thèse qu'il est possible de différencier des types de comportements mécaniques à l'aide des courbes de nanoindentation. Il faut pour cela se placer dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$, voir figure III.7. On est alors capable, à l'aide de simulations EF, de tracer une frontière correspondant au critère de Von Mises. Un matériau testé par nanoindentation correspond à un unique point dans ce plan et son positionnement de part ou d'autre de cette frontière permet d'obtenir des informations sur son mécanisme de déformation plastique indépendamment de son comportement dans le domaine élastique.

On considère pour cela des mécanismes de déformation plastique simples tels qu'un mécanisme de type Hollomon (avec n = coefficient d'écroutissage), ou un mécanisme de type Drucker Prager (DP) (avec α = coefficient de sensibilité à la pression hydrostatique), les équations constitutives de ce dernier étant rappelées partie 3.2. Un matériau positionné au dessus de cette frontière présente un mécanisme de type adoucissant ($n < 0$) dans le cadre d'Hollomon ou ayant une sensibilité à la pression hydrostatique positive ($\alpha > 0$) dans le cadre de DP. Inversement, un matériau en dessous de cette frontière présentera un mécanisme de déformation avec $n > 0$ ou $\alpha < 0$. Il est bien entendu possible de compliquer ces conclusions à l'aide d'une loi couplant ces deux types de comportements.

Le point particulier correspondant à la silice recuite est représenté et il se situe en dessous de la limite de Von Mises, ce qui signifie que sa déformation plastique est soit de type écroutissante, soit à coefficient de sensibilité à la pression hydrostatique négatif. Il a été montré que la déformation de la silice s'effectuait en grande partie par densification (à l'inverse des VMM qui se déforment par cisaillement) [Yoshida *et al.*, 2005]. En conséquence, la pression hydrostatique aurait tendance à promouvoir la déformation plastique dans ces matériaux et on s'attend effectivement à trouver un coefficient d'influence à la pression α négatif (dans le cadre du critère de DP).

3.1.2 Positionnement des points dans l'abaque

Les courbes de nanoindentation nous permettent d'extraire proprement deux paramètres représentatifs; un paramètre lié à la charge et un second lié à la décharge. La courbe de charge nous donne directement accès au préfacteur de charge C , comme précisé dans l'équation III.2. De même, le rapport des travaux permet de caractériser la décharge. Ces mesures sur les courbes de nanoindentation, ainsi que le calcul du module d'Young réduit E_{eq} à l'aide des empreintes AFM, permettent donc de positionner les différents échantillons analysés dans l'abaque III.7⁶. Tous les échantillons se situent au dessus de la frontière de Von Mises et ils présentent donc tous un comportement de type $n < 0$ ou $\alpha > 0$.

On remarque tout d'abord qu'il n'est pas possible de modéliser le comportement mécanique du verre (amorphe ou partiellement cristallisé) avec un critère de type Von Mises et qu'il est nécessaire

⁶On peut noter que ce positionnement est indépendant de la valeur du coefficient de Poisson.

d'introduire un $n < 0$ ou un $\alpha > 0$. Nous discuterons le choix du modèle constitutif le plus adapté dans l'analyse inverse qui suit mais nous pouvons déjà analyser les variations dues à la cristallisation. On constate tout d'abord que la cristallisation a une influence relativement limitée sur le comportement plastique, malgré la modification profonde de microstructure. Dans le cas de la cristallisation à 410°C, on observe deux étapes dans l'évolution des propriétés. De $F_v = 0\%$ à $F_v = 32\%$, les points semblent s'éloigner de la frontière de Von Mises ce qui peut être interprété par une augmentation de l'adoucissement ou une augmentation de la sensibilité à la pression hydrostatique ; ces deux évolutions n'étant pas intuitives. La fraction volumique de cristaux égale à 32 % correspond à un basculement de comportement et on détecte alors un changement d'évolution pour l'échantillon ayant 45 % de cristaux. Ce changement peut être mis en regard avec l'évolution de comportement observé en compression où les mécanismes de rupture fragile prennent le pas sur la rupture par bandes de cisaillement pour des fractions cristallines identiques.

L'échantillon cristallisé au maximum présente, de manière surprenante, un comportement plastique proche de celui des amorphes partiellement cristallisé et peut toujours être modélisé par un $n < 0$ ou un $\alpha > 0$.

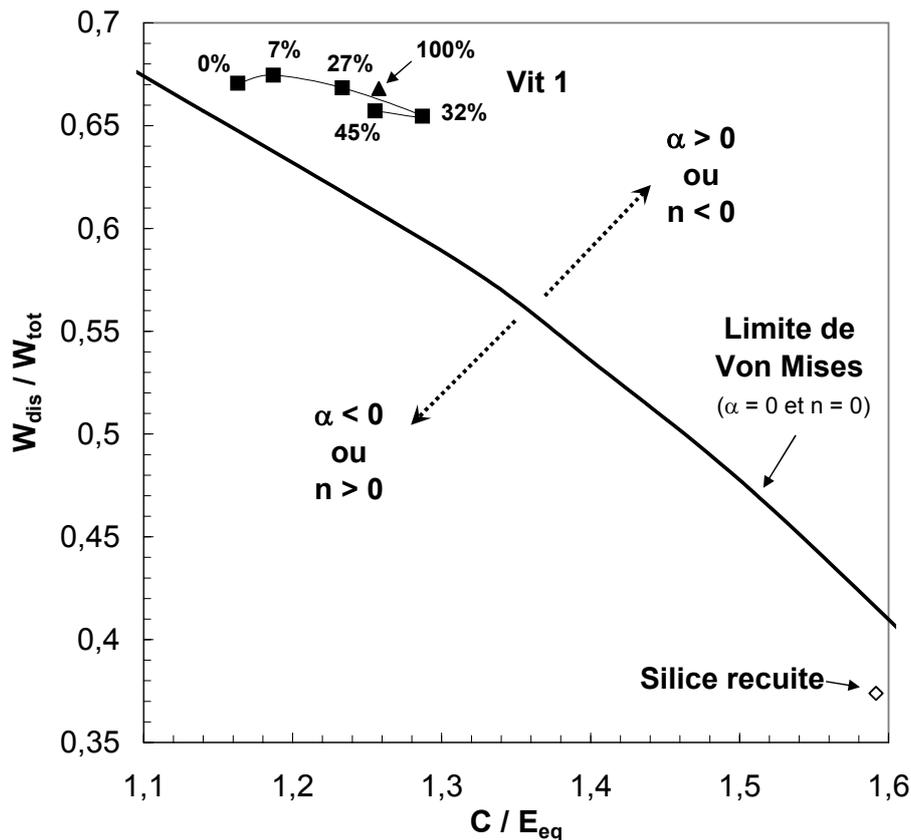


Fig. III.7 : Abaque représentant les différents types de mécanismes de déformation plastique en fonction de la position dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$. La limite $\alpha = 0$ et $n = 0$ correspondant au critère de plasticité de Von Mises permet de déterminer si le matériau présente un écrouissage ou un adoucissement (dans le cadre d'un mécanisme de type Hollomon) ou si le matériau présente un coefficient de sensibilité à la pression hydrostatique (dans le cadre d'un critère de type Drucker Prager). Les échantillons testés ainsi que la silice recuite sont positionnés dans ce plan.

Nous faisons dans la suite le choix d'un modèle de déformation plastique pour quantifier l'influence de la cristallisation dans ce cadre.

3.2 Analyse quantitative via un modèle de Drucker Prager

3.2.1 Choix d'un modèle

La déformation des VMM semble être affectée par la pression hydrostatique et les critères les plus adaptés pour traduire cette influence sont des critères de type Mohr-Coulomb où Drucker-Prager (DP). Les principaux résultats et conclusions présents dans la littérature ont déjà été abordés dans la partie 4.1 du chapitre I. Il n'est, de plus, pas possible d'utiliser un modèle mixte dans le cadre de l'analyse inverse que nous développons, étant donné que seul deux paramètres peuvent être déterminés. Nous nous limiterons donc à une modélisation de type DP, que ce soit pour l'amorphe ou pour les matériaux partiellement cristallisés. Nous utiliserons en conséquence par la suite le critère de plasticité de DP ayant la forme suivante :

$$f(\underline{\sigma}) = \sigma_{eq} - \tan(\alpha) \cdot p - \sigma_y = 0 \quad (\text{III.5})$$

avec

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{\sigma}_D : \underline{\sigma}_D} \quad (\text{III.6})$$

$$p = -\frac{\text{tr}(\underline{\sigma})}{3} \quad (\text{III.7})$$

où $\underline{\sigma}$ est le tenseur des contraintes, $\underline{\sigma}_D$ le tenseur déviatorique des contraintes, α l'angle de pression, p la pression hydrostatique, σ_{eq} la contrainte équivalente de Von Mises et σ_y la limite élastique. Ce critère peut être représenté comme un cône dans l'espace des contraintes principales et aboutit à un critère de type Von Mises quand $\alpha = 0$.

Dans le cadre d'une comparaison avec les essais de compression, la limite élastique mesurée en compression (σ_{yc}) est alors supérieure à la limite élastique absolue et la relation liant ces deux valeurs est :

$$\sigma_{yc} = \frac{\sigma_y}{1 - \tan(\alpha)/3} \quad (\text{III.8})$$

Nous faisons donc ici quelques hypothèses qui alimenteront la discussion qui suivra. La première est de considérer qu'une loi de type Drucker Prager est en mesure de modéliser le comportement mécanique des amorphes, des partiellement cristallisés et de l'échantillon cristallisé au maximum, ce qui n'est pas évident dans les deux derniers cas. La deuxième hypothèse est de considérer qu'il n'y a pas de phénomène d'écrouissage ou d'adoucissement dans ces matériaux alors que l'élévation de température au niveau des bandes de cisaillement (voir partie 4.1 du chapitre I et figures III.1) pourrait suggérer un adoucissement lors de la déformation plastique.

3.2.2 Modélisation des essais de nanoindentation

Paramètres de la simulation :

Dans le cadre du critère de DP, la réponse mécanique du matériau peut être complètement caractérisée par 4 paramètres : $(E, \nu, \alpha, \epsilon_y)$ où (ν, E) sont les constantes élastiques et (α, ϵ_y) sont les paramètres de DP. La connaissance de ces paramètres pour chaque échantillon permet de reproduire les courbes de charge et de décharge en indentation. La théorie de l'élasticité appliquée à différents types d'indenteurs axisymétriques montre que le module d'Young réduit E_{eq} permet de prendre en compte la contribution des deux constantes élastiques dans la courbe de nanoindentation [Johnson, 1985; Sneddon, 1965]. De plus, étant donné que la position des points dans l'abaque est indépendante des paramètres élastiques, nous n'avons en pratique que deux paramètres à déterminer dans la loi de DP : (α, ϵ_y) .

Les simulations sont donc effectuées avec différents couples de valeurs (α, ϵ_y) ce qui sera suffisant pour couvrir l'ensemble des possibilités liées au critère de DP. Les valeurs simulées sont montrées dans le tableau 12 et chaque couple de valeur a donc été simulé. Ces valeurs ont été choisies pour englober les valeurs attendues dans le cas de l'échantillon amorphe. La procédure numérique utilisée est détaillée dans la thèse de L. Charleux [Charleux, 2006].

α (°)	0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30
ϵ_y	0.01 ; 0.015 ; 0.02 ; 0.025 ; 0.03 ; 0.035 ; 0.04

Tab. 12 : Valeurs des paramètres sélectionnés pour les simulations

Finalement, ces points simulés correspondants aux couples (α, ϵ_y) du tableau 12 correspondent à un unique couple solution dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$. Ces résultats ont été représentés sur l'abaque puis les isovalues ont pu être tracées par interpolation entre ces points

3.3 Discussion des résultats

La figure III.8 représente les isovalues issues des simulations ainsi que les points expérimentaux. Ces résultats nous permettent d'extrapoler les valeurs de α, ϵ_y , qui sont résumées dans le tableau 13. Nous analyserons ces résultats en deux temps ; nous verrons tout d'abord les résultats obtenus pour l'amorphe puis les résultats après cristallisation.

Fraction de cristaux en %	0	7	27	32	45	100
α (°) $\pm 2^\circ$	13	18	22	26	23	25
$\epsilon_y \pm 5\%$	0,017	0,015	0,013	0,012	0,013	0,011

Tab. 13 : Résultats issus des simulations *Éléments Finis* sur les échantillons indentés. α est le coefficient d'influence à la pression et ϵ_y la limite élastique en déformation.

3.3.1 Critère de DP pour l'amorphe

Les valeurs obtenues dans le cas de l'échantillon amorphe confirment le besoin de prendre en compte la pression hydrostatique étant donné que, dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$, il n'est pas possible de modéliser le comportement à l'aide d'un critère de type Von Mises.

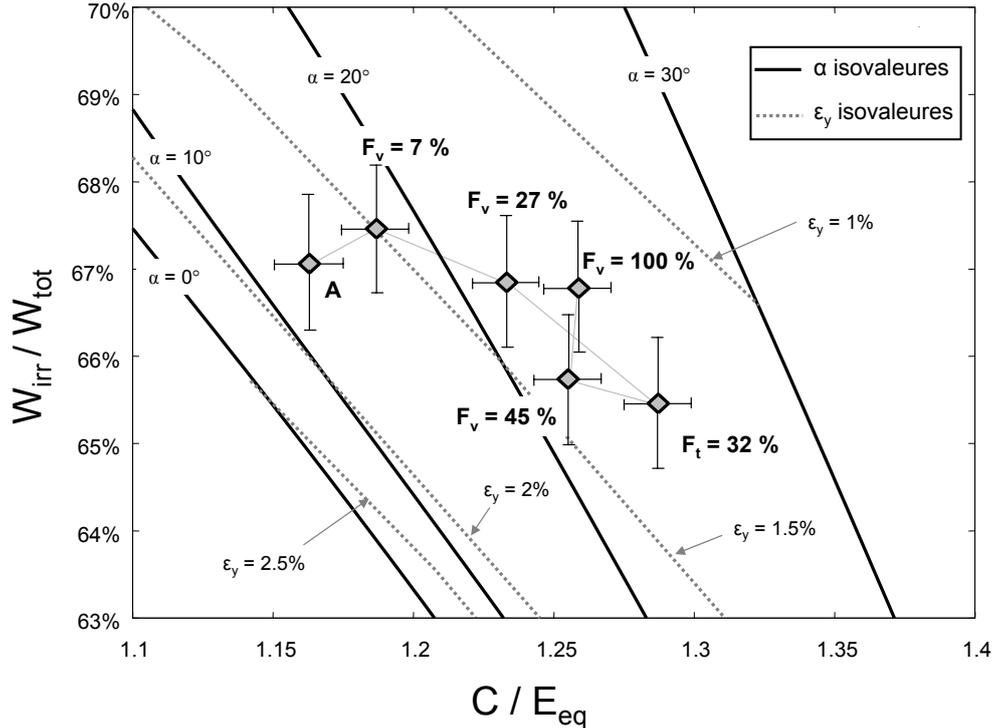


Fig. III.8 : Abaque représentant les isovaleurs de α et ϵ_y dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$. Les points expérimentaux sont également représentés pour l'échantillon amorphe $F_v = 0\%$, les échantillons traités à 410°C ($F_v = 7\%, 27\%, 32\%, 45\%$) et l'échantillon cristallisé à 550°C ($F_v = 100\%$).

L'angle de pression $\alpha = 13^\circ$ prédit peut être comparé à des valeurs précédemment obtenues dans le cadre d'un critère de Mohr-Coulomb. En effet, il existe des tables permettant de convertir les valeurs résultantes d'un critère dans l'autre [aba, 2004]. Des simulations numériques précédemment effectuées par Vaidyanathan et al. sur des essais de nanoindentation de Vit 1 amorphe donnent $\alpha = 12^\circ$ [Vaidyanathan et al., 2001]. De même, des simulations de dynamique moléculaire sur des amorphes métalliques Zr-Cu ont montré que le critère de Mohr Coulomb était approprié avec un angle $\alpha = 11^\circ$ (après conversion en DP) [Lund and Schuh, 2004]. Lu et Ravichandran [Lu and Ravichandran, 2003] ont également effectué des essais de compression multiaxiaux, l'éprouvette étant soumise à une pression hydrostatique allant jusqu'à 2.5 GPa. Ils ont trouvé une dépendance de la contrainte limite de cisaillement à la pression hydrostatique avec une valeur $\alpha = 9.5^\circ$ (après conversion en DP). Tous ces résultats aboutissent à des valeurs comparables aux nôtres, ce qui conforte notre analyse.

Une valeur de $\sigma_{yc} = 1830\text{MPa}$ est également prédite, ce qui est en excellent accord avec les résultats obtenus en compression où une valeur identique a été trouvée. On peut se demander cependant si la limite à rupture en compression n'aurait pas dû être inférieure à la limite élastique théorique trouvée, du fait de possibles concentrations de contraintes lors de l'essai de compression.

On peut noter que c'est la première fois, à notre connaissance, que des essais de nanoindentation dans les verres métalliques permettent d'obtenir le module d'Young, la limite élastique et l'influence à la pression hydrostatique. Ces résultats conformes à nos attentes pour le matériau amorphe confortent cette analyse inverse et incitent à regarder l'influence de la cristallisation sur ces paramètres.

3.3.2 Influence de la cristallisation sur le critère de DP

Dans le cas des échantillons partiellement cristallisés, il est plus difficile de comparer les résultats avec des valeurs existantes étant donné que nous n'en avons pas trouvé dans la littérature. Cependant, plusieurs commentaires peuvent être fait au vu de la figure III.8 et du tableau 13.

La modélisation suggère que le coefficient α augmente continûment d'une valeur égale à 13° pour l'échantillon amorphe à une valeur de 26° pour l'échantillon $F_v = 32\%$ puis reste à peu près constant. On conçoit que la valeur de α puisse être de l'ordre de la valeur trouvée pour l'amorphe dans le cas où c'est l'amorphe résiduel qui contrôle la déformation mais on a plus de mal à interpréter son augmentation. Cette valeur finale de 26° reste physiquement acceptable étant donné qu'elle est inférieure aux valeurs que l'on peut trouver dans les matériaux granulaires [Suiker and Fleck, 2004].

L'augmentation du paramètre α avec la cristallisation n'est pas facile à interpréter. Lund et al. [Lund and Schuh, 2005] ont effectué des simulations sur la plasticité du Nickel nanocristallin et ont trouvé qu'une dissymétrie entre la limite élastique en compression et en traction pouvait apparaître dans le cas de grains très petits; ils l'ont modélisé par une influence à la pression hydrostatique. Si on regarde leurs résultats au travers d'un critère de type DP, on aboutit à un angle $\alpha = 15^\circ$ dans le cas d'un matériau amorphe puis un angle qui monte jusqu'à des valeurs supérieures à 30° dans le cas de nanocristaux d'une taille d'environ 10nm. Ce coefficient rediminue pour les tailles de cristaux supérieures tout en restant supérieur à la valeur de l'amorphe pour des cristaux ayant des tailles inférieures à 30nm. Ce résultat a été imputé à la difficulté de déformer de si petits cristaux ainsi qu'à la grande densité de joints de grains dans ces nanomatériaux (la déformation se concentrant dans les joints de grains). Nous trouvons ici des valeurs similaires dans le cas du matériau cristallisé au maximum. Le parallèle peut être fait assez facilement bien que la taille des cristaux dans notre cas soit légèrement supérieure (50nm en moyenne pour cet échantillon) et que le matériau obtenu soit plus complexe.

On peut donc interpréter la valeur élevée de α dans le cas de l'échantillon cristallisé au maximum. Nous n'avons cependant pas de recul suffisant pour discuter des valeurs élevées mesurées sur les états intermédiaires (bien qu'elles restent physiquement acceptables).

Vers un mécanisme de plasticité complexe ? :

Dans le cadre du critère de DP, nous sommes en mesure de calculer les limites élastiques en compression à l'aide de l'équation III.8. Les résultats issus de l'analyse inverse sont comparés aux limites à rupture issues des essais de compression dans la figure III.9, dans le cas où les mécanismes de rupture ne sont pas gouvernés par la fragilité ($F_v < 30\%$). On remarque que, alors que la limite à rupture augmente, la limite élastique issue du modèle de DP diminue. Cette conclusion relaye donc au second plan la discussion sur la pertinence des valeurs de α dans le cadre des échantillons partiellement cristallisés et il semble que le critère de DP ne soit pas suffisant pour modéliser la plasticité dans ces échantillons.

Si on analyse à nouveau l'abaque III.7, on constate qu'il serait possible de modéliser l'évolution du comportement plastique avec la cristallisation en introduisant de l'adoucissement dans les mécanismes de déformation. Cet adoucissement aurait pour conséquence une augmentation possible de la limite

élastique dans le cadre d'une analyse inverse et permettrait de modéliser les essais de nanoindentation tout en respectant l'évolution des limites à rupture.

Nous ne sommes cependant, dans l'état actuel, pas en mesure d'expliquer la cause physique qui pourrait générer un adoucissement avec la cristallisation.

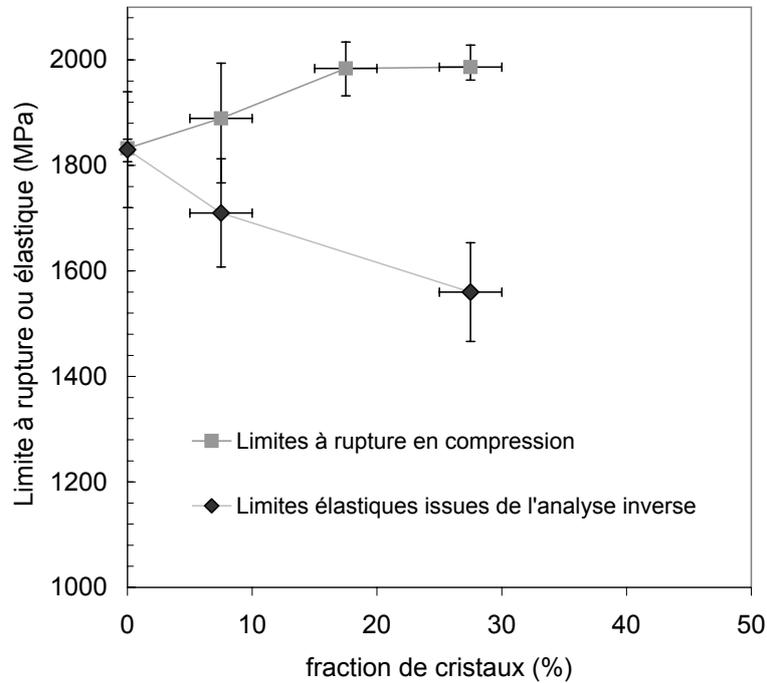


Fig. III.9 : *Compilation des résultats de limite à rupture issue des essais de compression et des limites élastiques issues de la modélisation éléments finis des essais de nanoindentation (les résultats où la fragilité gouverne la rupture ne sont pas représentés).*

4 Bilan

Nous avons analysé le comportement mécanique à température ambiante du Vitreloy 1 dans l'état amorphe et après cristallisation partielle ou totale.

- Dans l'état amorphe, nous avons mesuré une limite à rupture en compression de 1830 MPa, une dureté Vickers de 6,3 GPa et un module d'Young de 96 GPa, en accord avec des études antérieures. La rupture s'effectue par la propagation d'une unique bande de cisaillement et les faciès de rupture présentent des signes de plasticité localisée. Les essais de nanoindentation nous ont permis de mettre en avant un effet de taille au niveau de la forme des indents qu'il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie. Cet effet a pu être expliqué par le caractère discret de la plasticité dans les verres métalliques.
- La cristallisation provoque une augmentation modérée d'environ 25 % de la dureté et du module d'Young. Un décrochement a cependant été mesuré dans l'augmentation du module d'Young mesuré en compression ou en grindosonic avec la fraction de cristaux ; il a été imputé à des phénomènes d'endommagement. Ces faibles variations sont surprenantes au vu du changement complet de microstructure.

La cristallisation a cependant une grande influence sur les mécanismes de rupture : pour des fractions de cristaux inférieures à 30 %, on observe une augmentation de la limite à rupture qui pourrait être attribuée à une difficulté croissante pour générer la bande de cisaillement qui aboutit à la rupture. Pour des fractions de cristaux supérieures à 30 %, on observe une fragilisation des échantillons qui provoque une rupture prématurée au cours des essais de compression ; le mécanisme de déformation dissipatif par bande de cisaillement semble bloqué par la trop grande densité de cristaux.

La taille des cristaux ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques et le paramètre pertinent pour caractériser la cristallisation semble être la fraction volumique de cristaux (du moins pour des fractions de cristaux limitées).

- Une approche originale de la nanoindentation a permis de démontrer que les mécanismes de plasticité des verres métalliques massifs amorphes et partiellement cristallisés présentaient une sensibilité positive à la pression hydrostatique ou étaient adoucissant.

Le verre métallique a pu être caractérisé via un critère de Drucker Prager et l'analyse inverse a abouti à un coefficient de sensibilité à la pression hydrostatique $\alpha = 13^\circ$ allié à une limite élastique de 1800 MPa en bon accord avec les résultats de compression et les données bibliographique.

Une loi de type DP reste valide pour modéliser le comportement plastique des partiellement cristallisés et la sensibilité à la pression est maintenue. Cependant, on montre que cette loi n'est pas assez riche et qu'il est nécessaire de rajouter un caractère adoucissant à leur comportement plastique. L'origine de ce possible adoucissement n'est pas connue.

Quatrième partie

Comportement mécanique de l'amorphe à haute température

Chapitre 1

Résultats

Le comportement mécanique des VMM est fortement dépendant de la température. En effet, pour des températures proches de la température ambiante, la déformation plastique se localise dans une seule bande de cisaillement, aboutissant à la rupture brutale de l'éprouvette. Ce type de comportement n'est en général plus observé pour des températures typiquement supérieures à $0,7 T_g$ à partir desquelles on peut obtenir des déformations importantes sans localisation.

Nous verrons dans cette partie le comportement mécanique à chaud du Vit1 amorphe au travers d'essais de compression et de spectromécanique qui nous permettront d'aborder largement les phénomènes dissipatifs.

1.1 Comportement en grandes déformations

1.1.1 Généralités

Des essais de compression ont été effectués à différentes températures et vitesses de déformation. D'une manière générale, les temps de stabilisation avant les essais sont suffisants pour assurer à la fois la stabilité thermique du dispositif et l'équilibre thermodynamique des échantillons.

La figure IV.1.a montre deux essais de compression effectués à 373°C sur des échantillons amorphes. Pour l'essai effectué à une vitesse de déformation constante de 5.10^{-4} s^{-1} , la contrainte augmente pour arriver à un plateau à partir duquel elle reste constante. Le deuxième essai correspond à un saut de vitesse de déformation entre 5.10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1} . Le régime transitoire pour le premier palier en déformation est différent car il présente un overshoot avant de se stabiliser à une contrainte d'environ 280 MPa .

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ces essais; elles permettent de vérifier certaines conclusions connues sur le comportement mécanique des VMM. On remarque premièrement que le régime transitoire est différent suivant les cas et qu'il peut présenter un overshoot quand la vitesse de déformation est importante (où que la température diminue). Deuxièmement, le facteur de renforcement entre les régimes permanents est de 5.5 alors que le rapport des vitesses de déformation est de 10, ce qui signifie que le comportement est rhéofluidifiant dans ce cas (nous parlerons plus simplement dans la suite de régime Non Newtonien). On remarque finalement que la contrainte plateau obtenue est indépendante de l'histoire thermomécanique (tant que la cristallisation n'intervient pas!) étant donné que la contrainte obtenue à 5.10^{-4} s^{-1} après une déformation effectuée à 5.10^{-3} s^{-1} est la même que celle obtenue directement à cette première vitesse. On peut par la même occasion remarquer la bonne reproductibilité des essais qui est généralement problématique dans le cas des VMM.

Le fait que le régime permanent soit indépendant de l'histoire thermomécanique antérieure permet d'effectuer des essais de sauts de vitesse sur un même échantillon pour obtenir, à une température donnée, des informations sur la rhéologie de l'écoulement viscoplastique. Une courbe typique est donnée figure IV.1.b; elle permet de mesurer les contraintes d'écoulement en supposant que le régime permanent a été atteint avant le changement de vitesse de déformation. Pour chaque essai, un palier final de déformation à une vitesse utilisée en début d'essai est effectué dans le but de vérifier qu'il n'y a pas eu de transformation irréversible ayant une signature mécanique au cours de l'essai (un palier à une vitesse de 5.10^{-4} s^{-1} est utilisé dans le cas de la figure IV.1.b).

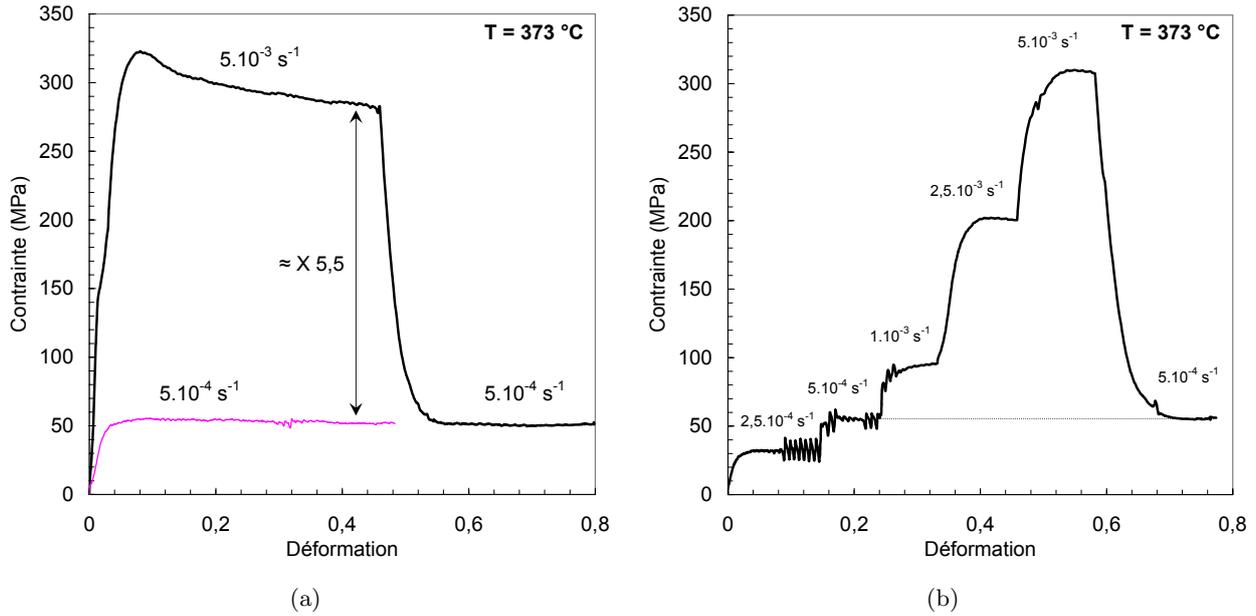


Fig. IV.1 : (a) : Courbe contrainte-déformation d'essais de compression à chaud à une température de 373°C. Deux essais sont représentés et les vitesses de déformation correspondantes sont indiquées. (b) : Essai de sauts de vitesses sur du Vitreloy 1 amorphe à une température de 373°C; les vitesses de déformation utilisées sont indiquées.

1.1.2 Déformation viscoplastique

1.1.2.1 Viscosité

Ces différents essais de sauts de vitesses permettent d'analyser la déformation viscoplastique en fonction de la température et de la vitesse de déformation. On peut alors représenter sur un même graphique les viscosités en fonction de la vitesse de déformation pour les différentes températures d'essais (voir figure IV.2). On remarque les deux régimes de déformation caractéristiques des VMM : un régime Newtonien où la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation et un autre régime non Newtonien où la viscosité diminue lorsque la vitesse de déformation augmente. Le fait d'augmenter la vitesse de déformation ou de diminuer la température aboutit à la transition du régime Newtonien vers le régime Non Newtonien.

La figure IV.3.a démontre que l'on peut tracer une courbe maîtresse en traçant directement la viscosité normalisée η/η_N en fonction de la vitesse de déformation normalisée $\eta_N \dot{\epsilon}$ (η_N est la viscosité Newtonienne). L'ajustement de chaque courbe dans cette figure nous permet de déterminer la viscosité Newtonienne dans les cas où celle-ci n'a pas pu être atteinte lors des essais à cause de vitesses de déformation trop faibles (respectivement pour $T = 350^\circ\text{C}$ et 360°C). Cette courbe normalisée nous indique également que la transition entre le régime Newtonien et le régime Non Newtonien s'effectue à une valeur $\eta_N \dot{\epsilon}_{limite}$ constante qui vaut environ $2.10^7 Pa$. Elle nous permet donc d'obtenir les évolutions de la viscosité Newtonienne et de la vitesse de déformation limite à partir de laquelle le régime n'est plus Newtonien en fonction de la température d'essai; ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 14. Nos résultats sont en bon accord avec l'étude de Lu et al. [Lu et al., 2003] sur le vit1 dans des gammes

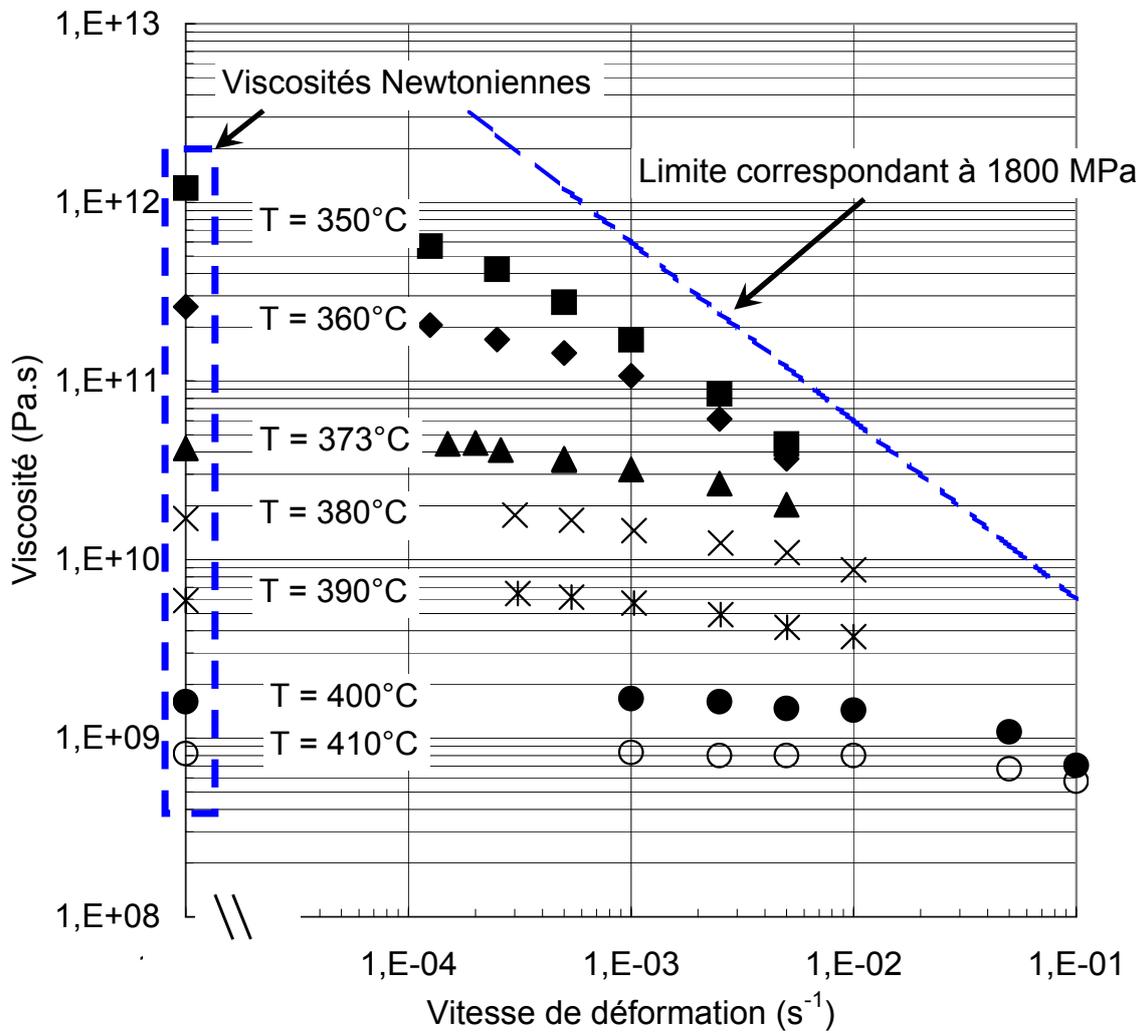


Fig. IV.2 : Valeur de la viscosité $\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}}$ en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures aux alentours de la transition vitreuse. Les viscosités Newtoniennes sont également représentées à gauche du graphique. La courbe correspondant à une contrainte de 1800 MPa (limite à rupture à température ambiante supposée indépendante de la vitesse de déformation) est représentée pour information.

de températures identiques.

	350°C	360°C	373°C	380°C	390°C	400°C	410°C
η_N (Pa.s)	$1,2 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$	$8,2 \cdot 10^8$
$\dot{\epsilon}_{limite}$ (s^{-1})	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$5,10^{-4}$	$1,10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Tab. 14 : Valeurs, en fonction de la température, des viscosités Newtoniennes et des vitesses de déformation limites à partir desquelles on passe en régime Non Newtonien.

1.1.2.2 Energie d'activation apparente

On peut rendre compte de l'effet de la température sur la viscosité Newtonienne à l'aide d'un formalisme de type Arrhénius :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{IV.1})$$

La courbe de la figure IV.3.b nous permet de calculer une énergie d'activation apparente de 440 KJ/mol allié à $\eta_0 = 2,4 \cdot 10^{-25} \text{ Pa.s}$. La régression linéaire est relativement bonne dans l'intervalle de température étudié (coefficient de régression $R^2 = 0.995$). Cette valeur d'énergie d'activation apparente est classiquement reportée dans le cas des verres base Zr [Reger-Leonhard *et al.*, 2000; Blétry, 2004]. La relation $\eta_N \dot{\epsilon}_{limite} = 2.10^7 \text{ Pa}$ montre que la vitesse de déformation limite à partir desquelles on sort du régime Newtonien a également une énergie d'activation apparente de 440 KJ/mol .

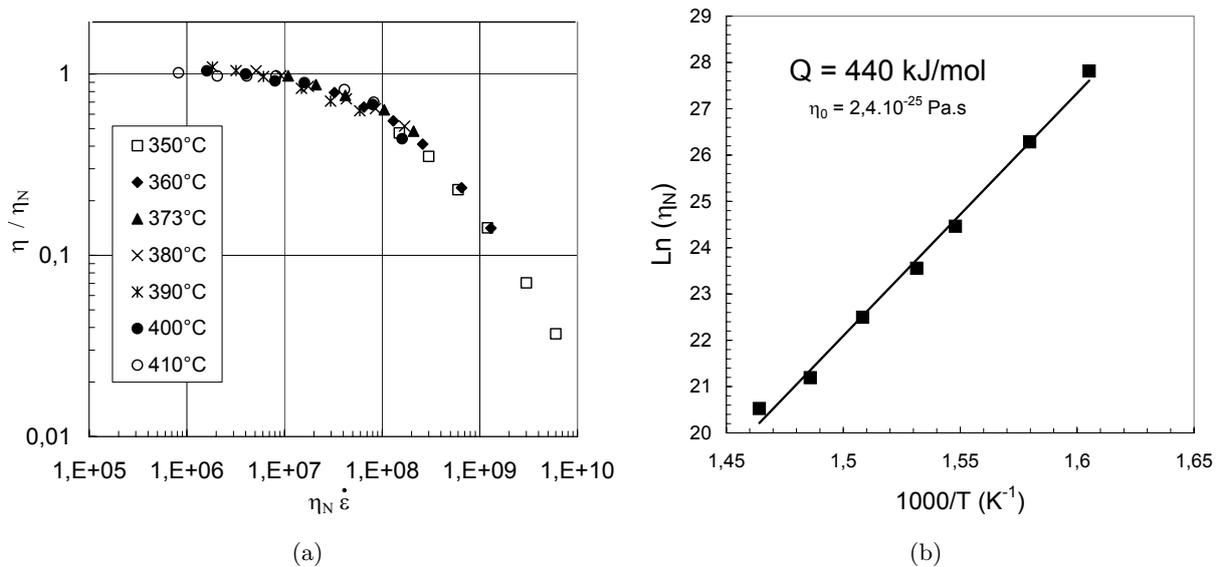


Fig. IV.3 : (a) : Viscosité normalisée η/η_N en fonction de la vitesse de déformation normalisée $\eta_N \dot{\epsilon}$ (η_N est la viscosité Newtonienne) pour les différentes températures d'essai. (b) : Logarithme de la viscosité Newtonienne en fonction de $1/(R.T)$ (R est la constante des gaz parfaits) permettant de calculer l'énergie d'activation apparente de η_N .

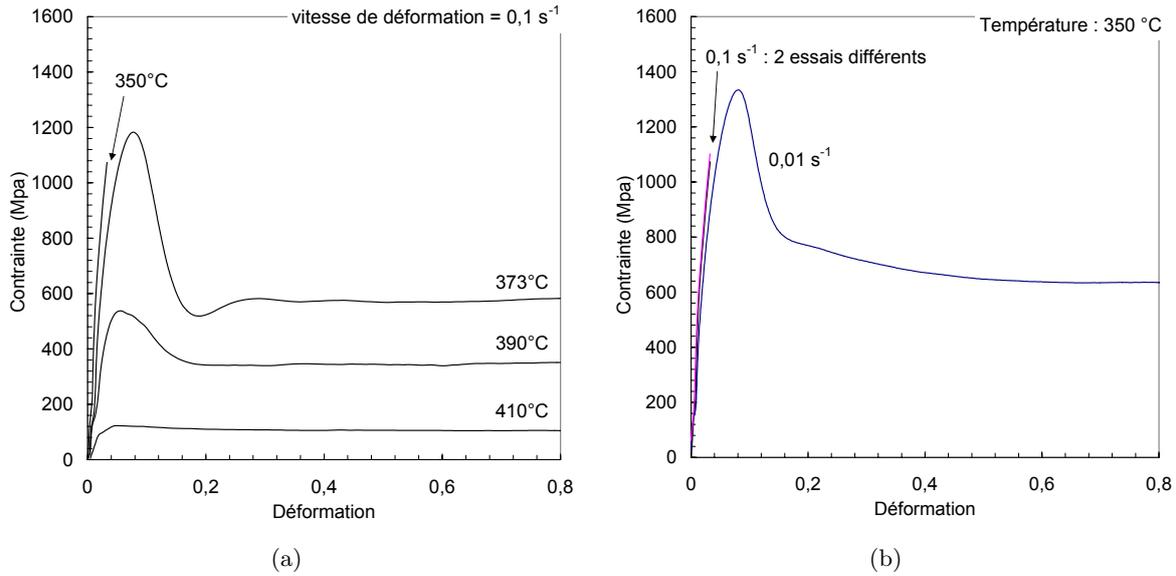


Fig. IV.4 : (a) : Courbes Contrainte-déformation d'essais de compression à chaud à une vitesse de déformation constante de 0.1 s^{-1} pour les différentes températures indiquées. (b) : Courbes Contrainte-déformation d'essais de compression à chaud à deux vitesses de déformation constante de 0.1 s^{-1} et 0.01 s^{-1} à une température de $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.1.2.3 Carte des régimes de déformation

Connaissant la limite entre le régime Newtonien et le régime Non Newtonien, il serait intéressant de connaître une limite en vitesse de déformation à partir de laquelle la déformation se localise, aboutissant ainsi à une rupture prématurée.

Pour cela, nous avons effectué des essais de compression à une vitesse de déformation constante de 0.1 s^{-1} pour des températures de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $373 \text{ }^\circ\text{C}$, $390 \text{ }^\circ\text{C}$ et $410 \text{ }^\circ\text{C}$. Les courbes résultantes sont données figure IV.4.a. On constate tout d'abord que la contrainte en régime permanent augmente continûment avec la diminution de la température alors que le régime transitoire devient de plus en plus violent. Pour une température de $373 \text{ }^\circ\text{C}$, on observe un rapport supérieur à 2 entre le maximum du pic de l'overshoot et la contrainte d'écoulement en régime permanent ainsi que des oscillations avant d'atteindre ce plateau. Finalement, à la température de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, l'échantillon casse avant d'atteindre sa contrainte maximale. Des essais supplémentaires à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ sont donnés figure IV.4.b ; ils montrent qu'en diminuant la vitesse de déformation à 0.01 s^{-1} on est en mesure d'éviter la rupture prématurée. Deux points supplémentaires sont à noter bien que nous n'ayons pas d'explication. Premièrement, on voit à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ que la contrainte à rupture est inférieure à la contrainte pic mesurée pour des vitesses inférieures et que cela n'est pas du à une erreur de mesure étant donné que l'on mesure des contraintes similaires de 1100 MPa et 1070 MPa pour deux essais à 0.1 s^{-1} . Deuxièmement, le régime transitoire mesuré à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une vitesse de 0.01 s^{-1} ne présente pas d'oscillations alors que l'amplitude du pic est supérieure à celle observée à $373 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une vitesse de 0.1 s^{-1} .

Ces mesures vont nous permettre d'esquisser une carte "vitesse de déformation / température" des domaines Newtonien, Non Newtonien et de déformation localisée, bien que la limite entre ces deux

derniers domaines soit dure à fixer.

Pour connaître approximativement cette dernière limite, on a déterminé une courbe maîtresse des viscosités normalisées de la figure IV.3.a ayant la forme suivante :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\alpha}{\dot{\epsilon}\eta_N}\right)^\beta\right) \quad (\text{IV.2})$$

où α et β sont des paramètres de "fit" qui valent respectivement 110 MPa et 0.8. On peut noter que ce type de courbe maîtresse a déjà été utilisé dans le cas du vit 1 par Lu et al. [Lu et al., 2003] bien que leurs paramètres de fit soient légèrement différents ($\alpha = 172$ MPa et $\beta = 0.85$).

Cette courbe nous permet de connaître, via la connaissance de la viscosité Newtonienne, les vitesses de déformation correspondant à des contraintes d'écoulement stationnaire données. On peut ainsi placer des limites approximatives à partir desquelles les échantillons devraient passer en régime de déformation localisée et donc se rompre en supposant qu'une contrainte d'écoulement supérieure à la limite à rupture à température ambiante (1800MPa) ne sera jamais atteinte sans localisation (cette limite extrême du régime non Newtonien correspond à la limite "rupture à température ambiante" de la figure IV.5). Cependant, le fait de se placer sous cette valeur limite ne signifie pas que la déformation ne va pas se localiser car la limite entre le régime Non-Newtonien et la localisation dépend également de l'histoire

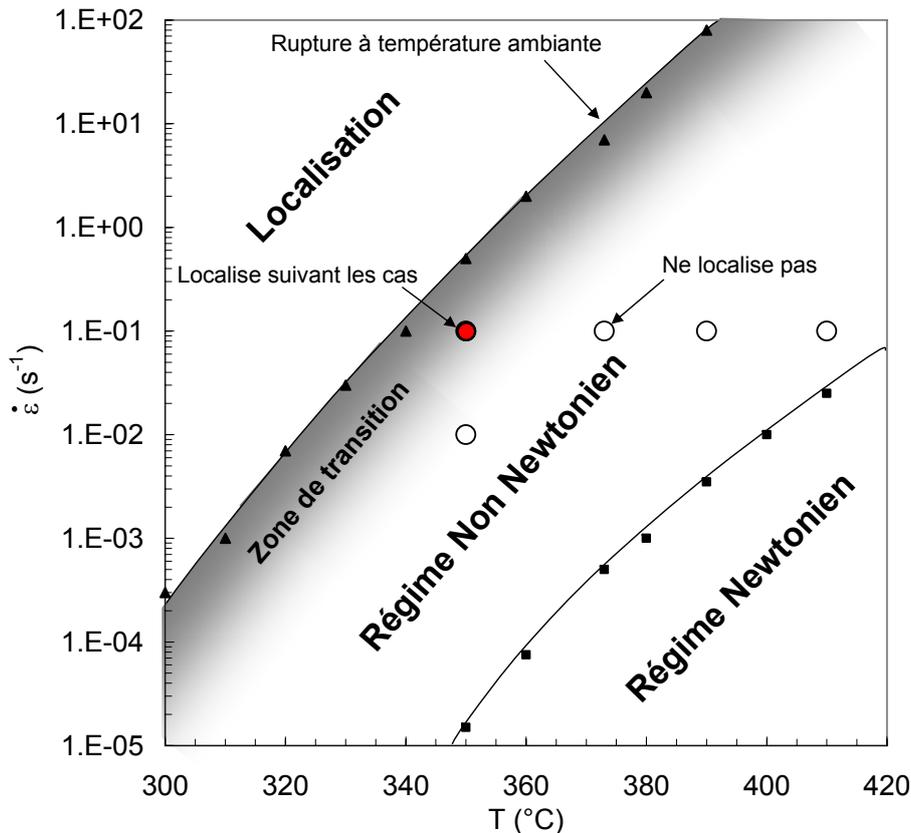


Fig. IV.5 : Carte montrant les différents régimes de déformation (Newtonien, Non Newtonien et localisé) en fonction de la température et de la vitesse de déformation. La limite entre le régime Non Newtonien et le régime Newtonien est limitée d'un côté par les cas mesurés où la déformation est Non-Newtonienne et de l'autre par les conditions de la rupture à température ambiante (contrainte de 1800 MPa).

thermomécanique du matériau. Pour exemple, nous avons montré (cf. IV.4) qu'une température de 350°C et une vitesse de déformation de 0.1 s^{-1} provoquaient la rupture de l'échantillon, or il nous a été possible de déformer un échantillon dans ces mêmes conditions en augmentant la vitesse de déformation par paliers successifs. Ce point particulier est représenté par un cercle grisé sur l'abaque figure IV.5 et se situe dans la zone de transition entre le régime Non Newtonien et le régime de localisation.

La figure IV.5 montre donc une abaque des différents régimes de déformation en fonction du couple $(\dot{\epsilon}, T)$. La limite entre le régime Newtonien et le régime Non Newtonien est fixée grâce aux valeurs du tableau 14 et la zone de transition représente les points où il est possible de déformer le matériau dans le régime Non Newtonien où de localiser en fonction de l'histoire thermomécanique.

Les essais de compression nous ont permis de mettre en avant les phénomènes viscoplastiques ainsi que les problèmes liés aux grandes déformations (changement de régime et rupture dans notre cas). Les phénomènes dissipatifs en petite déformation sont également importants pour comprendre les premiers instants de la déformation et la spectromécanique est un excellent moyen pour les caractériser finement sur des grandes amplitudes de température.

1.2 Comportement en petites déformation

Un bon moyen de caractériser les phénomènes dissipatifs dans les verres aux premiers instants de la déformation est la spectromécanique qui permet, via des essais de vibration forcé, d'obtenir des renseignements sur l'amplitude et sur les caractéristiques temporelles des phénomènes élastiques et visqueux. Comme nous le montrons cependant en annexe (voir annexe C), il est difficile de faire la part des choses entre les phénomènes viscoplastiques et les phénomènes viscoélastiques qui peuvent intervenir. Nous sommes donc contraint d'analyser les phénomènes dissipatifs au sens large sans réellement différencier la viscoélasticité de la viscoplasticité. Ces essais de spectromécanique ont été menés en collaboration avec J.M. Pelletier de l'INSA Lyon.

1.2.1 Essais isothermes à fréquence variable

Nous avons effectué des essais de spectromécanique en isotherme, par paliers de 2°C pour des températures allant de 320°C à 400°C et avec des fréquences d'oscillation comprises entre 10^{-2} Hz et 2 Hz . Les courbes de G'/Gu et G''/Gu résultantes sont présentées figures IV.6.a et IV.6.b; la valeur de Gu utilisée correspond à celle mesurée à température ambiante. Il apparaît que la partie réelle du module diminue quand on augmente la température mais tend vers sa valeur à température ambiante si, pour une température donnée, la fréquence augmente. De même, la partie imaginaire tend à se décaler vers les plus grandes fréquences si la température augmente et le maximum de G''/Gu apparaît finalement pour les températures suffisamment élevées. On constate par ailleurs une diminution de la valeur maximale du pic de G''/Gu pour des températures supérieures à 380°C, qui est due à des phénomènes de cristallisation.

Ces courbes obéissent au principe d'équivalence temps-température et peuvent être superposées par des décalages appropriés en fréquence. Dans notre cas, nous avons choisi une température de référence de 360°C puis les autres courbes ont été décalées en multipliant leurs fréquences par un facteur de déca-

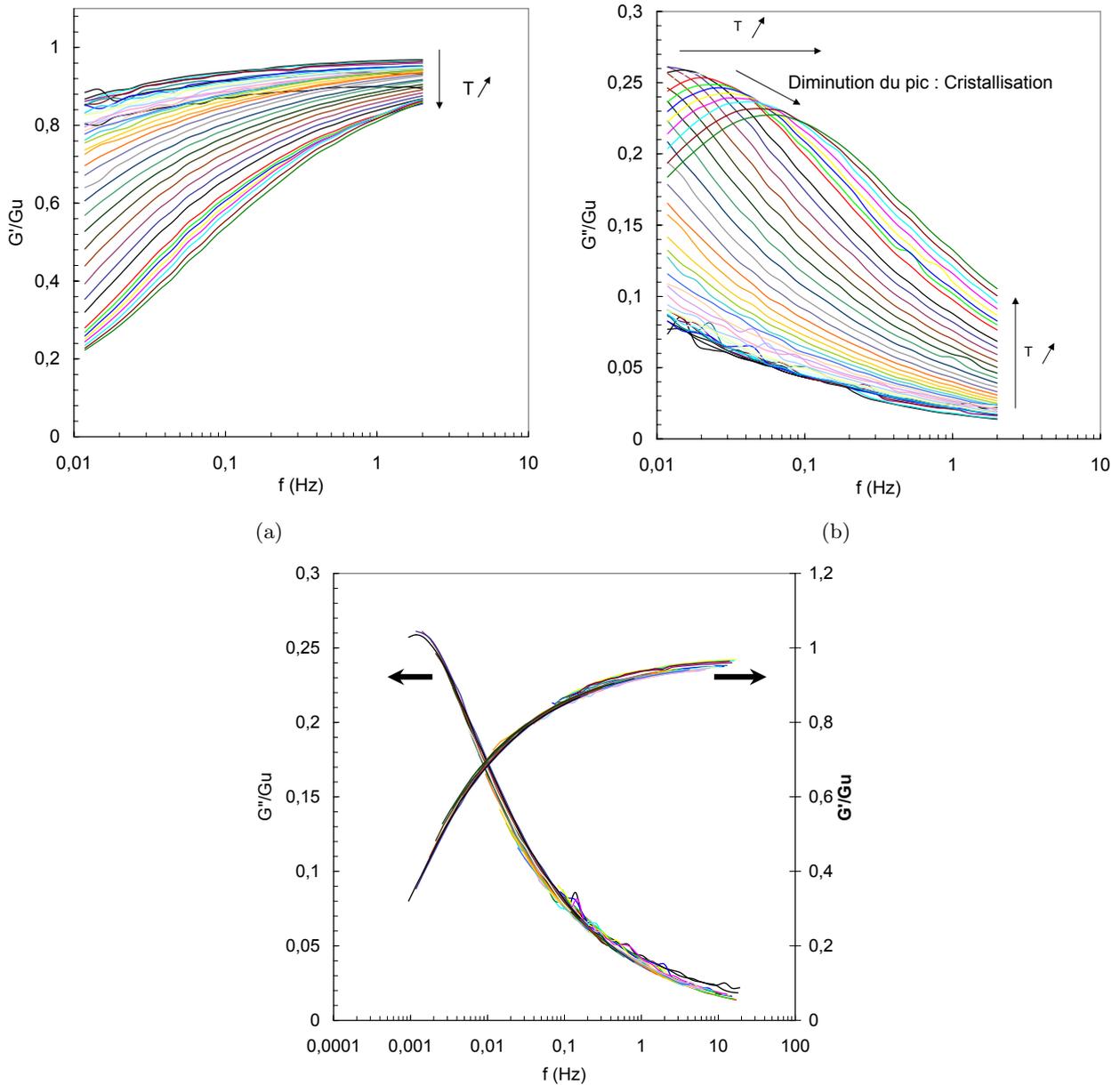


Fig. IV.6 : (a) : Courbes montrant les valeurs de G'/G_u en fonction de la fréquence pour différentes températures entre 320°C et 400°C tous les 2°C dans le cas du Vit1 amorphe (b) : Idem pour G''/G_u . (c) : Courbes maîtresses avec une température de référence de 360°C .

lage fonction de la température (nous le noterons $k_{spectro}(T)$). On obtient alors des courbes maîtresses qui permettent d'élargir le domaine de mesure et de dépasser ainsi les limites fixées par les conditions d'essai. Les courbes maîtresses sont données figure IV.6.c.

Cette courbe maîtresse montre donc que les phénomènes mis en jeu sont identiques pour toutes les températures étudiées mais que, du fait de la variation de température, le temps nécessaire pour les activer évolue. On remarque de plus que la largeur du pic de la partie imaginaire est trop importante pour être modélisée par un phénomène simple de type Debye. On montre, en effet, dans l'annexe C qu'un phénomène avec un temps de relaxation unique correspond à une hauteur de pic plus grande et une largeur plus faible que celle de la courbe maîtresse. Cette conclusion illustre une fois de plus l'impossibilité de modéliser les phénomènes dissipatifs dans les VMM par un temps de relaxation unique et la nécessité d'envisager une distribution des temps de relaxation [Perera and Tsai, 2000; Pelletier, 2005].

Le facteur de décalage donne accès à l'influence de la température sur les temps caractéristiques de la déformation et permet donc de calculer des énergies d'activation apparentes. Si on considère que l'activation thermique des phénomènes dissipatifs est de type Arrhénienne, on a :

$$k_{spectro}(T) = k_{spectro}^0 \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (IV.3)$$

où $k_{spectro}^0$ est une constante, ΔG est l'énergie d'activation apparente et R la constante des gaz parfaits.

La figure IV.7 montre l'évolution de $\ln(k_{spectro})$ en fonction de $1000/T$, ce qui permet de mesurer une énergie d'activation apparente. On constate une variation de cette énergie d'activation sur l'intervalle de mesure et deux domaines peuvent être définis. Pour des températures inférieures à 340°C, une

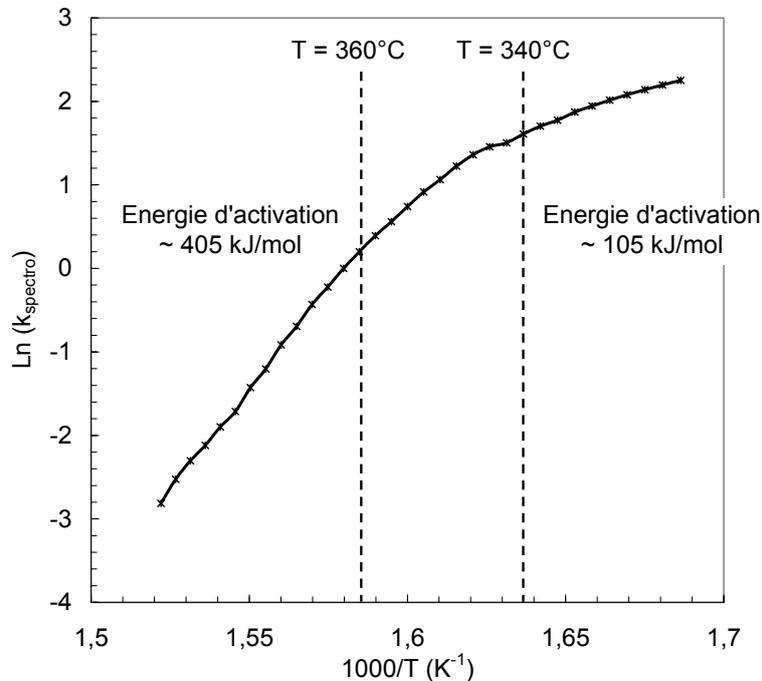


Fig. IV.7 : $\ln(k_{spectro})$ en fonction de $1000/T$ permettant de déterminer une énergie d'activation apparente des phénomènes dissipatifs en spectromécanique. Deux domaines ayant des énergies d'activation constantes ont été caractérisés.

énergie d'activation d'environ 105 kJ/mol est mesurée alors que, pour des températures supérieures, elle augmente jusqu'à atteindre 405 kJ/mol. Cette température de transition de 350°C se situe aux alentours de la température de transition vitreuse que l'on mesurerait en DSC avec des vitesses de montée en température équivalente à la montée imposée par les essais de spectromécanique.

1.2.2 Essais de montée en température à fréquence fixe

Nous avons également effectué des essais de montée en température à une vitesse de 10°C/mn et avec une fréquence de vibration fixe de 1Hz. Ce type d'essai a l'avantage d'étendre encore plus la gamme de température bien que cela masque l'effet de la fréquence de vibration et donc la répartition des temps de relaxation. Les courbes résultantes des modules réel et imaginaire normalisés sont données figure IV.8. On a également ajouté la courbe de scan en DSC à la même vitesse de montée en température pour avoir une idée plus précise des phénomènes provoquant les variations observées. Il faut cependant éviter de faire des comparaisons directes entre les températures caractéristiques observées en DSC et celles déduites des essais de spectromécanique car ces dernières dépendent de la fréquence de vibration et ne sont donc pas des signatures fiables des températures de transformation du matériau (voir par exemple [Pelletier, 2005]). On remarque cependant une certaine corrélation : (i) dans l'état vitreux, les valeurs de G'/Gu et G''/Gu évoluent peu, (ii) dans la zone de liquide surfondu, on observe une importante diminution du module de stockage alors que le module de perte augmente fortement, (iii) finalement, le début de la cristallisation est marqué par le maximum de G''/Gu puis par la ré-augmentation assez bru-

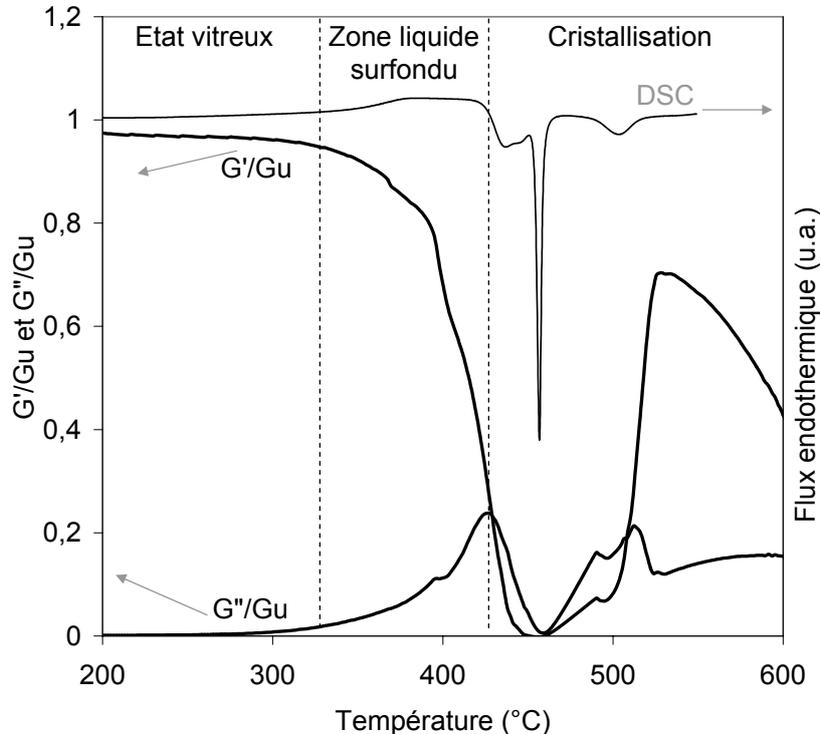


Fig. IV.8 : Courbes de spectromécanique lors d'un essai de montée en température à une vitesse de 10°C/mn et avec une fréquence de vibration fixe de 1Hz. Les modules réel et imaginaire normalisés sont représentés en fonction de la température ainsi que la courbe de DSC correspondante avec la même cinétique.

tale de G'/Gu pour des taux de cristaux plus élevés. On peut également noter que, après cristallisation totale, l'augmentation de température provoque une diminution du module de stockage et une faible augmentation du module de perte qui prennent des valeurs du même ordre que celles observées dans la zone de liquide surfondu, montrant une capacité de déformation retrouvée, après la cristallisation, pour ces hautes températures.

Ces courbes de montée en température nous permettent également d'avoir accès à l'évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction de la température. Il faut pour cela calculer la complaisance complexe $J^* = 1/(G' + iG'')$, qui nous permet d'obtenir la partie imaginaire J'' correspondant aux phénomènes dissipatifs. Dans le cadre des essais de spectromécanique on considère souvent que le matériau répond à une sollicitation de type Maxwell et on peut alors montrer que $J'' = 1/(\omega\eta)$ (voir annexe C). Dans cette équation, ω est la pulsation, qui est fixe ici, et η est la viscosité. Si on considère que la viscosité suit une loi d'Arrhénius du type de l'équation IV.1, on a accès à une énergie d'activation apparente en mesurant la pente de $\ln(Ju/J'')$ en fonction de $1/T$ (Ju étant la complaisance mesurée à température ambiante). La figure IV.9 montre l'évolution de $\ln(Ju/J'')$ en fonction de $1000/T$. On retrouve principalement trois domaines : (i) pour des températures inférieures à la transition vitreuse, la pente de la courbe est constante et correspond à une énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ/mol , (ii) au dessus de la transition vitreuse, la pente augmente et finalement se stabilise (iii) à une valeur de l'ordre de 450 kJ/mol . Cette évolution est similaire à celle mesurée précédemment à l'aide des mesures en isotherme sauf au niveau de la température de transition qui est fonction de la vitesse de montée en température.

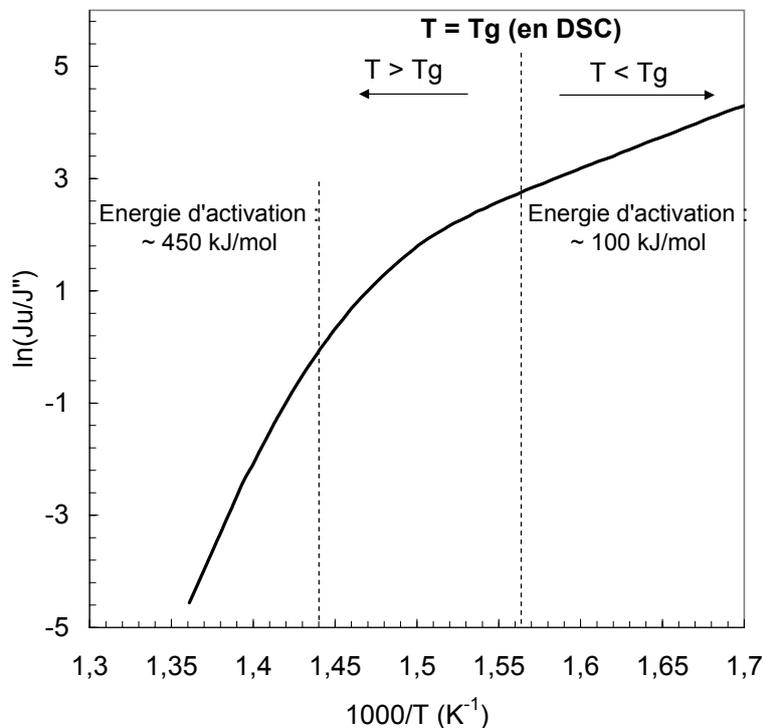


Fig. IV.9 : Evolution de $\ln(Ju/J'')$ en fonction de $1000/T$ issue d'un essai de spectromécanique à une vitesse de montée en température de $10 \text{ }^\circ\text{C/mn}$ et à une fréquence de 1Hz . La pente de cette courbe nous donne directement accès à l'énergie d'activation apparente de la viscosité.

1.3 Bilan sur le comportement mécanique à chaud de l'amorphe

Les essais de compression ont montré la grande capacité de déformation du Vitreloy 1. Cette déformation se caractérise par deux régimes de déformation différents; Newtonien à basse vitesse de déformation et haute température et Non Newtonien pour des températures inférieures ou des vitesses de déformation supérieures. Les valeurs des viscosités dans ces deux régimes permanents sont indépendantes de l'histoire thermomécanique antérieure. L'influence de la température sur la viscosité Newtonienne ainsi que sur la transition entre le régime Newtonien et le régime Non Newtonien peut être décrite par une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 440kJ/mol sur l'intervalle de température étudié.

Le régime Non Newtonien est limité par un phénomène de localisation de la déformation si on augmente la vitesse de déformation ou si on diminue la température. La limite entre ces deux régimes est variable car il est possible, pour des mêmes conditions de température et de vitesse de déformation d'obtenir soit une déformation viscoplastique dans un régime Non Newtonien soit la rupture, en fonction de l'histoire thermomécanique antérieure.

On a la conviction que les mécanismes de déformation élémentaires jouent un rôle capital dans la localisation de la déformation. Si le temps laissé à ces mécanismes est suffisant, on déforme le matériau dans un régime Newtonien alors que, si on diminue la mobilité atomique ou si on augmente la vitesse de déformation, on bascule lentement vers un régime Non Newtonien dans lequel le matériau subit des modifications pour permettre la déformation. Mais finalement, si ces modifications structurales sont trop importantes, la déformation peut se localiser dans une bande de cisaillement comme à température ambiante.

Les mesures effectuées en spectromécanique permettent justement de mieux cerner les mécanismes élémentaires de déformation. On peut montrer qu'ils présentent une répartition des temps de relaxation et ne peuvent donc pas être modélisés par un temps de relaxation unique. Nous avons également montré que l'énergie d'activation ne pouvait être considérée comme constante sur de larges gammes de température, et ceci à l'aide de deux types d'essais de différents. On constate que, pour des températures inférieures à la transition vitreuse, l'énergie d'activation apparente prend une valeur constante proche de 100kJ/mol alors qu'elle augmente continûment pour des températures supérieures jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 4000kJ/mol proche des valeurs mesurées en grandes déformations.

Il semble finalement que, lorsque le verre est "figé" (dans le temps d'observation considéré), on mesure des énergies d'activation pour la déformation qui sont "faibles", alors que, si le verre peut évoluer (dans le temps d'observation considéré!) ces mêmes énergies augmentent fortement.

Le mécanisme de déformation élémentaire et sa relation avec l'état thermodynamique du matériau semble être un point clé pour comprendre les mécanismes de déformation dans les VMM. Nous proposons donc dans la suite un modèle de déformation, qui nous permettra de discuter ces résultats.

Chapitre 2

Modélisation de la déformation

La compréhension du comportement mécanique des amorphes métalliques reste, notamment à haute température, une question ouverte car aucune approche n'est acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique.

Nous nous plaçons ici dans la continuité du travail de modélisation initié par M. Bletry [Blétry, 2004]. Son travail a permis de montrer que le modèle des volumes libres permettait de modéliser les courbes de compression dans le cas des verres métalliques massifs mais a également précisé ces limites. Les valeurs des paramètres sont en particulier difficile à interpréter dans le cadre des hypothèses du modèle : volume d'activation et énergie d'activation trop élevées, fréquence de vibration trop grande, module d'Young trop faible. Nous allons dans la suite proposer une approche permettant de mieux prendre en compte ces problèmes d'interprétation des valeurs et qui sera basé sur un mécanisme de déformation élémentaire différent.

Après une réflexion sur les limites des modèles mécaniques existants présentés dans le chapitre bibliographique, nous aborderons donc une nouvelle approche de la modélisation des verres métalliques massifs. Cette approche s'appuiera fortement sur les différents modèles.

2.1 Réflexion sur les modèles existants

Est-il nécessaire de développer "encore" un nouveau modèle ? Cette question s'avère judicieuse étant donné que des modèles de déformation à haute température existent et qu'ils sont, dans une certaine mesure, suffisants. Ces modèles de déformation ont été introduits partie I section 5 et nous ne réintroduirons que très partiellement leurs équations constitutives. L'objectif sera plutôt d'analyser les limites de ces différentes approches.

2.1.1 Limites des principaux modèles existants

2.1.1.1 Modèle des volumes libres

Le modèle des volumes libres se caractérise par l'utilisation d'un mécanisme monoatomique pour modéliser la déformation. Un atome saute dans un trou de taille suffisamment grande (défaut d'écoulement ou "flow defect") et un sens est privilégié dans le saut au travers de la contrainte de cisaillement, aboutissant à une loi de déformation de la forme :

$$\dot{\gamma}_{visco} = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau\Omega}{2kT}\right) \quad (\text{IV.4})$$

où le terme $C_f = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right)$ correspond à la concentration en défauts d'écoulement qui dépend de la température et de la vitesse de déformation. On peut remarquer que la déformation modélisée est une déformation purement viscoplastique.

Le modèle des volumes libres présente certaines limitations :

- Le problème qui montre le plus les limitations du modèle des volumes libres est la définition de la concentration en défauts d'écoulement (C_f) pour laquelle on trouve généralement des va-

leurs de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-13} ([Blétry, 2004; Wen *et al.*, 2003; Daniel *et al.*, 2002]), ce qui est très inférieur aux concentrations en lacunes observées dans des matériaux cristallins lorsque les mécanismes de fluage par diffusion sont impliqués. Le calcul de la concentration en défauts d'écoulement pose problème parce que c'est un terme en exponentiel qui est donc très sensible à la moindre variation de volumes libres dans l'alliage. On trouve également typiquement des valeurs d'énergies d'activation apparentes de l'ordre de 4-5 eV (voir [Reger-Leonhard *et al.*, 2000; Blétry, 2004] dans le cas de verres base Zr) ce qui reste difficilement interprétable si on considère un mécanisme monoatomique.

- La description de la déformation se fait par un modèle monoatomique, ce qui semble aller à l'encontre des résultats existants. En effet, des volumes d'activations de l'ordre de 100 à 200 Å³ sont généralement trouvés [Blétry, 2004; Heggen *et al.*, 2005] correspondant à 10 à 20 atomes mis en jeu dans les mécanismes de déformation. De plus, des expériences de cisaillement sur des bulles de savons effectuées par Argon et Shi [Argon and Shi, 1982] ont montré que la déformation impliquait un volume avec un diamètre d'environ 5 atomes. F. Spaepen, qui est à la base de ce modèle, a récemment affirmé que la théorie des volumes libre devait être étendue à des mécanismes de réarrangements comprenant plusieurs atomes [Spaepen, 2006].
- Ce modèle prend uniquement en compte la déformation viscoplastique alors que la déformation viscoélastique a une importance primordiale sur le comportement mécanique des verres métalliques et en particulier dans les premiers stades de la déformation. Si on ne prend pas en compte la viscoélasticité, il devient difficile de modéliser correctement des essais tels que ceux de spectro-mécanique ou de relaxation.

Le modèle des volumes libre permet cependant de modéliser correctement et simplement les contraintes d'écoulement des verres métalliques ainsi que les courbes de compression (en introduisant éventuellement une contribution élastique à la déformation).

2.1.1.2 Modèle d'Argon

Le modèle à haute température développé par Argon [Argon, 1979] aboutit à une équation de base ayant une forme similaire à celle utilisée dans le modèle des volumes libres mais pour la déformation viscoélastique :

$$\dot{\gamma}_{viscoelast} = \alpha \gamma_0 \nu \sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 \Omega_f}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (\text{IV.5})$$

avec α la fraction de matière participant à la déformation (que l'on peut considérer comme égale à une concentration en défauts).

Le modèle d'Argon n'a été finalement que peu utilisé pour modéliser le comportement mécanique des verres métalliques. Les principaux freins à son utilisation sont les suivants :

- La définition de la concentration en défauts, qui est le centre du modèle des volumes libres, est absente dans la vision développée par Argon. En effet, il n'y a pas de définition claire du paramètre α ni de son évolution avec la température ou la déformation.

- La modélisation de la déformation développée par Argon comporte, dans sa version complète, deux mécanismes de déformation distincts suivant que la déformation se produit à haute température et faible contrainte ou à basse température et haute contrainte. La compétition entre ces deux comportements distincts rend difficile l’application du modèle étant donné qu’il existe probablement une zone où ces deux comportements peuvent se produire simultanément.
- Le dernier frein à l’utilisation du modèle est lié à la transition entre la déformation viscoélastique et la déformation viscoplastique. Argon suppose en effet que ce sont des mécanismes de percolation entre les défauts cisailés qui permettent à la déformation initialement viscoélastique de devenir viscoplastique. Cette coalescence ajoute une complication supplémentaire.

Ce modèle a cependant l’avantage d’avoir un formalisme mathématique proche de celui du modèle des volumes libres qui permet effectivement de rendre compte de l’allure du comportement mécanique. De plus, le mécanisme à la base de la déformation comporte plusieurs atomes ce qui est en accord avec des résultats récents [Blétry, 2004; Heggen *et al.*, 2005].

2.1.1.3 Modèle des Défauts Quasi Ponctuels

Le modèle des défauts quasi ponctuels suppose une hiérarchisation des mouvements. Le mouvement permettant une déformation est précédé d’une série de mouvements élémentaires plus rapides. On peut alors écrire le temps caractéristique du processus hiérarchiquement corrélé :

$$\tau_{mol} = t_0 \left(\frac{\tau_\beta}{t_0} \right)^{\frac{1}{\chi}} \quad (\text{IV.6})$$

L’équation repose en particulier sur le paramètre χ ($0 < \chi < 1$) qui définit la corrélation existante entre le temps caractéristique des mouvements élémentaires (τ_β) et le temps caractéristique du processus de déformation (τ_{mol}). Il indique l’intensité des effets de corrélation : $\chi = 1$ pour des particules sans interaction (gaz) et $\chi = 0$ pour une corrélation maximale, respectivement on a alors : $\tau_{mol} \rightarrow \tau_\beta$ et $\tau_{mol} \rightarrow \infty$.

Ce modèle a été développé, à la base, pour rendre compte du comportement mécanique des polymères ce qui pose un certain nombre de problèmes dans son application aux VMM :

- Le mouvement élémentaire de constante de temps τ_β est interprété, dans le cas des polymères, comme correspondant à des mouvements de rotation des unités de répétition des macromolécules. Ces mouvements, parfois qualifiés de mouvement manivelle ou vilebrequin, sont une étape préliminaire au déclenchement de la déformation macroscopique. Ces mouvements élémentaires permettent de comprendre la relaxation dite β qui apparaît lors des expériences de spectromécanique avant la relaxation principale. Le sens physique de ce mouvement élémentaire est cependant beaucoup plus difficile à interpréter dans le cas des verres métalliques, d’autant plus que la relaxation β n’apparaît pas, en général, dans les verres métalliques.
- Le modèle des défauts quasi ponctuels est très performant pour rendre compte des phénomènes viscoélastiques rencontrés lors d’essais de spectromécanique. Il devient cependant plus complexe quand on veut modéliser les grandes déformations. Dans ce cas, on a le temps caractéristique

du mouvement élémentaire qui est modifié par la contrainte de cisaillement et par la pression hydrostatique alors que le paramètre χ varie en fonction de la déformation viscoélastique pour rendre compte du désordre. Même si ces variations sont compréhensibles, elles sont difficile à quantifier, toujours à cause du manque de définition du mécanisme de déformation.

- Le modèle des défauts quasi ponctuels a l'inconvénient de présenter un grand nombre de paramètres. Nous avons dénombré 6 paramètres pour modéliser le temps caractéristique de la déformation, 3 pour modéliser le régime de déformation linéaire et encore 5 pour modéliser le régime non linéaire. A ces paramètres sont souvent rajoutés des distributions (type Gaussienne ou Gumbell) des énergies d'activation et des temps caractéristiques de la déformation (voir notamment [Chabert, 2002] page 44 où les équations constitutives sont rassemblées).

Ce modèle, malgré ces défauts, s'adapte bien aux polymères, présente l'avantage de modéliser correctement les expériences de spectromécanique et évite l'utilisation d'énergies d'activation élevées comme c'est le cas dans les deux modèles précédents.

2.1.2 Bilan

Ces trois modèles ont été présentés par ordre croissant de complexité. Le modèle des volumes libres propose une approche simple qui permet de modéliser correctement la déformation viscoplastique mais la définition de ses défauts d'écoulement manque de stabilité. Le modèle des défauts quasi-ponctuels est complexe à interpréter dans le cas des verres métalliques et le nombre de paramètres qu'il nécessite est un frein à son utilisation. Le modèle d'Argon permet, quant à lui, d'interpréter les mécanismes à la base de la mobilité atomique. Il rend possible la modélisation des déformation viscoélastique et viscoplastiques tout en gardant un formalisme mathématique relativement simple. C'est pour ces raisons que nous avons décidé de l'utiliser dans ce travail.

Cependant, pour utiliser le modèle développé par Argon dans le but de modéliser des essais mécaniques, il faut combler certaines de ses lacunes. Il faudra tout d'abord définir le paramètre α (équation IV.5) qui correspond à la fraction du matériau participant à la déformation ; il s'agira donc de définir une concentration en défauts participants à la déformation viscoélastique. Nous allons, de plus, tenter de simplifier la modélisation de la déformation viscoplastique pour la rendre accessible analytiquement.

2.2 Modèle de déformation

Le modèle de déformation envisagé s'appuie donc fortement sur l'analyse effectuée par Argon et nous considérerons que la déformation s'effectue par cisaillement de zones plus sensibles à la contrainte de cisaillement que les autres. Ces zones sont approximativement sphériques et ont un diamètre de quelques atomes comme l'ont d'abord montré Argon et Shi [Argon and Shi, 1983]. Ces zones sont également en accord avec les volumes d'activation d'environ 10 à 20 atomes [Blétry, 2004; Reger-Leonhard *et al.*, 2000] classiquement mesurés dans le cas de la déformation des verres métalliques.

2.2.1 Mécanisme de déformation élémentaire

2.2.1.1 Déformation viscoélastique d'un défaut d'écoulement

Nous nous placerons dans le cas défini par Argon comme correspondant au mécanisme de déformation à haute température.

La Zone Cisailable (ZC) se déforme de manière homogène sous l'action de la contrainte. Le défaut d'écoulement passe alors de l'état non déformé de la figure IV.10.a à l'état déformé figure IV.10.b. Dans l'état déformé il est soumis à une contrainte de cisaillement τ et subit une déformation unitaire γ_0 .

Le mécanisme régissant cette déformation élémentaire a été défini par Argon et al. [Argon, 1979] et est rappelé chapitre I partie 5.2. Il est mathématiquement proche de celui utilisé par Spaepen, dans lequel la barrière énergétique ΔH_m à franchir pour le mouvement est biaisée par la contrainte de cisaillement. On aboutit finalement à une expression de la vitesse de déformation viscoélastique élémentaire ayant la forme suivante :

$$\dot{\gamma}_{viscoelast}^{unitaire} = \gamma_0 2\nu_H \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau\gamma_0\Omega_f}{2kT}\right) \quad (\text{IV.7})$$

avec Ω_f le volume élémentaire déformé et $\nu_H = \nu \exp(\Delta S_m/k)$, avec ν une fréquence de vibration et ΔS_m une entropie de migration. Dans ce cas, la formule IV.7 nous donne la déformation viscoélastique, contrairement au modèle des volumes libres qui donnait uniquement la déformation viscoplastique. En

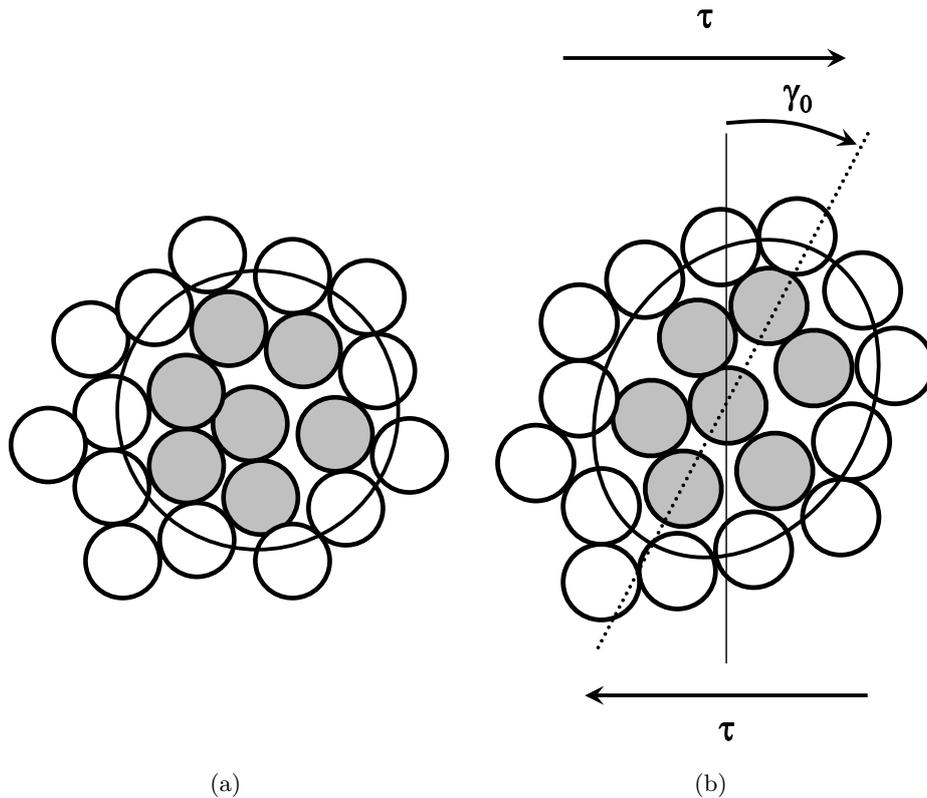


Fig. IV.10 : Représentation schématique 2D des défauts d'écoulement. (a) : défaut d'écoulement à l'état initial, correspondant à une zone sphérique de densité moindre par rapport au reste de l'amorphe. (b) : défaut d'écoulement déformé par une contrainte de cisaillement extérieure ; la contrainte est notée τ et la déformation unitaire est γ_0 .

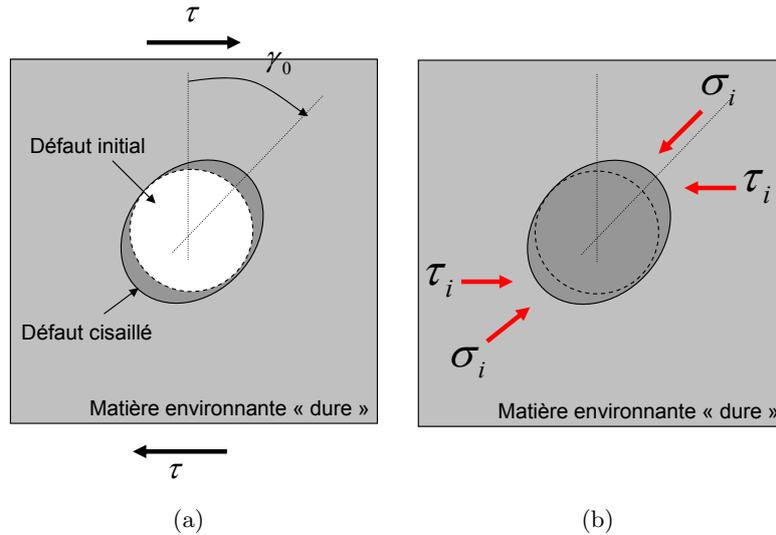


Fig. IV.11 : Représentation schématique 2D d'un défaut d'écoulement et de son milieu environnant. (a) : défaut d'écoulement déformé par une contrainte de cisaillement extérieure appliquée τ . (b) : Le retrait de la contrainte de cisaillement extérieure relâche la déformation emmagasinée dans le milieu environnant plus dense; ce milieu applique donc des contraintes de retour à l'équilibre σ_i et τ_i .

effet, la déformation de ce défaut d'écoulement provoque une déformation élastique de la zone périphérique plus dense; cette énergie élastique stockée dans la matrice environnante induit donc des contraintes de retour à la configuration initiale (σ_i et τ_i) si la contrainte extérieure appliquée est relâchée, comme nous l'avons représenté figure IV.11.

2.2.1.2 Déformation viscoplastique d'un défaut d'écoulement

Jusqu'ici nous avons uniquement reformulé le mécanisme à la base de la déformation développé par Argon. Pour passer de la déformation viscoélastique à la déformation viscoplastique, Argon suppose qu'il est nécessaire d'avoir deux défauts d'écoulement cisailés en contact pour aboutir à une réorganisation permettant de relaxer les contraintes; c'est donc la percolation de ZC qui permet, via une réorganisation atomique, la déformation viscoplastique. Cependant, il n'y a pas de raisons claires évoquées pour soutenir ce mécanisme de percolation et les essais réalisés pour essayer de le paramétrer n'ont pas donné de résultats très probants [Argon and Shi, 1982]. C'est pour ces raisons que nous avons décidé de simplifier le mécanisme à la base de la déformation viscoplastique.

Comme on le représente figure IV.11.a, le défaut d'écoulement déformé occupe un volume supplémentaire à celui occupé par le même défaut d'écoulement non déformé; ceci est dû au déplacement des atomes au cours du cisaillement qui perturbe sa structure initiale. Cette dilatation va créer la force motrice permettant aux atomes de se réorganiser par des mouvements de diffusion atomique à courte distance qui permettront de relaxer les contraintes environnantes. Le temps nécessaire de réorganisation sera proche du temps nécessaire à la relaxation structurale et nous le noterons t_{rs} . Au terme de cette réorganisation, la ZC aura relaxé les contraintes résiduelles dues à son environnement et la déformation, qui était viscoélastique dans un premier temps, devient viscoplastique. Nous supposons donc que chaque

défaut cisailé est en mesure de se réorganiser sans qu'il ne soit nécessaire d'impliquer des phénomènes de percolation. Les différentes étapes du cisaillement d'un défaut sont ainsi regroupées dans le schéma IV.12.

2.2.2 Retour à la déformation globale

Lorsqu'un solide est soumis à une contrainte, on peut décomposer sa réponse en déformation en trois composantes. Dans le cas d'une sollicitation en cisaillement, sa vitesse de déformation totale va donc avoir la forme suivante :

$$\dot{\gamma}_{totale} = \dot{\gamma}_{elast} + \dot{\gamma}_{viscoelast} + \dot{\gamma}_{viscoplast} \quad (IV.8)$$

où $\dot{\gamma}_{elast}$ est la composante élastique de la vitesse de déformation, $\dot{\gamma}_{viscoelast}$ la composante viscoélastique et $\dot{\gamma}_{viscoplast}$ la composante viscoplastique. La vitesse de déformation élastique est facile à définir en fonction du module de cisaillement G :

$$\dot{\gamma}_{elast} = \dot{\tau}/G \quad (IV.9)$$

La somme des deux autres vitesses de cisaillement (viscoélastique et viscoplastique) sera égale à la vitesse de déformation locale pondérée par la concentration en défauts d'écoulement C_d . Il faudra, par la suite, définir les cinétiques de réorganisation du défaut pour séparer la contribution viscoplastique :

$$\dot{\gamma}_{viscoelast} + \dot{\gamma}_{viscoplast} = C_d \gamma_0 2\nu_H \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 \Omega_f}{2kT}\right) \quad (IV.10)$$

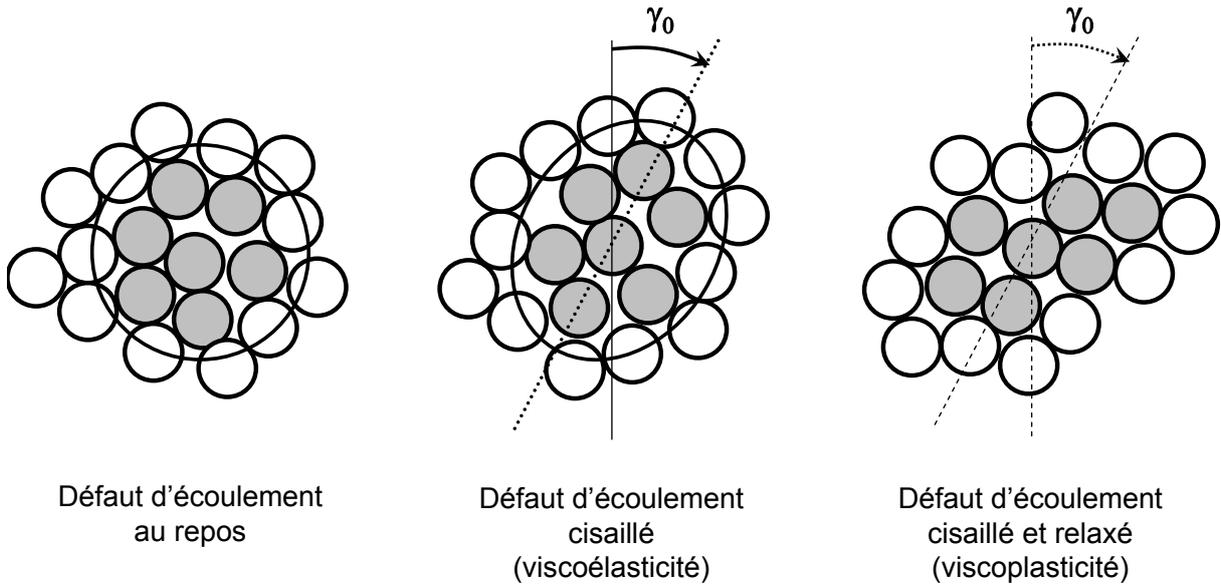


Fig. IV.12 : Évolution d'un défaut d'écoulement passant d'un état au repos vers un états cisailé (correspondant à une déformation viscoélastique) puis vers un état relaxé (correspondant à une déformation viscoplastique).

Cette concentration en défauts d'écoulement correspond à la fraction de matière participant à la déformation (α) comme définie dans le modèle d'Argon et il est nécessaire de calculer sa valeur ainsi que l'influence des paramètres extérieurs (température et contrainte) sur cette valeur.

2.2.2.1 Les défauts d'écoulement

Nous avons jusqu'à présent défini les mécanismes de base de la déformation élastique, viscoélastique et viscoplastique (en partie pour cette dernière composante). Les mécanismes de relaxation des défauts d'écoulement cisailés qui permettent le passage de la déformation viscoélastique à la déformation viscoplastique auront une constante de temps qui est proche de celle correspondant à la relaxation structurale (que nous avons appelé t_{rs}). Il est donc nécessaire, avant d'aborder la déformation viscoplastique, de définir les défauts d'écoulement, leur concentration à l'équilibre et les mécanismes de relaxation structurale. Cette partie est traitée dans l'annexe D et nous ne rappelons ici que les équations résultantes ainsi que les valeurs numériques trouvées à l'aide de mesures de DSC pour les différents paramètres.

La concentration en défaut d'écoulement à l'équilibre thermodynamique C_d^e est une fonction de la température et peut s'exprimer par :

$$C_d^e = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right)} \quad (\text{IV.11})$$

où $\Delta H_f = 14.2 \text{ kJ/mol}$ est l'enthalpie de formation d'un défaut d'écoulement, $\Delta S_f = 6.3 \text{ J/(mol}\cdot\text{C)}$ est l'entropie de formation. La concentration en défauts d'écoulement C_d tend à se rapprocher de sa concentration à l'équilibre. Le mécanisme de retour à l'équilibre a été décrit par le modèle de relaxation structurale suivant :

$$\frac{\partial C_d(t)}{\partial t} = -C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{t_{rs}} \quad (\text{IV.12})$$

où $C_d(t)$ est la concentration en défauts d'écoulement à l'instant t et où le temps de relaxation structurale, t_{rs} , varie avec la température en suivant une loi de type Arrhénius :

$$t_{rs} = t_0 \exp\left(\frac{Q_{rs}}{RT}\right) \quad (\text{IV.13})$$

$Q_{rs} = 175 \text{ kJ/mol}$ est l'énergie d'activation du phénomène de relaxation structurale et $t_0 = 3,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ est un temps caractéristique.

2.2.2.2 Variation de la concentration en défauts d'écoulement et déformation viscoplastique

La déformation viscoélastique des ZC crée des déformations de cisaillement et une dilatation du milieu environnant. Cette augmentation locale de volume provoque une diminution mesurable de la densité au cours de la déformation dans le régime homogène comme l'ont montré Harms et al. [Harms *et al.*, 2003]. Le mécanisme de déformation viscoélastique a donc tendance à dilater le verre métallique et nous supposons par conséquent, comme dans le cas du modèle des volumes libres, que la déformation crée des défauts d'écoulement. Nous supposons de plus que la création de défauts d'écoulement est

proportionnelle à la déformation viscoélastique, considérant que chaque défaut d'écoulement cisailé aboutit à la même déformation et impose la même dilatation au milieu environnant. Nous supposons donc que :

$$\dot{C}_d^{creation} = a_d \dot{\gamma}_{viscoelast} \quad (IV.14)$$

Cette augmentation de la concentration en défauts d'écoulement a pour conséquence d'éloigner le système de son équilibre thermodynamique. Les mécanismes de relaxation structurale seront donc activés pour ramener le système à l'équilibre thermodynamique selon les équations IV.12 et IV.13 définies précédemment et dont les paramètres ont été calculés via la modélisation de la DSC (voir annexe D). On a donc une équation globale de l'évolution de la concentration en défauts d'écoulement au cours de l'essai qui a la forme suivante :

$$\dot{C}_d = a_d \dot{\gamma}_{viscoelast} - C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{t_{rs}} \quad (IV.15)$$

On a donc finalement un équilibre qui se crée entre une désorganisation du matériau due à la déformation viscoélastique et une relaxation structurale qui tend à ramener la matériau dans son état d'équilibre thermodynamique ce qui est assez proche de la vision de type volumes libres. Cette évolution de la concentration en défauts sera primordiale pour définir le régime transitoire de la déformation.

Tous les défauts d'écoulement créés au cours de la déformation sont dus à la déformation viscoélastique et, par conséquent, tous les défauts d'écoulement annihilés correspondent à la création de déformation viscoplastique par la relaxation des contraintes internes (dans le cas simplifié où le matériau était à l'équilibre thermodynamique au début de l'essai). On peut donc en déduire la vitesse de déformation viscoplastique en fonction du taux de relaxation structurale :

$$\dot{\gamma}_{viscoplast} = C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{a_d t_{rs}} \quad (IV.16)$$

2.2.2.3 Résumé des équations

Nous allons ici résumer les diverses équations définissant le comportement mécanique en nous plaçant dans le cadre d'essais de compression. $\dot{\epsilon}_{totale}$, $\dot{\epsilon}_{elast}$, $\dot{\epsilon}_{viscoelast}$, $\dot{\epsilon}_{viscoplast}$ sont respectivement les vitesses de déformation imposées, élastique, viscoélastique et viscoplastique dans le cadre d'un essai de compression et σ la contrainte de compression. Les équations donnant le comportement mécanique sont donc les suivantes :

$$\dot{\epsilon}_{totale} = \dot{\epsilon}_{elast} + \dot{\epsilon}_{viscoelast} + \dot{\epsilon}_{viscoplast} \quad (IV.17)$$

avec :

$$\dot{\epsilon}_{elast} = \dot{\sigma} / E \quad (IV.18)$$

$$\dot{\epsilon}_{viscoelast} + \dot{\epsilon}_{viscoplast} = C_d \frac{\gamma_0 2\nu_H}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma \gamma_0 \Omega_f}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (IV.19)$$

et, dans le cas où le matériau était à l'équilibre thermodynamique en début d'essai :

$$\dot{\varepsilon}_{viscoplast} = C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{\sqrt{3}a_d t_{rs}} \quad (\text{IV.20})$$

L'évolution de la concentration en défauts d'écoulement est donnée par :

$$\dot{C}_d = a_d \sqrt{3} \dot{\varepsilon}_{viscoelast} - C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{t_{rs}} \quad (\text{IV.21})$$

où la concentration en défauts d'écoulement à l'équilibre et le temps de relaxation structurale sont définis par :

$$C_d^e = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_f}{kT}\right)} \quad (\text{IV.22})$$

$$t_{rs} = t_0 \exp\left(\frac{Q_{rs}}{RT}\right) \quad (\text{IV.23})$$

Le tableau 15 résume les différents paramètres. On a également rappelé les valeurs connues dans le cas où on les a déjà mesurés par des mesures de DSC. Il reste cependant 6 paramètres à déterminer pour pouvoir modéliser les essais mécaniques : a_d , γ_0 , ν , ΔG_m , Ω_f et G . On a une idée qui peut être assez précise de la valeur que doivent prendre ces paramètres pour qu'ils gardent une signification physique :

- a_d correspond au facteur de proportionnalité entre la déformation viscoélastique et la création de défauts d'écoulement. La valeur attendue est difficile à donner mais on peut supposer qu'elle est inférieure à 1.
- γ_0 correspond à la déformation unitaire d'une Zone Cisailée et sa valeur sera donc de l'ordre de 0.1 et dans tous les cas inférieure à 1. Argon et Shi ont mesuré une valeur de l'ordre de 0.13 à l'aide d'expériences 2D sur des bulles de savon [Argon and Shi, 1982].
- La fréquence de vibration ν_H devrait prendre une valeur proche de la fréquence de Debye pondérée par un terme entropique. Cependant, le mécanisme mis en jeu n'étant pas monoatomique, il est probable que cette fréquence soit perturbée.
- L'énergie d'activation ΔH_m devrait être de l'ordre de 400 à 500 kJ/mol comme on la mesure dans le cas du modèle des volumes libres et il sera intéressant de justifier cette valeur, d'autant plus que cette énergie ne comprend pas l'énergie de création de défauts (comme c'est le cas dans le modèle des volumes libre).
- Le facteur $\gamma_0 \Omega_f$ nous donnera vraisemblablement des valeurs de l'ordre de 200 \AA^3 . Soit un volume d'activation $\Omega_f = 1500 \text{ \AA}^3$. Le diamètre de ce volume d'activation est équivalent à 5 atomes dans le cas du Vit1 (un diamètre moyen de $1,4 \text{ \AA}$ a été calculé par la moyenne pondérée des atomes des éléments présents). Ce volume d'activation correspond à toute la zone activée lors du cisaillement, soit au défaut d'écoulement et à la zone périphérique déformée élastiquement.
- Le module d'Young E devrait quant à lui être inférieur à la valeur mesurée à température ambiante qui vaut 96 GPa. Si on regarde l'évolution G'/G_u obtenue en spectromécanique figure IV.8 lors d'une montée en température on se rend compte que, dans les températures correspondant à celles des essais mécaniques, la valeur du module de stockage peut diminuer assez fortement.

t_0	Q_{rs}	ΔS_f	ΔH_f	a_d	γ_0	ν_H	ΔH_m	Ω_f	G
$3,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$	175 kJ/mol	$6.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{°C)}$	14.2 kJ/mol	?	?	?	?	?	?

Tab. 15 : Ensemble des paramètres du modèle de déformation mécanique ainsi que leurs valeurs dans le cas où on les connaît.

Nous allons donc, dans la suite, fixer les paramètres nécessaires à la modélisation mécanique. Nous essayerons de fixer la majorité des valeurs à l'aide des contraintes d'écoulement en régime permanent. Ces valeurs seront ensuite injectées pour modéliser des courbes de compression dans le but de limiter les paramètres de "fit" bruts, le but de cette analyse étant de voir, au travers de paramètres physiques crédibles, quelle est la différence entre les courbes expérimentales et le modèle proposé.

2.3 Modélisation des essais de compression

Nous allons dans cette partie appliquer le modèle à quelques essais de compression à différentes températures et vitesses de déformation, dans le but de vérifier sa capacité à modéliser les régimes permanents. Nous analyserons ensuite la capacité des valeurs obtenues à modéliser les régimes transitoires.

Nous définissons pour la suite $\dot{\epsilon}_0$ par :

$$\dot{\epsilon}_0 = \frac{\gamma_0 2\nu_H}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (\text{IV.24})$$

2.3.1 Modélisation du régime permanent

Nous nous plaçons ici en régime permanent, ce qui signifie que $\dot{\sigma} = 0$ et que par conséquent la concentration en défauts a atteint son niveau stationnaire : $\dot{C}_d = 0$.

On obtient en conséquence un système de deux équations couplées relativement simple :

$$\dot{\epsilon}_{totale} = C_d \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma \gamma_0 \Omega_f}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (\text{IV.25})$$

et

$$0 = a_d \sqrt{3} \dot{\epsilon}_{viscoelast} - C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{t_{rs}} \quad (\text{IV.26})$$

Pour modéliser le régime permanent, nous aurons donc 3 inconnues à déterminer ($\dot{\epsilon}_0$, $\gamma_0 \Omega_f$ et a_d) alors que nous connaissons un ensemble de couples $(\sigma, \dot{\epsilon}_{totale})$ à différentes températures. Pour limiter les possibilités, nous procéderons en deux temps ; nous nous placerons tout d'abord dans un cas simplifié qui nous permettra d'avoir une valeur approximative du volume d'activation apparent $\gamma_0 \Omega_f$, puis nous déterminerons les paramètres dans le cas présenté ci-dessus.

2.3.1.1 Calcul à concentration en défauts constante

Nous supposons que le taux de défauts est constant et qu'il est égal à sa valeur à l'équilibre thermodynamique $C_d(T) = C_d^e(T)$ (cela signifie que $a_d = 0$). La détermination du volume d'activation doit être faite à partir des couples $(\sigma, \dot{\epsilon}_{totale})$ issus des essais expérimentaux. Dans le cas où des overshoots sont présents, la question se pose de la contrainte à retenir : contrainte pic ou contrainte plateau. En effet,

l'équation IV.25 définit une relation univoque entre la contrainte et la vitesse de déformation (pour une température donnée). Afin de se rapprocher des conditions isostructure, il est préférable de retenir les contraintes maximales des overshoots [Blétry, 2004]. Nous avons donc deux paramètres à adapter ; en se plaçant dans le plan $(\sigma, \dot{\epsilon}_{totale})$, on peut positionner les résultats expérimentaux à différentes températures et tracer les courbes $\dot{\epsilon}_{totale} = f(\sigma)$ à l'aide de l'équation IV.25. On se rend compte que le paramètre $\dot{\epsilon}_0$ fait varier la pente à l'origine de ces courbes alors que le volume d'activation apparent $\gamma_0\Omega_f$ permet d'adapter la courbure. Les courbes de la figure IV.13 montrent les points expérimentaux et les courbes théoriques issus de cette modélisation pour différentes températures. Nous n'avons pas déterminé les paramètres pour les deux plus hautes températures (400°C et 410°C) car nous n'avons pas suffisamment de points expérimentaux dans le régime Non Newtonien, ce qui rend difficile l'adaptation des paramètres. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 16.

Températures	340	350	360	373	380	390
$\dot{\epsilon}_0$ (s^{-1})	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$
$\gamma_0\Omega_f$ (\AA^3)	205	215	210	195	200	230

Tab. 16 : Valeurs des variables ajustées sur la loi en sinus hyperbolique pour fitter les résultats expérimentaux dans le cas où la concentration en défauts est supposée constante et égale à la concentration en défauts à l'équilibre

On détermine de cette manière un volume d'activation apparent moyen de 210\AA^3 en bon accord avec ce qui a été trouvé par Reger-Leonhard [Reger-Leonhard *et al.*, 2000] ou Bletry [Blétry, 2004] dans deux autres nuances base Zr. Cette valeur nous donne un point de référence pour l'approche plus globale qui va suivre. De plus, on peut remarquer qu'un modèle de type volume libre avec la même hypothèse de concentration en défauts constante aboutirait à un volume d'activation apparent identique (voir [Bletry *et al.*, 2004]).

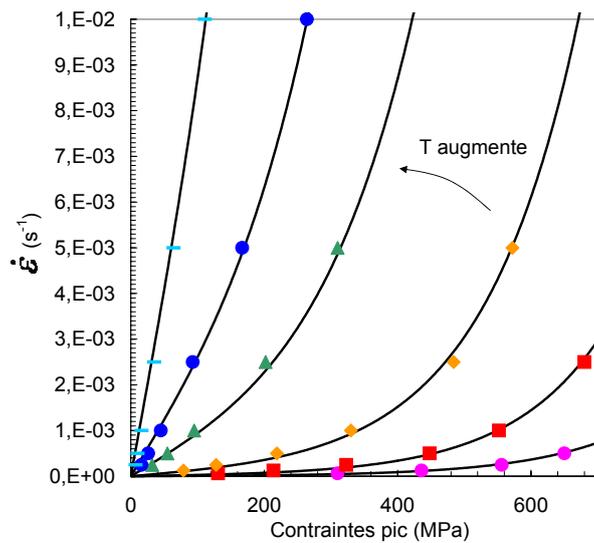


Fig. IV.13 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte mesurée par sauts de vitesse pour différentes températures : 340°C, 350°C, 360°C, 373°C, 380°C et 390°C. Les courbes représentent l'ajustement à l'aide de l'équation IV.25.

2.3.1.2 Calcul à concentration en défauts variable

Nous allons maintenant déterminer l'ensemble des paramètres définissant l'écoulement en régime permanent. Le couple $(\sigma, \dot{\epsilon}_{totale})$ qui nous intéresse correspondra donc aux plateaux d'écoulement pour différentes températures.

La connaissance des valeurs de $\dot{\epsilon}_0$, $\gamma_0\Omega_f$ et a_d nous permet de connaître, pour chaque contrainte donnée, les valeurs de concentration en défauts d'écoulement ainsi que les vitesses de déformation correspondantes, grâce à la résolution des équations IV.25 et IV.26 ; nous sommes donc en mesure de fitter les valeurs expérimentales.

Si nous imposons un volume d'activation constant de 210 \AA^3 , nous nous rendons compte qu'il n'est pas possible de rendre compte des résultats expérimentaux avec une valeur unique de a_d . La variation de $\dot{\epsilon}_0$ est insuffisante pour obtenir l'évolution sur la gamme de température étudiée comme le montre la figure IV.14.

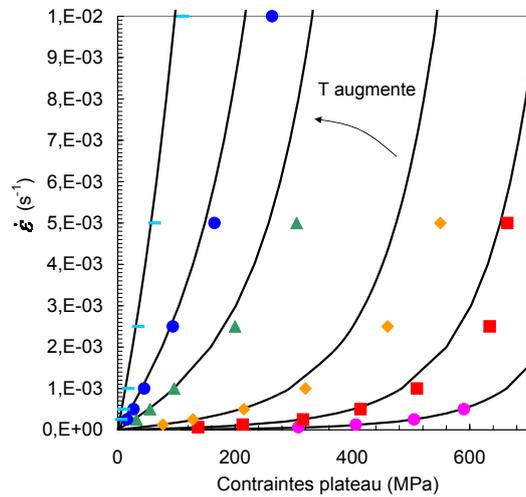


Fig. IV.14 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte plateau mesurée par sauts de vitesse pour différentes températures : 340°C , 350°C , 360°C , 373°C , 380°C et 390°C . Les courbes représentent l'ajustement à l'aide des équations IV.25 et IV.26. On fixe $\gamma_0\Omega_f = 210 \text{ \AA}^3$ et $a_d = 0,2$ (permet de fitter les points expérimentaux à 340°C). On se rend compte que cela ne marche pas.

On est donc obligé de faire évoluer en parallèle un couple de paramètres en fixant le troisième : soit $(\dot{\epsilon}_0, a_d)$ soit $(\dot{\epsilon}_0, \gamma_0\Omega_f)$. On est alors capable, dans les deux cas, de modéliser les régimes permanents pour les différentes températures d'analyse comme on le voit sur les courbes IV.15.a pour le couple $(\dot{\epsilon}_0, a_d)$ et IV.15.b pour le couple $(\dot{\epsilon}_0, \gamma_0\Omega_f)$. Les valeurs utilisées pour fitter les courbes dans ces deux cas sont rassemblées dans le tableau 17. On se rend compte que, lorsque la température augmente, il est nécessaire de diminuer, soit le volume d'activation apparent soit le taux de création de défauts, pour fitter correctement les valeurs expérimentales. Une diminution du volume d'activation a déjà été mesurée, dans le cadre du modèle des volumes libres, sur deux autres verres métalliques base Zr [Blétry, 2004]. Cependant, cette variation n'a pas été mise en avant du fait d'un intervalle de températures de mesures relativement faible.

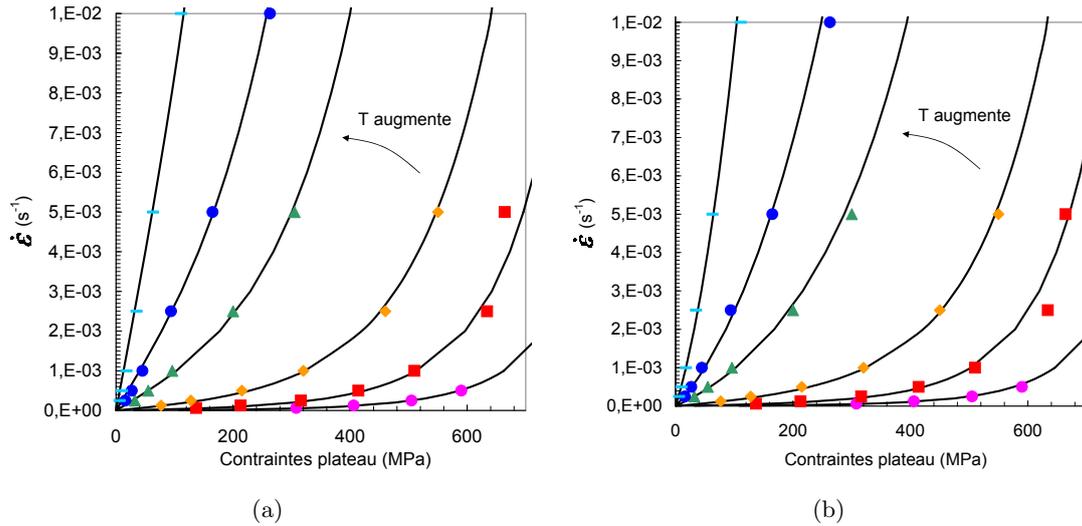


Fig. IV.15 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte plateau mesurée par sauts de vitesse pour différentes températures : 340°C, 350°C, 360°C, 373°C, 380°C et 390°C. Les courbes représentent l'ajustement à l'aide des équations IV.25 et IV.26. Les couples ajustables sont soit $(\dot{\epsilon}_0, a_d)$ dans le cas de la figure (a) (on fixe alors $\gamma_0\Omega_f = 210 \text{ \AA}^3$); soit $(\dot{\epsilon}_0, \gamma_0\Omega_f)$ dans le cas de la figure (b) (on fixe alors $a_d = 1$).

Températures	340	350	360	373	380	390
	$\gamma_0\Omega_f$ constant = 210 \AA^3					
$\dot{\epsilon}_0$ (s^{-1})	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
a_d	0,2	0,1	0,01	0,001	0	0
	a_d constant = 1					
$\dot{\epsilon}_0$ (s^{-1})	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
$\gamma_0\Omega_f$ (\AA^3)	188	177	139	101	75	50

Tab. 17 : Valeurs des variables ajustées pour fitter les résultats expérimentaux dans les cas où on fixe un volume d'activation apparent ou dans le cas où on fixe un taux de création de défauts.

Avant d'aborder la modélisation des courbes de compression, nous devons choisir une des deux méthodes de fit utilisées. Nous choisissons de garder a_d constant et d'autoriser une variation du volume d'activation pour deux raisons : premièrement, parce que le paramètre a_d est le seul paramètre qui peut nous permettre d'ajuster la hauteur des overshoots et deuxièmement parce que la diminution de a_d l'amène à des valeurs nulles pour des températures $T \geq 380^\circ\text{C}$. Cela signifie qu'il n'y a plus de création de défauts par la déformation et donc plus d'overshoots possibles, alors que nous en avons observé expérimentalement pour des températures supérieures à 380°C.

La dépendance à la température du paramètre $\dot{\epsilon}_0$ peut être modélisé avec une bonne précision par une loi de type Arrhénius qui nous permet de calculer les paramètres $\frac{\gamma_0 2\nu_H}{\sqrt{3}}$ et ΔH_m . Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 18.

t_0	Q_{rs}	S_f	H_f	
$3, 5 \cdot 10^{-14} s$	$175 kJ/mol$	$6.3 J/(mol \cdot ^\circ C)$	$14.2 kJ/mol$	
a_d	$\gamma_0 \Omega_f$	$\frac{\gamma_0 2\nu_H}{\sqrt{3}}$	ΔH_m	E
1	varie	$1, 54 \cdot 10^{40}$	$518 kJ/mol$	$15 GPa$

Tab. 18 : Ensemble des paramètres et des valeurs utilisées pour le modèle de déformation mécanique. Le volume d'activation varie suivant les valeurs définies dans le tableau 17.

2.3.2 Modélisation de courbes de compression

L'ensemble des paramètres nécessaires à la modélisation est maintenant identifié et résumé dans le tableau 18 et on est donc en mesure de modéliser les courbes de compression (nous fixerons la valeur du module d'Young à 15 GPa pour rendre compte de la pente à l'origine des courbes de compression). Un programme de simulation numérique nous permet de connaître, pour une température et une vitesse de déformation donnée, la contrainte, la déformation élastique, la déformation viscoélastique et la déformation viscoplastique en fonction de la déformation totale.

Les résultats obtenus pour une température de $360^\circ C$ et une vitesse de déformation de $10^{-3} s^{-1}$ sont montrés dans les figures IV.16. La figure IV.16.a montre les déformations élémentaires simulées (élastique, viscoélastique et viscoplastique) ainsi que la contrainte simulée en fonction de la déformation totale. Il est difficile de connaître la pertinence des différentes contributions de la déformation étant donné que nous n'avons pas de données expérimentales sur ces déformations élémentaires. On peut cependant remarquer que l'allure des différentes contributions est en très bon accord avec ce qui a été mesuré dans le cas de polymères par R. Quinson [Quinson, 1995]. Etant donné que le comportement rhéologique des polymères est très similaire à ce que l'on rencontre dans le cas des verres métalliques, on peut penser que l'allure des courbes est correcte. Une étude serait nécessaire pour mesurer les différentes contributions et valider notre approche.

La contrainte simulée est comparée à la courbe expérimentale dans la figure IV.16.b et montre une bonne correspondance. La différence entre les contraintes plateau est de 12 MPa environ, correspondant à approximativement 4% d'erreur. L'amplitude $\Delta\sigma$ du pic simulé est de 40 MPa contre environ 30 MPa pour l'expérimental. On est donc en mesure de modéliser correctement les courbes de compression et ceci avec moins de paramètres directement ajustés sur les courbes de compression que dans le cas du modèle des volumes libres.

Ce modèle nécessite encore du travail pour ajuster les paramètres et comprendre leur influence. On peut cependant regarder l'influence de la température d'essai sur les résultats. La courbe IV.17 montre les résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour une température de $373^\circ C$ et deux vitesses de déformation de $5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. On se rend compte que les contraintes plateaux théoriques et expérimentales sont en bon accord alors que la hauteur des pics ne correspond plus. En effet, le pic simulé est, pour les deux vitesses envisagées, plus important que celui observé expérimentalement et un travail reste nécessaire pour mieux prendre en compte le régime transitoire. On peut influencer sur la hauteur de ce pic de diverse manière et la plus immédiate serait de diminuer le taux de création de défauts en prenant les paramètres définis dans le tableau 17, comme montré également dans la figure IV.17. Rien ne justifie cependant cette diminution même si une évolution similaire a été supposée dans

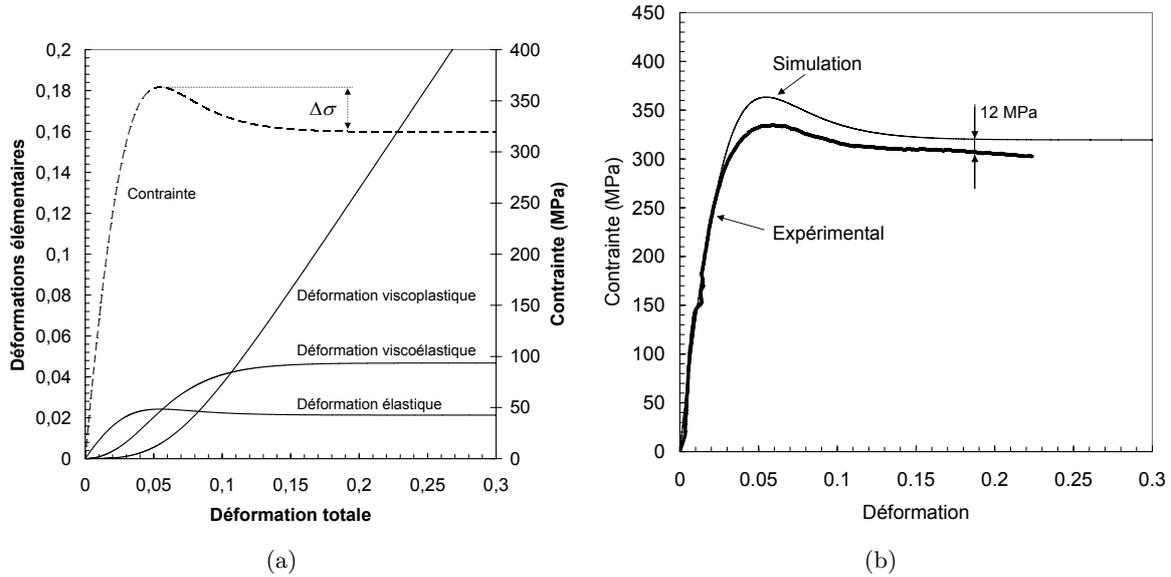


Fig. IV.16 : (a) : Résultat issu du modèle de déformation à une vitesse de déformation de $1.10^{-3} s^{-1}$ et une température de $360^{\circ}C$; les déformations élémentaires (élastique, viscoélastique et viscoplastique) ainsi que la contrainte sont représentés en fonction de la déformation totale. (b) : La contrainte simulée est comparée à la courbe expérimentale.

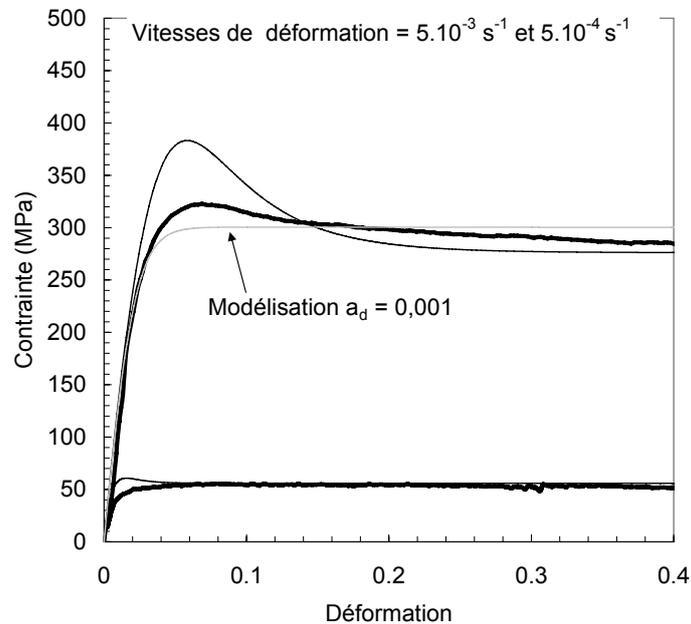


Fig. IV.17 : Résultats expérimentaux (en traits gras) et théoriques (en traits fins) obtenus pour une température de $373^{\circ}C$ et deux vitesses de déformation de $5.10^{-3} s^{-1}$ et $5.10^{-4} s^{-1}$. Les paramètres de la simulation sont ceux définis dans le tableau 18 sauf dans le cas de la courbe indiquée où on montre le cas où a_d est très faible.

le cas du modèle des volumes libres par Heggen et al. [Heggen *et al.*, 2005].

2.4 Discussion sur les paramètres obtenus

Dans la partie précédente nous avons montré que l'approche proposée semblait en mesure de modéliser les essais mécaniques, pour peu que l'on ajuste plus finement les paramètres. Nous avons cependant une idée suffisamment précise des valeurs des variables du modèle pour discuter de leur crédibilité.

Le taux de création de défauts a_d prend des valeurs comprises entre 0 et 1, ce qui est dans l'ordre de grandeur des valeurs attendues définies partie 2.2.2.3. Il est cependant possible que ce taux de création de défauts varie avec la température, ce qui reste difficile à interpréter.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la valeur du volume d'activation apparent $\gamma_0\Omega_f$ de 210 \AA^3 en accord avec des études antérieures sur d'autres verres métalliques massifs base Zr [Blétry, 2004; Reger-Leonhard *et al.*, 2000]. Sachant qu'on s'attend à ce que le cisaillement unitaire soit compris entre 0,1 [Argon and Shi, 1982] et 1 ; nous obtenons donc un volume d'activation compris entre 200 et 2000 Å^3 correspondant à des zones ayant un diamètre équivalent entre 3 et 6 atomes.

Nous avons finalement introduit une possible diminution de la valeur du volume d'activation avec la température qui a été diminué à des valeurs allant jusqu'à 50 \AA^3 à 500 \AA^3 (diamètres compris entre 2 et 4 atomes). Cette diminution n'est cependant nécessaire dans notre cas que sous certaines conditions : intervalle de températures d'analyse suffisamment grand et a_d constant.

Une valeur très importante du facteur pré-exponentiel a été trouvé : $\frac{\gamma_0 2\nu_H}{\sqrt{3}} \simeq 1.10^{40}$ correspondant à une valeur de ν_H du même ordre de grandeur. Etant donné que $\nu_H = \nu \exp(\Delta S_m/k)$ cela correspondrait à une entropie de migration élevée $\Delta S_m \simeq 60.k$. Ces valeurs sont classiquement observées dans les verres métalliques [Blétry, 2004; Deng *et al.*, 1993] et sont généralement interprétées comme la signature d'un phénomène impliquant un grand nombre d'atomes, ce qui semble cohérent avec notre approche.

La valeur de l'énergie d'activation est un point central dans tous les phénomènes de déformation et de diffusion dans les verres métalliques. Cette valeur est plus importante que ce qui est classiquement mesuré dans les matériaux cristallins métalliques et peut s'interpréter en argumentant sur des mécanismes mettant en jeu plusieurs atomes. Il reste cependant des interrogations quant à la pertinence de cette valeur, en particulier si on regarde l'évolution de l'énergie d'activation depuis la zone vitreuse jusqu'à la fusion du matériau. On constate alors qu'il existe des discontinuités d'énergie d'activation entre l'état vitreux et l'état de liquide surfondu puis entre l'état de liquide surfondu et l'état liquide, alors que le liquide surfondu est généralement considéré comme une zone de transition continue entre l'état vitreux et l'état liquide. L'annexe E propose une réflexion sur la valeur de cette énergie d'activation ainsi qu'une approche différente dans laquelle une énergie d'activation variable (justifiable dans le cas de notre approche) semble une alternative intéressante pour palier à ces discontinuités.

2.5 Bilan

Nous avons, dans cette partie proposé un modèle de déformation des verres métalliques et nous l'avons appliqué au comportement mécanique de notre alliage à haute température. Plusieurs points sont à souligner :

- Cette approche est basée sur un modèle multiatomique de la déformation et nous a permis de définir les trois composantes de la déformation, à savoir les composantes élastiques, viscoélastiques et viscoplastiques.
- Le mécanisme à la base de la déformation viscoélastique est directement tiré du modèle d'Argon mais les modifications suivantes ont cependant été apportées à son approche initiale. Une concentration en défauts d'écoulement a été définie pour palier au manque de définition du paramètre α dans le modèle d'Argon. De même, un mécanisme de création de défauts par la déformation ainsi que d'annihilation a été proposé (ces mécanismes sont fortement inspirés du mécanisme de création/annihilation de volumes libres dans le modèle des volumes libres). Finalement, dans l'optique de simplifier le modèle, le mécanisme pour l'optention de la déformation viscoplastique a été simplifié.
- Les régimes transitoires et permanents des essais de compression ont pu être modélisés en utilisant des paramètres en accord avec les hypothèses du modèle.

Ce modèle est cependant au début de son développement et il reste plusieurs points à vérifier où à améliorer. En particulier, la pertinence des déformations élémentaires (élastique, viscoélastique et viscoplastique) doit être vérifiée. De même, il reste un travail important pour comprendre l'influence de chacun des paramètres et pour améliorer leur ajustement.

On peut également envisager certaines évolutions pour permettre de modéliser correctement les courbes de spectromécaniques (en imaginant une distribution des défauts d'écoulement) où pour prendre en compte les phénomènes de localisation (en utilisant les concentration de contraintes générées par le cisaillement des défauts d'écoulement).

Cinquième partie

Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques à haute température

Nous allons nous intéresser, dans ce chapitre, à l'influence d'une cristallisation partielle sur les propriétés mécaniques dans le régime de déformation homogène. Des essais de grande déformation en compression ainsi que des essais de petites déformations (spectromécanique) seront analysés. Dans un deuxième temps, nous présenterons quelques résultats concernant l'effet de la déformation sur la cristallisation au travers d'essais de cristallisation sous contrainte.

1 Influence de la cristallisation sur les propriétés de mise en forme à haute température

Des essais de compression ont été effectués à des températures comprises entre 360°C et 390°C sur des échantillons partiellement cristallisés avant déformation. Nous nous intéresserons dans cette partie à l'influence de la cristallisation sur la déformation en régime permanent. Après avoir donné les résultats de ces essais, nous verrons l'influence de la cristallisation sur le facteur de renforcement et sur les énergies d'activation.

1.1 Mécanismes de déformation

La figure V.1 montre l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation à une température de 380°C pour différents états partiellement cristallisés. Les fractions cristallines de 7%, 17%, 27% et 32% correspondent aux traitements thermiques à 410°C alors que la fraction volumique de 16% correspond au traitement thermique à 373°C; ces traitements se différencient par le diamètre des cristaux qui est d'environ 30 nm pour les traitements à 410°C alors qu'il n'est que de 7 nm pour le traitement à 373°C. Le traitement à 410°C correspondant à 45% de cristaux n'a pas pu être déformé à cette température et l'échantillon s'est rompu. On remarque sur la figure V.1 que la cristallisation a globalement tendance à augmenter la viscosité et à diminuer la vitesse de déformation limite au dessus de laquelle on bascule en régime de déformation non Newtonien. Malgré ces changements, l'allure générale des courbes reste la même que celle observée pour l'amorphe. On peut, en effet, superposer l'ensemble des courbes, quelle que soit la fraction volumique de cristaux ou la température d'analyse, sans remarquer de différence dans leurs formes.

F_v	0%	7%	17%	27%	16%
Volumes d'activation (\AA^3)	210	190	200	210	210

Tab. 19 : Volumes d'activation moyens mesurés par la méthode décrite dans la partie 2.3.1.1 du chapitre IV où la concentration en défauts est constante.

Cette forme identique des courbes de viscosité suggère que les mécanismes de déformation sont similaires. On a donc calculé les volumes d'activation de la déformation viscoplastique dans les cas où c'était possible (fraction volumique de cristaux pas trop élevée). La méthode de mesure utilisée est la même que celle décrite dans la partie 2.3.1.1 du chapitre IV où l'on suppose une concentration en défauts constante (ce type d'analyse s'adapte aussi bien à notre approche qu'au modèle des volumes libres). Les valeurs moyennes que nous trouvons sur l'intervalle étudié sont très proches de celle obtenue

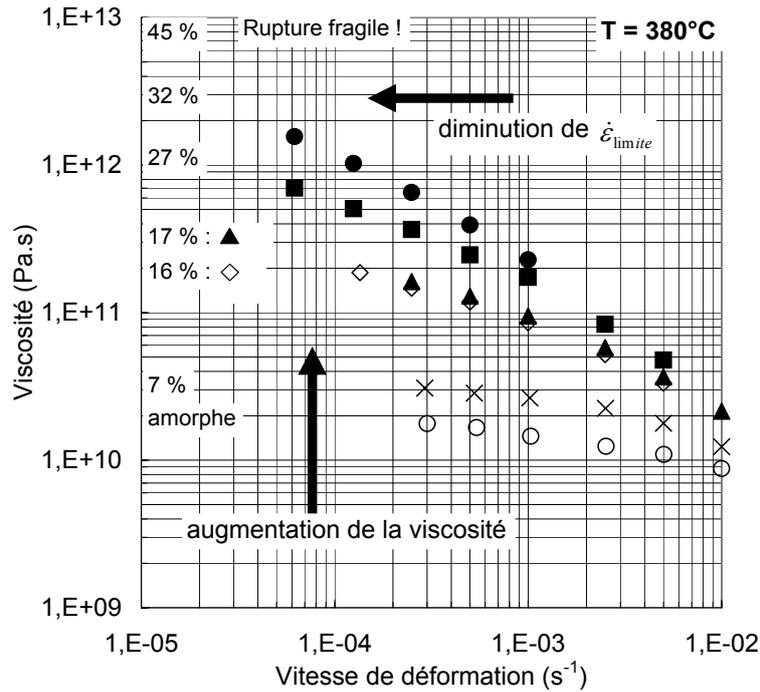


Fig. V.1 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour une température de 380°C et pour différents états partiellement cristallisés (on s'est assuré qu'il n'y avait pas d'évolution structurale au cours de l'essai). Les fractions cristallines de 7%, 17%, 27% et 32% correspondent aux traitements thermiques à 410°C alors que la fraction volumique de 16% correspond au traitement thermique à 373°C. L'augmentation de la fraction de cristaux provoque une augmentation de la viscosité ainsi qu'une diminution de la vitesse de déformation limite entre le régime Newtonien et non Newtonien

pour l'amorphe, comme le montre le tableau 19.

Il semble en conséquence que les mécanismes de déformation soient similaires dans la gamme étudiée ($F_v < 30\%$), indépendamment de la fraction de cristaux considérée. L'ajout de nanocristaux a alors pour conséquences essentielles de renforcer la matrice amorphe, ce qui provoque une augmentation de la viscosité et de perturber l'écoulement de la matrice, ce qui favorise le régime de déformation non Newtonien.

1.2 Valeurs de la viscosité

Une campagne d'essais a été menée pour les différents états microstructuraux précédents (l'échantillon cristallisé à 45% s'est toujours rompu quelles que soient les températures envisagées).

Les courbes de viscosité en fonction de la vitesse de déformation correspondant aux premiers temps de traitements (7%, 16% et 17%) sont données figures V.2 pour les différentes températures envisagées (on a également remis les résultats correspondants à l'amorphe). Nous avons également ajouté les viscosités Newtoniennes pour toutes les conditions envisagées. On peut noter que, dans le cas des échantillons partiellement cristallisés, la relation utilisée dans la partie 1.1.2 du chapitre IV ne marche plus et on n'est donc plus en mesure d'obtenir une courbe maîtresse des viscosités en traçant directement la viscosité normalisée η/η_N en fonction de la vitesse de déformation normalisée $\eta_N \dot{\epsilon}$ (η_N est la viscosité

Newtonienne). On a donc été obligé d'interpoler les courbes pour obtenir une approximation des viscosités Newtoniennes. Le résumé de ces valeurs est donné dans le tableau 20.

On remarque à nouveau la grande similitude entre les résultats des échantillons avec 16% et 17% de cristaux, bien que les tailles des cristaux soient différentes. Comme dans le cas du comportement mécanique à température ambiante, il semble que ce soit la fraction de cristaux qui fixe le comportement mécanique alors que la taille des cristaux a peu d'influence (pour les tailles étudiées ici).

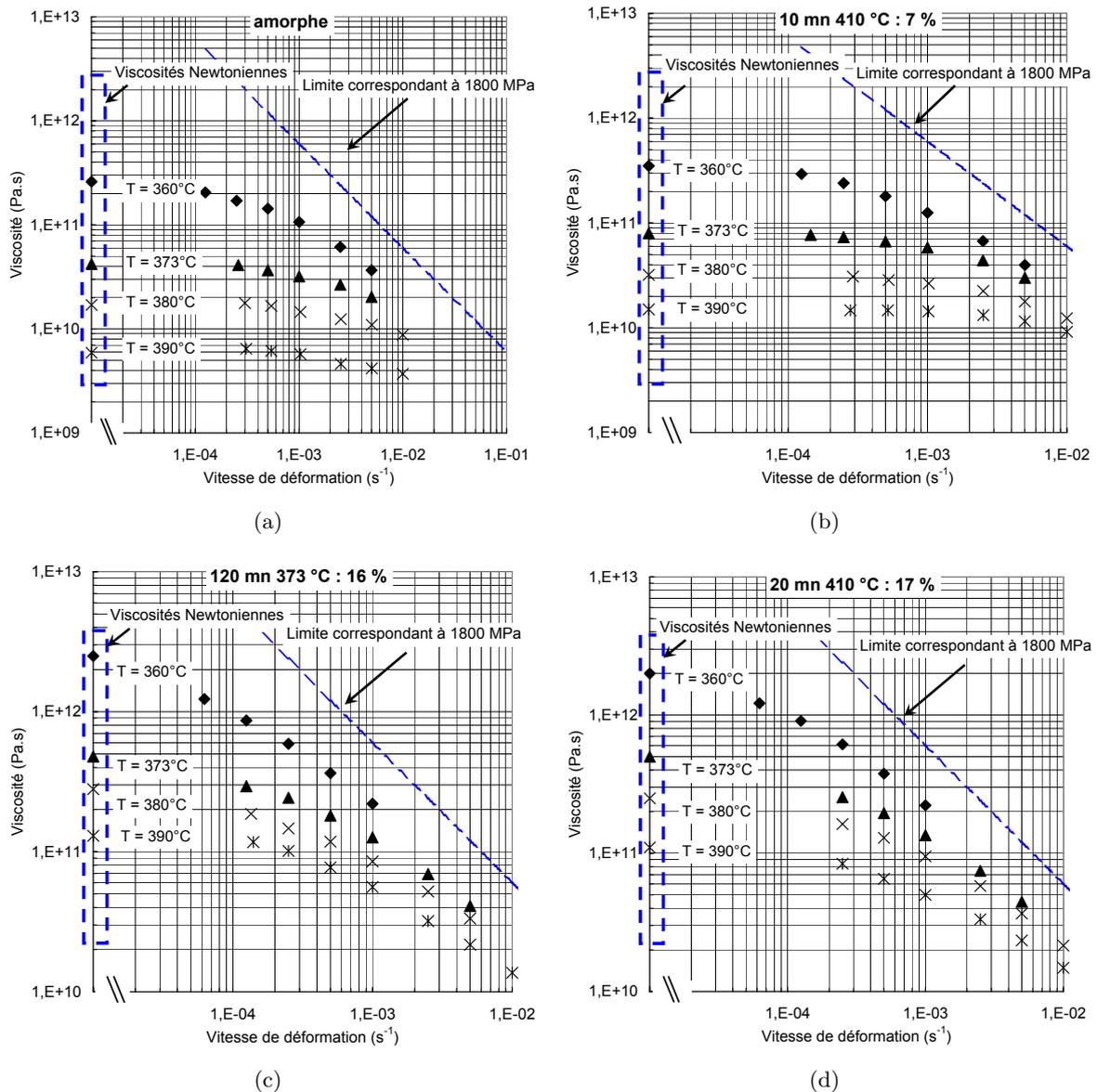


Fig. V.2 : Courbes de viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour différents états microstructuraux ; les traitements thermiques et les fractions de cristaux sont indiqués dans chaque figure. On a de plus indiqué l'extrapolation correspondant aux viscosités en régime Newtonien ainsi que la limite à rupture à température ambiante (1800 MPa).

Les viscosités en fonction de la vitesse de déformation pour les fractions de cristaux supérieures de 27 % et 32 % sont présentées figures V.3. Dans ce cas, la fraction de cristaux élevée aboutit à des comportements fortement non Newtoniens et quasiment insensibles à la vitesse de déformation. L'influence de la température sur la valeur de la viscosité est moins marquée et on remarque que pour une fraction de cristaux de 27 % les viscosités correspondants aux températures de 373°C et 380°C sont identiques. Cette moindre sensibilité se généralise pour des fractions de cristaux de 32%; dans ce cas les trois températures d'essais donnent des viscosités équivalentes (les essais à 360°C ont abouti à la rupture immédiate de l'échantillon). Pour 32 %, la viscosité est fortement non Newtonienne et il est difficile de définir, par extrapolation, une viscosité Newtonienne, d'autant plus qu'elle aurait une valeur similaire pour toutes les températures. On rappelle qu'après 45% de cristallisation, nous n'avons pas réussi à déformer les échantillons et tous les essais ont abouti à une rupture prématurée des éprouvettes. Les viscosités Newtoniennes qui ont pu être déterminées sont également données dans le tableau 20.

	360°C	373°C	380°C	390°C
η_N (Pa.s) ; $F_v = 0\%$	$2,6 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^9$
η_N (Pa.s) ; $F_v = 7\%$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$
η_N (Pa.s) ; $F_v = 17\%$	$2 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
η_N (Pa.s) ; $F_v = 27\%$	$5 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{11}$
η_N (Pa.s) ; $F_v = 32\%$?	?	?	?
η_N (Pa.s) ; $F_v = 16\%$	$2,5 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{11}$

Tab. 20 : Valeurs, en fonction de la température, des viscosités Newtoniennes pour les différentes fractions de cristaux.

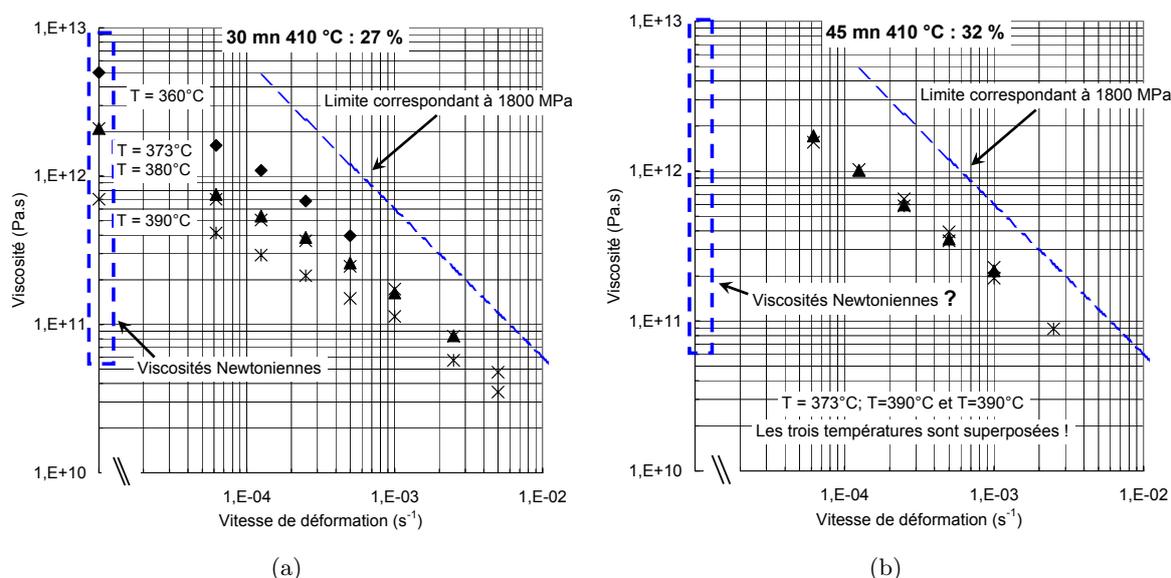


Fig. V.3 : Courbes de viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour différents états microstructuraux; les traitements thermiques et les fractions de cristaux sont indiqués dans chaque figure. On a de plus indiqué l'extrapolation correspondant aux viscosités en régime Newtonien ainsi que la limite à rupture à température ambiante (1800 MPa).

1.3 Analyse du renforcement en régime Newtonien

On peut s'intéresser au facteur de renforcement entre les amorphes et les échantillons partiellement cristallisés. Cependant, ce facteur est difficile à déterminer car il dépend de la vitesse de déformation considérée et nous sommes donc obligé de nous intéresser au facteur de renforcement en régime de déformation Newtonien. Nous définissons ce facteur R_T^{fv} pour une température donnée et une fraction de cristaux donnée par :

$$R_T^{fv} = \frac{\eta_N^{fv}(T)}{\eta_N(T)} \quad (\text{V.1})$$

où $\eta_N^{fv}(T)$ est la viscosité Newtonienne de l'échantillon avec une fraction volumique de cristaux fv à la température T et où $\eta_N(T)$ est la viscosité Newtonienne de l'amorphe à la même température. Nous appellerons R le facteur de renforcement dans le cas général. R est donné en fonction de la fraction volumique de cristaux pour les différentes températures envisagée dans la figure V.4. Nous avons indiqué dans cette figure la fraction volumique limite de 45% au dessus de laquelle les échantillons ont tous cassé. Cette limite ne signifie cependant pas qu'il est impossible de déformer les échantillons avec ces valeurs de taux de cristaux car cela est certainement possible en imposant des vitesses de déformation inférieures aux nôtres.

La figure V.4 montre également l'évolution du renforcement suivant le modèle de Krieger. Ce modèle décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique dans le cas d'une suspension de

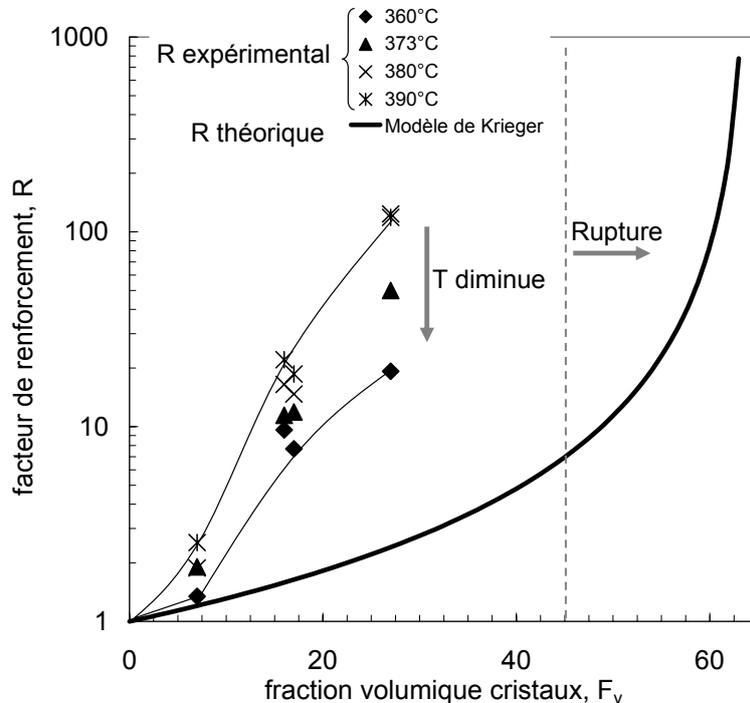


Fig. V.4 : Valeurs du facteur de renforcement en régime de déformation Newtonien en fonction de la fraction volumique de cristaux. Les valeurs expérimentales sont données pour les différentes températures étudiées et la limite de 45% à partir de laquelle nous n'avons pas réussi à déformer les échantillons est indiquée. On a de plus tracé l'évolution théorique de ce facteur dans le cadre du modèle de Krieger.

sphères dures. Il est souvent utilisé pour décrire l'évolution de la viscosité dans le cas de dispersions colloïdales [de Kruif *et al.*, 1985; Quemada, 1998] ou dans le cas d'alliages semi-solides [Perez *et al.*, 2000; Barbe *et al.*, 2000]. Son origine est semi-empirique et il décrit le facteur de renforcement de la façon suivante :

$$R = \frac{\eta_N^{fv}}{\eta_N} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-q} \quad (\text{V.2})$$

où ϕ est la fraction volumique de sphères (cristaux dans notre cas) et ϕ_m est la fraction volumique compact de sphères empilées de manière aléatoire (nous prendrons $\phi_m = 0,64$ comme dans le cas d'un assemblage compact monomodal). Un débat existe quand à la valeur de l'exposant q ; nous prendrons quant à nous simplement $q = 2,5 \phi_m$ pour que l'équation V.2 soit en accord avec le modèle d'Einstein aux faibles fractions volumiques.

On observe tout d'abord sur la figure V.4 que le facteur de renforcement calculé suivant le modèle de Krieger est largement inférieur à celui mesuré sur les partiellement cristallisés et ceci quelle que soit la température considérée. Il faudrait que les fractions de cristaux soient 2 à 3 fois supérieures pour que les facteurs de renforcement prédits correspondent à ceux mesurés expérimentalement. De plus, on constate que, suivant la température, les facteurs de renforcement évoluent et qu'ils tendent à diminuer quand la température diminue. Cela signifie qu'on ne peut pas considérer simplement un modèle de renforcement de type composite et qu'il faut prendre en compte l'effet de la température sur ce renforcement et ce même en régime de déformation Newtonien.

1.4 Calcul de l'énergie d'activation

A l'aide des viscosités Newtoniennes, nous sommes en mesure de calculer l'énergie d'activation apparente du régime Newtonien en fonction de la fraction de cristaux (pour les faibles fractions). Dans le cas de $F_v = 27\%$, nous n'avons pris en compte que les deux viscosités Newtoniennes à 360°C et 390°C étant donné que les deux autres sont identiques, ce qui rend les résultats moins fiables que pour les fractions volumiques plus faibles.

Les résultats sont donnés dans le tableau 21 et on remarque que l'énergie d'activation diminue continûment avec l'augmentation de la fraction de cristaux (elle est même indécélable pour une fraction volumique de 32%). Cette évolution est inattendue si l'on suppose que les nanocristaux sont rigides et qu'ils ne participent pas à la déformation (elle sera discutée dans la partie 3). On remarque également que cette énergie d'activation ne semble pas dépendre pas de la taille des cristaux⁷.

F_v	0%	7%	17%	27%	32%	16%
Energie d'activation (kJ.mol^{-1})	440	370	340	230	faible	340

Tab. 21 : Energies d'activation correspondant à la viscosité Newtonienne pour des températures comprises entre 360°C et 390°C . Les valeurs sont données en fonction de la fraction de cristaux.

⁷Ce qui est normal étant donné que les viscosités correspondant aux fractions volumiques de 17% (diamètre des cristaux d'environ 30nm) et 16% (diamètre des cristaux d'environ 7nm) sont identiques.

On déduit de ces mesures en grande déformation que le régime de déformation permanent est fortement perturbé par la présence des cristaux étant donné que la viscosité est augmentée, que le régime de déformation non Newtonien est favorisé et que l'influence de la température sur la viscosité Newtonienne est modifiée. Il semble cependant que les mécanismes de déformation élémentaires soient assez similaires.

2 Influence de la cristallisation sur les propriétés en petites déformations

Nous allons maintenant observer l'influence de la cristallisation sur les résultats de spectromécanique ce qui nous permettra d'avoir des informations sur les mécanismes de déformation élémentaires ainsi que sur leurs énergies d'activation.

2.1 Analyses en isothermes

Les résultats obtenus en isotherme montrent des courbes de spectromécanique très semblables à celles obtenues dans le cas des amorphes. La figure V.5 montre en exemple les courbes obtenues pour $F_v = 32\%$. L'allure en particulier de G''/Gu est très similaire à celle présentée figure IV.6 dans le cas de l'amorphe. La similitude est particulièrement intéressante dans ce cas car cela confirme une similarité des mécanismes de déformation entre l'amorphe et cet échantillon fortement cristallisé (alors que cela n'était pas aussi clair avec les essais de compression).

Nous avons également été en mesure de créer des courbes maîtresses des différentes fractions de cristaux mais l'analyse des facteurs de décalage n'a pas permis de trouver des énergies d'activation fiables. La figure V.6 montre cependant l'ensemble des courbes maîtresses de G''/Gu obtenues pour

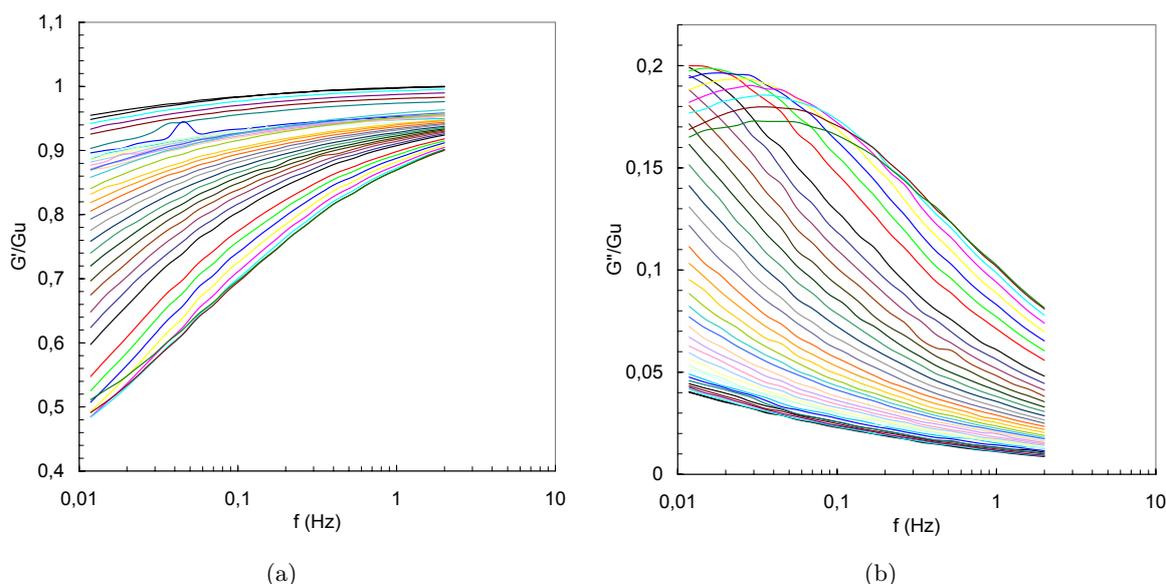


Fig. V.5 : (a) : Courbes montrant les valeurs de G'/Gu en fonction de la fréquence pour différentes températures entre 320°C et 400°C tout les 2°C dans le cas de $F_v = 32\%$ (b) : Idem pour G''/Gu .

les différentes fractions volumiques (0%, 7%, 16%, 17%, 27% et 32%) à toutes les températures ; ces courbes ont été translatées pour que le maximum soit égal à 0,2 et soit positionné à une fréquence de 1 Hz. On remarque qu'elles se superposent relativement bien et il n'y a donc pas de variation notable de la forme de G''/G_u avec la cristallisation. Cette similitude montre encore que, quelle que soit la fraction volumique de cristaux, les phénomènes dissipatifs sont proches.

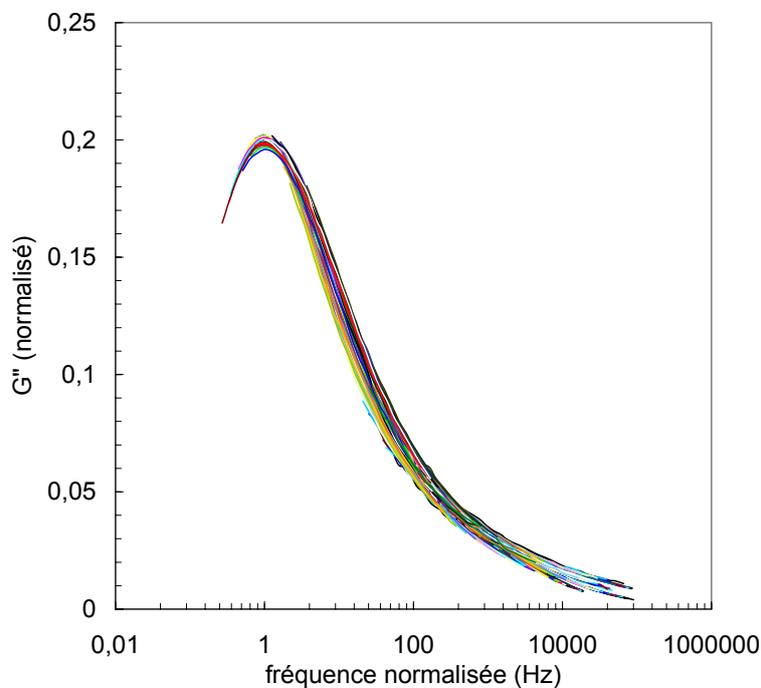


Fig. V.6 : Ensemble des courbes maîtresses de G''/G_u obtenues pour les différentes fractions volumiques (0%, 7%, 16%, 17%, 27% et 32%). Ces courbes ont été translatées pour que le maximum soit égal à 0,2 et soit positionné à une fréquence de 1 Hz.

2.2 Analyses en montée en température

Des analyses en montée en température à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et à une fréquence de 1 Hz ont été effectuées sur les échantillons avec des fractions volumiques de cristaux de 0%, 7%, 17%, 27%, 32% et 45%. Les courbes de G'/G_u ainsi que celles correspondant à G''/G_u sont montrées figures V.7.a et V.7.b respectivement.

L'évolution du module réel est similaire à ce que l'on a vu dans le cas de l'amorphe ; on observe une forte diminution de sa valeur correspondant à la zone de liquide surfondu puis une ré-augmentation au moment de la cristallisation. Au fur et à mesure que la fraction de cristaux augmente on remarque que le minimum de G'/G_u est de plus en plus grand. Après la cristallisation ces différences disparaissent et toutes les éprouvettes présentent les mêmes valeurs. Le module imaginaire G''/G_u augmente au passage de la transition vitreuse montrant une capacité de dissipation retrouvée. Les évolutions pour des températures supérieures sont difficiles à commenter ; les phénomènes irréversibles liés à la cristallisation ont certainement une influence sur ces courbes tourmentées.

Comme nous l'avons montré dans la partie 1.2.2 de la partie IV, les résultats précédents nous permettent de calculer l'énergie d'activation apparente des phénomènes dissipatifs en fonction de la

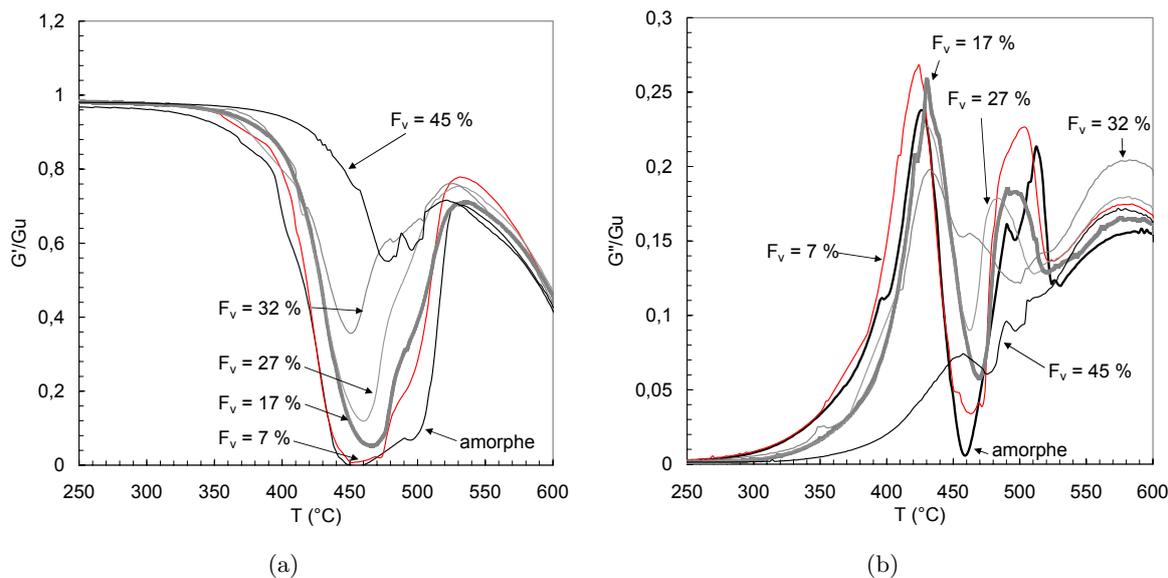


Fig. V.7 : (a) : Courbes montrant les valeurs de G'/G_u en fonction de la température dans le cas d'une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ pour les différents échantillons amorphes et partiellement cristallisés
 (b) : Idem pour G''/G_u .

température. Nous avons appliqué ce même calcul pour les différentes fractions de cristaux présentes ce qui nous a permis d'obtenir l'ensemble de courbes figure V.8. Pour toutes les courbes, la tendance est la même ; on observe une première zone avant la transition vitreuse où l'énergie d'activation (la pente des courbes) est constante, puis il s'en suit une augmentation avant que l'énergie d'activation se stabilise à nouveau. Mais dans ce dernier domaine, l'énergie de cristallisation chute avec la cristallisation. Bien que cela ne soit pas représenté sur le graphique, on peut noter qu'une fois la cristallisation achevée (pour des températures supérieures à 550°C) une énergie d'activation constante d'environ 100 kJ/mol est mesurée quelque soit la fraction volumique de cristaux.

L'énergie d'activation semble donc indépendante de la fraction de cristaux pour les températures inférieures à la transition vitreuse de l'amorphe et vaut environ 100 kJ/mol . Pour les températures supérieures, on remarque que l'énergie d'activation se stabilise à des valeurs qui diminuent avec la fraction de cristaux initialement présents dans l'échantillon. Les valeurs sont données dans le tableau 22 et on note que les ordres de grandeur ainsi que les variations sont en relatif accord avec ce qui a été calculé grâce à la viscosité Newtonienne mesurée en compression.

F_v	0%	7%	17%	27%	32%	45%
Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	450	400	320	275	175	125

Tab. 22 : Energies d'activation moyennes dans la zone de liquide surfondu calculées à l'aide des mesures de spectromécanique en scan en température. Les valeurs sont données en fonction de la fraction de cristaux.

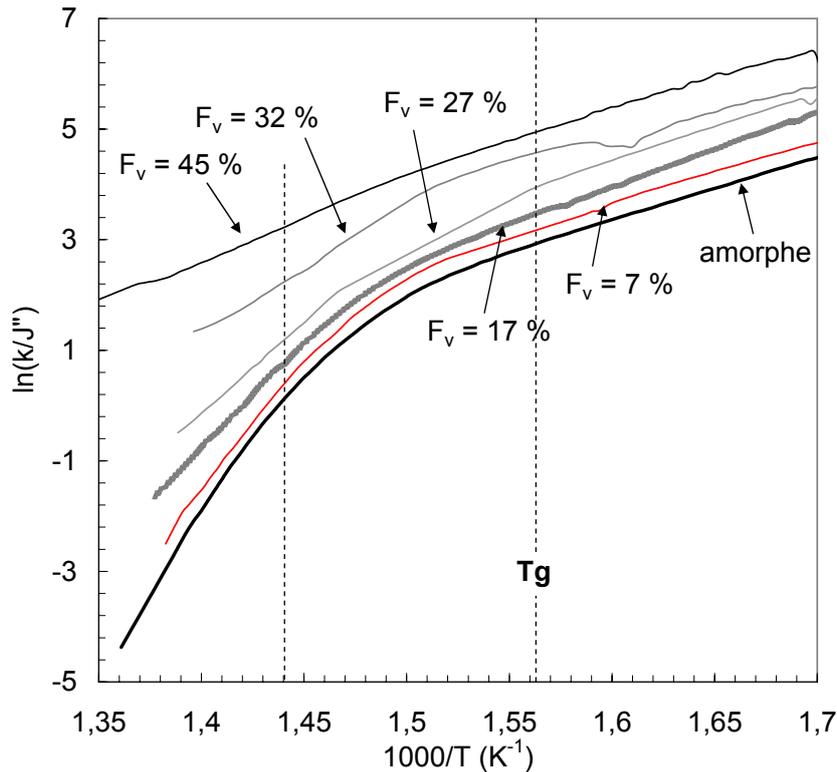


Fig. V.8 : Evolution de $\ln(k/J^n)$ en fonction de $1000/T$ issues des essais de spectromécanique à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et à une fréquence de 1Hz pour les différentes fractions volumiques (0%, 7%, 17%, 27%, 32% et 45%). k correspond à un facteur de décalage pour améliorer la lisibilité du graphique. La pente de cette courbe nous donne directement accès à l'énergie d'activation apparente de la viscosité.

3 Discussion

Les résultats précédents montrent qu'il n'est pas raisonnable de vouloir appliquer directement des lois de renforcement de type Krieger puisque le choix arbitraire de la température à laquelle la comparaison est effectuée influence le coefficient de renforcement (même en régime Newtonien). On a effectivement remarqué que l'énergie d'activation des phénomènes dissipatifs diminue avec l'augmentation de la fraction de cristaux, que ce soit en grandes ou en petites déformations. Cette variation paraît surprenante puisque nous n'avons pas décelé de différences importantes au niveau des mécanismes de déformation. La question qui se pose est donc de savoir pourquoi on détecte une diminution de l'énergie d'activation avec la cristallisation, sans pour autant éluder un possible effet de renforcement purement athermique dû à la taille des cristaux.

La modification de l'énergie d'activation ainsi que le renforcement peuvent être dûs soit uniquement à la matrice amorphe résiduelle, soit uniquement aux nanocristaux, soit à l'interaction entre ces nanocristaux et la matrice. Cependant, le fait que les cristaux soient des phases intermétalliques de petites tailles implique qu'il est raisonnable de penser que les nanocristaux sont indéformables (cette approche sera confortée par des observations MET dans la partie 4), même si on ne peut pas exclure une contribution à la déformation par des mécanismes de diffusion. Nous ne considérerons donc, dans la suite, que l'effet possible de la matrice amorphe ou de l'interaction matrice/cristaux comme représenté

figure V.9.

Les cristaux formés sont issus d'une cristallisation "in-situ" et n'ont pas nécessairement la même composition que la matrice amorphe; la composition de la matrice amorphe peut donc évoluer avec la cristallisation, ce qui peut avoir des conséquences sur la rhéologie du composite (**Modification de la matrice amorphe**). L'interaction entre les nanocristaux et la matrice amorphe a deux conséquences qui sont amplifiées par la petite taille des cristaux. L'existence d'une couche autour de chaque cristal dans laquelle l'écoulement de la matrice amorphe est perturbé (**Effet d'interface**). La taille nanométrique des cristaux peut rapidement conduire à des "canaux" d'écoulement de la matrice amorphe de taille également nanométrique (**Taille des canaux d'écoulement**). Ces différentes possibilités sont analysées dans la suite.

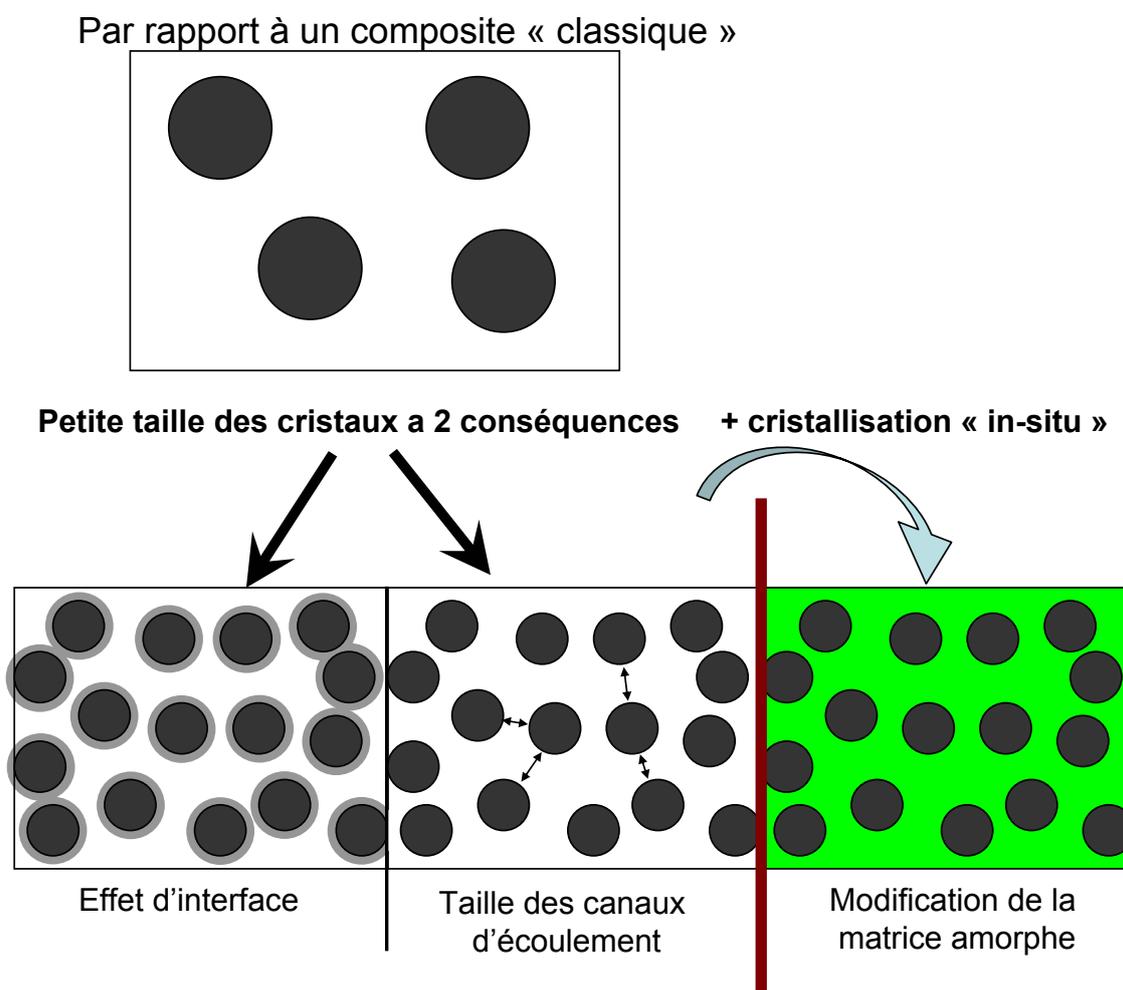


Fig. V.9 : Représentation des différentes causes possibles de diminution d'énergie d'activation avec la cristallisation. On doit prendre en compte l'interaction des cristaux avec la matrice résiduelle (amplifiée par la taille nanométrique des renforts) et le fait que la cristallisation se passe de manière "in-situ". Effet d'interface : si on diminue la taille des cristaux, l'existence d'une épaisseur de matrice amorphe perturbée à l'interface sera plus importante. Taille des canaux d'écoulement : une petite taille des particules conduit à une taille des canaux d'écoulement petite. Modification de la matrice amorphe : les cristaux formés n'ont pas la même composition que la matrice amorphe et la composition de l'amorphe doit donc évoluer avec la cristallisation.

3.1 Modification de la matrice amorphe

Un changement continu dans la composition de la matrice amorphe au cours de la cristallisation peut contribuer au durcissement observé des échantillons partiellement cristallisés. En effet, cette modification peut se manifester par une augmentation de la température de transition vitreuse et, par conséquent, une diminution du rapport T/T_g pour une température donnée de déformation. Ce changement de T_g peut être associé à un enrichissement en soluté de la matrice amorphe résiduelle au cours de la cristallisation. Certains auteurs ont suggéré que le béryllium pouvait être rejeté par les cristaux se formant dans le Vitreloy 1 [Pelletier and de Moortele, 2003; Martin *et al.*, 2004] et Wang et Bai [Wang and Bai, 1998] ont montré qu'un enrichissement en béryllium augmentait la valeur de la température de transition vitreuse dans les verres métalliques massifs ZrTiNiCuBe.

Nous n'avons cependant pas mesuré d'évolutions significatives des températures de transition vitreuses. Des variations inférieures à 4°C ont été mesurées au cours de montées en température à 10°C/mn en DSC pour des fractions volumiques $F_v \leq 27\%$ (les mesures pour les fractions supérieures n'ont pas été possibles). En prenant en compte l'énergie d'activation mesurée dans le cas de l'amorphe, une telle variation de T_g aboutirait à un renforcement de 30% environ et cet effet ne peut donc pas expliquer à lui seul le renforcement observé.

De plus, on sait que l'énergie d'activation est élevée dans le cas des verres métalliques base Zr quelle que soit leur composition. Il est donc improbable qu'une modification limitée de la matrice amorphe au cours de la cristallisation aboutisse à une diminution significative de l'énergie d'activation.

3.2 Perturbation de l'écoulement par les nanocristaux

Nous avons déjà noté que l'écoulement de la matrice amorphe était fortement perturbé par la présence des nanocristaux. On a remarqué, en effet, que la transition entre le régime Newtonien et le régime non Newtonien pouvait être fortement décalée vers des vitesses de déformation plus faibles. On peut donc s'attendre à ce que l'influence de la température sur la déformation en régime Newtonien soit également perturbée par la présence des nanocristaux.

3.2.1 Effet d'Interface

Etant donné la grande quantité d'interfaces due à la taille nanométrique des cristaux, il est possible qu'une partie non négligeable de la phase amorphe soit perturbée par la proximité des cristaux. Dans ce cas, la phase amorphe pourrait être séparée en plusieurs contributions et on aurait $F_v^{amorphe} = F_v^{perturbe} + F_v^{libre}$ où $F_v^{amorphe}$ est la fraction volumique de phase amorphe, $F_v^{perturbe}$ est la fraction volumique de phase amorphe perturbée par la proximité d'un cristal et F_v^{libre} la fraction restante non perturbée. La fraction perturbée peut donc être calculée si on considère qu'il s'agit d'une couche d'épaisseur e autour des cristaux. Cette couche amorphe à écoulement perturbé pourrait permettre de modéliser à la fois la valeur du renforcement trop important et l'énergie d'activation trop faible. En effet, la viscosité de cette interface perturbée est supérieure à celle de l'amorphe libre permettant d'expliquer un effet de renforcement supplémentaire comme c'est le cas dans les polymères où un rayon de giration est souvent défini pour rendre compte d'un renforcement supplémentaire par rapport aux modèles composites classiques. De plus, la proximité du cristal ayant une sensibilité à la

température plus faible pourrait justifier une sensibilité à la température également plus faible dans ces zones perturbée autour des cristaux.

La figure V.10.a représente l'évolution de la fraction volumique de phase amorphe en fonction de la fraction volumique de cristaux ; la fraction volumique totale de phase amorphe ainsi que les fractions volumiques perturbées pour différentes épaisseurs d'interfaces sont représentées (le diamètre des cristaux est fixé à une valeur de 30nm). Etant donné la petite taille des cristaux, on se rend compte que la fraction de phase amorphe à l'interface peut rapidement être importante malgré des épaisseurs d'interface faibles et on peut donc rapidement avoir une proportion importante d'amorphe perturbé par la proximité des cristaux. On a par exemple indiqué sur le graphique le point particulier correspondant à 17 % de cristaux ; dans le cas où l'épaisseur de l'interface est de 5 nm, la fraction de phase amorphe contrainte à l'interface des cristaux est de 23 % soit environ un quart de la matrice amorphe résiduelle, ce qui peut notablement influencer sur les propriétés mécaniques macroscopiques.

3.2.2 Taille des canaux d'écoulement

Cette approche expliquant le renforcement et la baisse de l'énergie d'activation par une interface amorphe bloquée ne s'avère pas en mesure d'expliquer pourquoi le régime non Newtonien est autant favorisé par l'insertion de cristaux dans la matrice amorphe.

Dans le cadre du chapitre II, nous avons utilisé un programme pour simuler les microstructures produites en respectant la distribution de taille des cristaux dans le but d'en déduire une fraction maximale de cristaux (voir annexe B). Ces différentes microstructures nous ont permis de mesurer l'évolution de

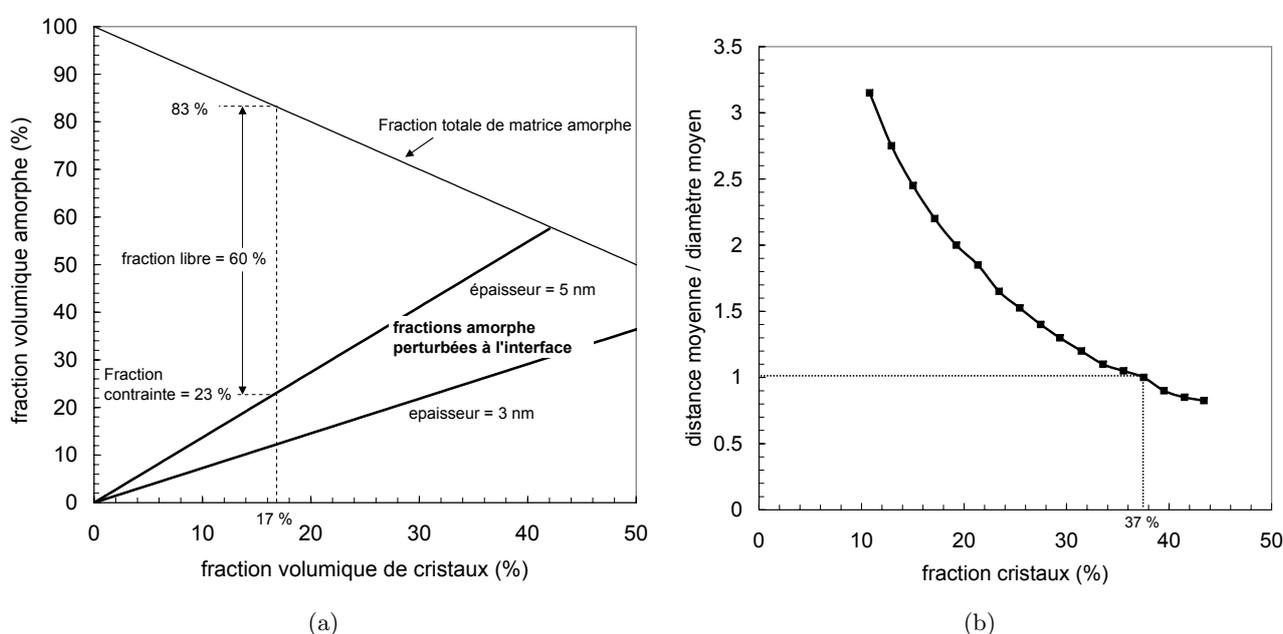


Fig. V.10 : (a) : Evolution de la fraction volumique de phase amorphe et de la fraction volumique de phase perturbée en fonction de la fraction volumique de cristaux. Différentes épaisseurs d'interfaces perturbées sont représentées et la taille des cristaux est prise constante de diamètre 30 nm. (b) : Evolution de la taille moyenne des canaux d'écoulement entre les cristaux normalisée par la taille des cristaux, en fonction de la fraction volumique de cristaux.

la taille des canaux entre les cristallites pour différentes fractions volumiques de cristaux. La taille moyenne de ces canaux normalisée par le diamètre moyen des particules est représentée figure V.10.b en fonction de la fraction volumique de cristaux. On se rend compte que, dès 10 % de cristaux, la taille moyenne des canaux d'écoulement est de l'ordre de 3 diamètres cristallins soit moins de 100 nm pour les échantillons cristallisés à 410°C. Pour des fractions volumiques d'environ 40 %, cette distance moyenne descend même à un diamètre cristallin. Ces distances de l'ordre de la dizaine de nanomètres ont certainement un rôle dans les perturbations de l'écoulement observées avec l'augmentation de la fraction volumique de cristaux.

3.3 Bilan

Il semble donc que l'effet de la modification de composition de la matrice amorphe au cours de la cristallisation puisse être négligé et que les effets observés soient plutôt liés à la taille nanométrique des cristaux. Cette petite taille a deux conséquences qui ne sont pas forcément complètement décorélées. Une couche interfaciale peut être perturbée autour des cristaux, ce qui a pour conséquence possible de diminuer l'énergie d'activation tout en ayant un effet de renforcement indépendant de la température considérée. Les canaux d'écoulement sont de petites dimensions et permettent d'interpréter la promotion du régime de déformation non Newtonien avec la cristallisation.

Ces raisonnements ne semblent pas être confortés par le point de comparaison où deux tailles de cristaux différentes donnent des résultats similaires à fractions volumiques de cristaux équivalentes. Il serait cependant utile d'étudier plus en profondeur ce possible "non-effet" de taille en rajoutant des points de comparaisons.

Par ailleurs, on pourrait également s'appuyer sur le modèle de déformation à chaud développé pour le verre. En effet, dans ce contexte, la diminution, avec la quantité de cristaux, de l'énergie d'activation apparente peut résulter d'une diminution de la sensibilité à la température de la résistance mécanique du milieu environnant et donc de son impact sur le cisaillement du défaut d'écoulement, comme exposé dans l'annexe E.

Nous envisageons dans la suite une approche différente de l'interaction entre la cristallisation et la déformation à chaud et nous analysons l'effet de la déformation sur la cristallisation.

4 Effet de la déformation sur la cristallisation

L'effet de la déformation sur la cristallisation a donné lieu à quelques publications récentes mais les conclusions de ces études sont assez parcellaires (voir chapitre I partie 4.2.4). La déformation dans le régime Newtonien ne semble pas affecter la cristallisation alors que les conclusions dans le régime non Newtonien sont moins claires, certaines publications suggérant que la déformation peut accélérer la cristallisation [Nieh *et al.*, 2001] alors que d'autres suggèrent l'inverse [Saida and Ishihara, 2002]. Nous avons donc décidé d'étudier de manière plus approfondie un éventuel couplage entre la déformation et la cristallisation dans le cas du Vit1.

Des essais ont été menés aux deux températures de cristallisation envisagées (373°C et 410°C) et pour des vitesses de déformation permettant de déformer l'échantillon tout au long du phénomène de cristallisation. Les essais effectués à 373°C nous permettent de confirmer, dans un premier temps qu'il

n'y a pas de couplage important dans le cas d'un régime de déformation de type Newtonien. Dans un deuxième temps, une analyse plus poussée d'essais à 410°C nous permettra d'étudier l'effet d'une déformation dans un régime non Newtonien.

4.1 Couplage à 373°C

La figure V.11.a montre la variation de la contrainte d'écoulement en fonction du temps pour deux vitesses de déformation ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) à la température de 373°C. On s'intéresse tout d'abord aux courbes sans temps d'incubation (l'essai de compression commence après le temps de stabilisation thermique de 300 s). Dans ce cas, on peut repérer trois domaines dans les courbes : une première région où la contrainte est à peu près constante, puis une région où la contrainte d'écoulement augmente significativement et finalement une zone où la contrainte tend à se stabiliser.

La première région montre un comportement Newtonien avec des viscosités respectivement de $4,5 \cdot 10^{10} \text{ Pa.s}$, et $4,6 \cdot 10^{10} \text{ Pa.s}$ pour les vitesses de déformation de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Après un temps d'incubation identique de 1800s, la contrainte d'écoulement augmente fortement. Après un temps de maintien de 7200s, les contraintes d'écoulement sont respectivement de 130 MPa et 160 MPa pour les vitesses de déformation de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; correspondant à des viscosités de $2,9 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s}$ et $2,7 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s}$. Finalement, pour des longs temps de maintien, typiquement supérieurs à 8000 s, la contrainte d'écoulement à tendance à se stabiliser.

Ces résultats sont en accord avec le travail de Waniuk et al. [Waniuk and Busch, 1998] qui ont reporté des valeurs de viscosité de l'ordre de $3 \cdot 10^{10} \text{ Pa.s}$ à 370°C pendant les 20 premières minutes de l'essai. Après un temps d'essai de 1300s, la viscosité augmente jusqu'à environ 7500s où elle se stabilise à

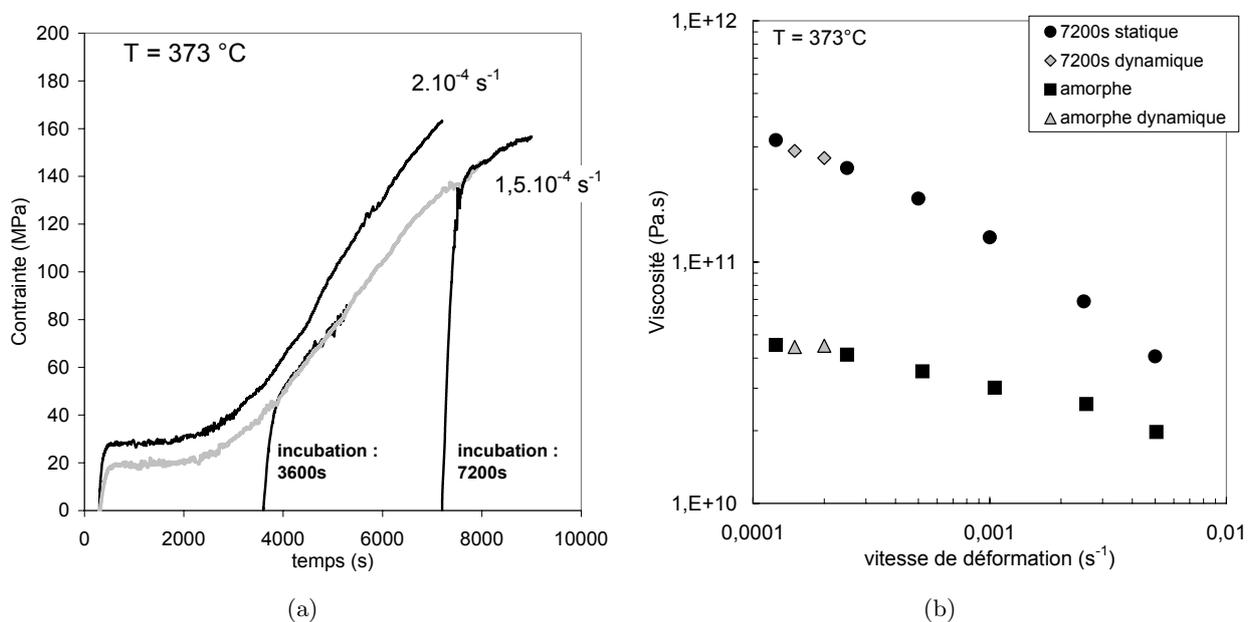


Fig. V.11 : (a) : Contrainte en fonction du temps au cours d'essais de compression à des vitesses de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour une température de 373°C. Des temps d'incubation différents de 300s, 3600s et 7200s sont imposés avant de lancer la déformation. (b) : Viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour des échantillons amorphes et traités 7200s à 373°C. Les résultats issus des essais de sauts de vitesse sont appelés "statique" alors que ceux issus de ces essais sont appelés "dynamique".

des valeurs environ 10 fois supérieures. Cette augmentation de la viscosité peut être mise sur le compte de la cristallisation qui débute après environ 1400 s de maintien à cette température [Wang *et al.*, 2006].

On remarque également que la déformation n'a pas d'influence notable sur les contraintes d'écoulement étant donné que les essais lancés après 3600 s et 7200 s aboutissent aux mêmes contraintes d'écoulement que l'échantillon déformé directement. Ces essais durant lesquels la cristallisation s'effectue en conditions "dynamiques" peuvent être comparés aux résultats obtenus par sauts de vitesse à la température de 373°C. La courbe V.11.b montre la viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour des échantillons amorphes et traités 7200s à 373°C ; les résultats issus des essais de sauts de vitesse ainsi que ceux issus de ces essais sont représentés. On remarque que les viscosités après un traitement statique ou "dynamique" de 7200s sont les mêmes et que le régime de déformation est passé d'un régime Newtonien pour l'amorphe à un régime légèrement non Newtonien après 7200s. Cette rapide étude préliminaire semble confirmer que la déformation dans le régime Newtonien affecte peu ou pas la cristallisation. Nous allons maintenant analyser le couplage dans le cas d'une cristallisation plus poussée à 410°C.

4.2 Couplage à 410°C

Nous avons effectué le même type d'essais à une température de 410°C. La figure V.12 montre l'évolution du facteur de renforcement en fonction du temps de maintien à 410°C au cours d'essais de compression à une vitesse de $5.10^{-4} s^{-1}$. Des temps d'incubation différents de 300 s, 900 s, 1500 s, 2050s et 2500 s sont imposés avant de lancer la déformation. Dans ce cas, le temps d'incubation avant que le facteur de renforcement augmente est plus court et, après environ 600s de maintien, on observe une rapide augmentation de R. Il monte jusqu'à des valeurs supérieures à 300 pour des temps d'incubation de 3000 s ; à ce stade, on observe un infléchissement de l'augmentation bien que nous n'ayons pu continuer les essais⁸.

La vitesse de déformation de $5.10^{-4} s^{-1}$ a été choisie pour pouvoir déformer en continu les éprouvettes pendant un temps proche d'environ 3000s correspondant à une fraction de cristaux significative de l'ordre de 40%. L'inconvénient de cette vitesse de déformation est qu'elle correspond à un régime de déformation Newtonien pour le cas de l'amorphe. On peut cependant affirmer d'après les courbes V.2 et V.3 que la cristallisation qui se développe à cette température amène l'amorphe résiduel dans un régime de déformation non Newtonien pour des temps de l'ordre de 20 mn (1200s). On a donc une première partie de la déformation en régime Newtonien qui n'influence pas la cristallisation puis, pour des temps supérieur à 1200 s, un possible couplage entre la déformation et la cristallisation dans un régime non Newtonien.

On constate finalement dans ces essais que c'est le temps de maintien total à la température considérée qui fixe la contrainte d'écoulement et que la déformation n'a pas d'influence visible sur cette valeur, quelle que soit le temps considéré. Il y a cependant une limite au delà de laquelle on ne peut plus déformer les échantillons à la vitesse de déformation de $5.10^{-4} s^{-1}$ sans endommager l'éprouvette. Ce cas limite est visible sur l'échantillon déformé après 2500s de maintien en statique où l'on observe une diminution du facteur de renforcement et des signes d'endommagement de l'éprouvette visible par

⁸les courbes ne sont plus montrées après ce stade car les efforts appliqués sur les mors ainsi que la hauteur restreinte des échantillons ne nous ont pas permis de garder une vitesse de déformation constante pour des temps supérieurs à 3000s

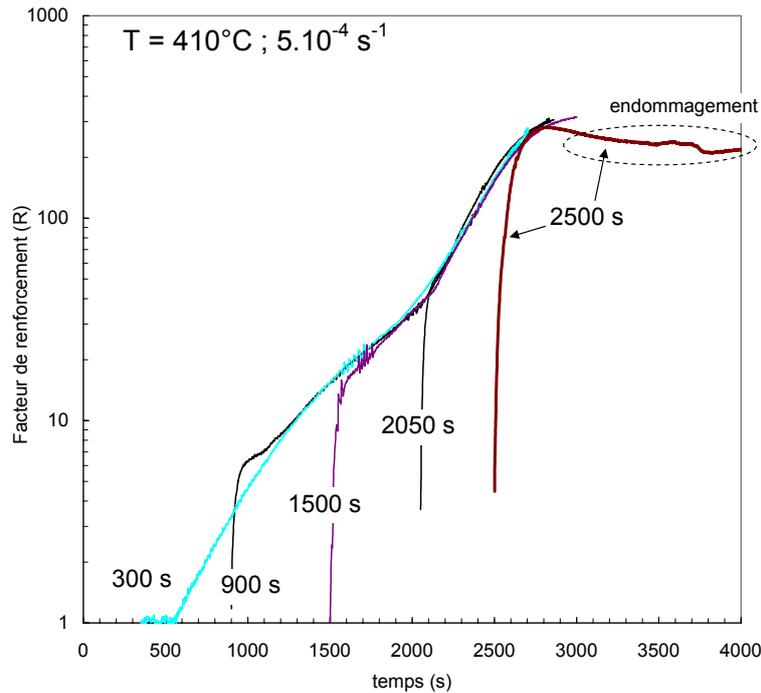


Fig. V.12 : Facteur de renforcement en fonction du temps au cours d'essais de compression à une vitesse de 5.10^{-4} s^{-1} pour une température de 410°C . Des temps d'incubation différents de 300 s, 900 s, 1500 s, 2050s et 2500 s sont imposés avant de lancer la déformation.

des décrochements du facteur de renforcement sur la courbe (après l'essai, on remarque d'ailleurs que l'éprouvette est fortement fissurée). On se retrouve certainement à ce stade dans un cas limite semblable à celui déjà évoqué pour l'amorphe où il n'est pas possible d'imposer directement cette vitesse de déformation car le régime est fortement non Newtonien et la concentration en défauts initiale trop faible (voir également partie 1.1.2 du chapitre 1).

4.2.1 Influence de la déformation sur la cristallisation

Les mesures de contraintes ne sont pas suffisantes pour conclure quant à l'influence de la déformation sur la cristallisation et nous avons effectué des analyses complémentaires pour quantifier son influence sur les types de cristaux formés, leur quantité et leur morphologie.

La figure V.13.a montre les résultats de diffraction X sur deux échantillons traités 3600 s à 410°C . Un des deux échantillons a été déformé alors que l'autre a été traité statiquement. Les deux spectres sont très similaires et exhibent les mêmes pics principaux, ce qui suggère qu'il n'y a pas de changements cristallographiques importants dus à la déformation. De plus, les deux spectres de diffraction correspondent à des fractions volumiques de cristaux équivalentes de 45 % environ.

La figure V.13.b compare les scans en DSC à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ pour des échantillons déformés ou non. Les temps de maintien à 410°C sont respectivement de 1800 s et 2500 s alors que la vitesse de déformation est de 5.10^{-4} s^{-1} . Dans les deux cas, les courbes sont relativement similaires et deux pics peuvent être décelés : le premier correspond à ce qu'il reste du deuxième pic de cristallisation dans l'échantillon amorphe alors que le deuxième correspond au troisième pic de

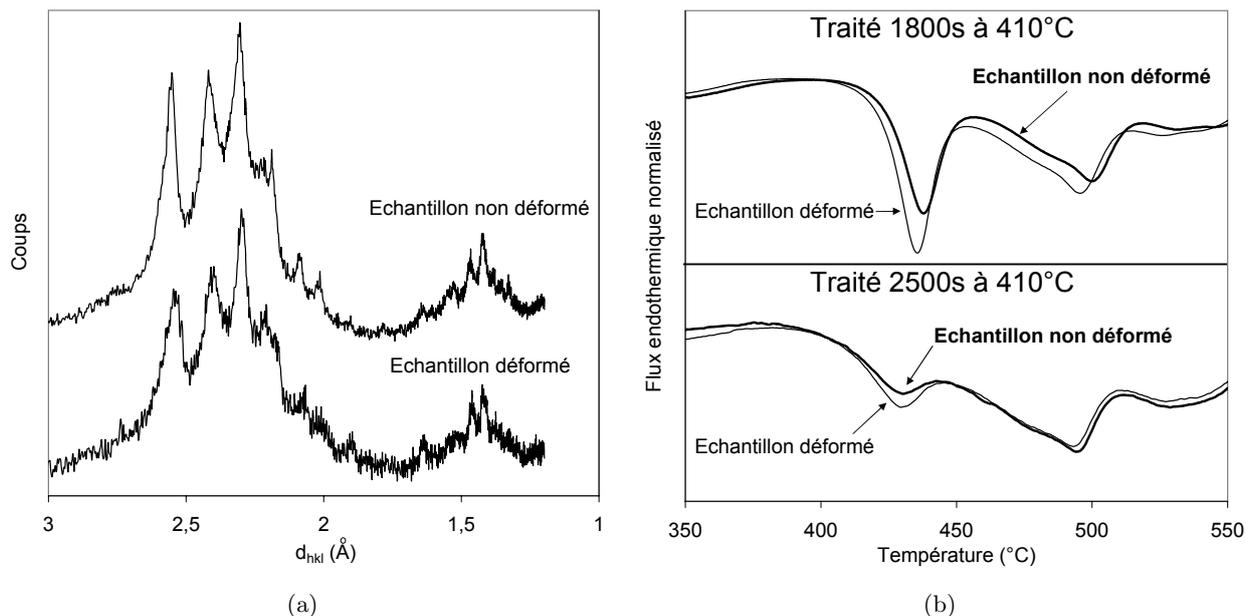


Fig. V.13 : (a) : Diffraction des rayons X sur deux échantillons traités à 410°C pendant 3600 s. Un des échantillons a été déformé alors que l'autre a été traité statiquement. (b) : Scans en DSC d'échantillons déformés avec une vitesse de déformation de $5.10^{-4} s^{-1}$ ou non déformés pendant des temps de 1800 s et 2500 s respectivement à la température de 410°C.

crystallisation de l'échantillon amorphe. Des différences sont détectées au niveau des températures des pics dans le cas du traitement thermique de 1800s alors qu'elles ne sont plus visibles après 2500s. Cependant, la différence principale se situe au niveau des énergies de cristallisation résiduelles du premier pic visible. Dans les deux cas, l'énergie résiduelle est supérieure pour l'échantillon déformé ainsi que le montrent les valeurs regroupées dans le tableau 23, ce qui suggère que la déformation pourrait légèrement diminuer la cinétique de cristallisation. Cependant, ces différences restent limitées et n'ont pas de signature mécanique.

Durée du traitement à 410°C	1800 s	2500 s
Energie de cristallisation résiduelle échantillon non déformé (J/g)	12,5	3,7
Energie de cristallisation résiduelle échantillon déformé (J/g)	15,5	5,5

Tab. 23 : Energies de cristallisation résiduelle des deux premiers pics de cristallisation pour deux durées de maintien en température différentes. Les échantillons ont soit été déformés à $5.10^{-4} s^{-1}$, soit été traités statiquement.

Nous avons également effectué des observations MET d'échantillons non déformés et déformés pendant 2500s comme l'illustre la figure V.14. La taille moyenne des cristaux est la même au vu des erreurs de mesure et vaut environ 30 nm pour les échantillons non déformés et déformés. La morphologie des cristaux est relativement similaire et ils sont dans les deux cas globalement sphériques. Nous avons également vérifié qu'il n'y avait pas d'orientations cristallines préférentielles dans le cas de l'échantillon déformé au travers de différents tilts en champ sombre ; la densité de cristaux visible est la même quelle que soit l'orientation de l'éprouvette par rapport au faisceau incident.

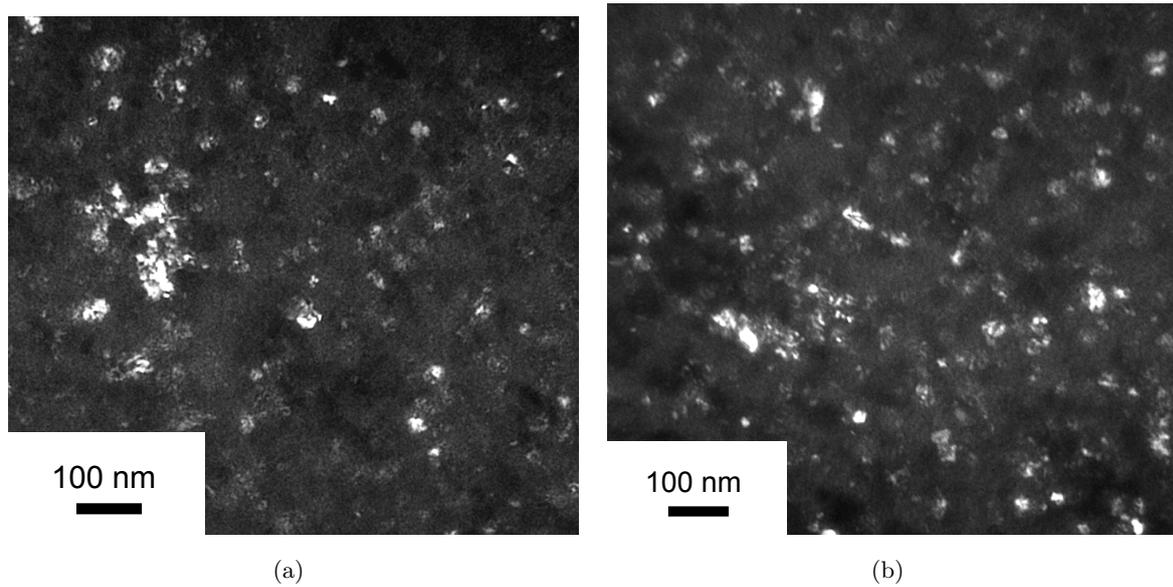


Fig. V.14 : *MET en champ sombre d'échantillons traités dans le four de compression pendant 2500s à 410°C. (a) : échantillon non déformé et (b) : échantillon déformé tout au long de l'essai à une vitesse de déformation de $5.10^{-4} s^{-1}$.*

En conclusion, il apparaît, dans le domaine expérimental étudié, que la déformation n'a pas d'influence importante sur la cristallisation que ce soit au niveau de la composition, de la fraction volumique, de la taille, de la morphologie ou de l'orientation cristalline.

5 Bilan

Nous avons étudié dans cette partie l'influence de la cristallisation sur la déformation et trois points ont été abordés successivement : l'effet sur les grandes déformations, sur les petites déformation et enfin le couplage entre déformation et cristallisation.

- La cristallisation provoque une augmentation de la viscosité et favorise le régime non Newtonien. Les courbes de viscosité sont donc décalées vers des viscosités plus élevées et des vitesses de déformation plus faibles. Cependant il semble que les mécanismes de déformation demeurent relativement similaires.
- En petites déformations, la cristallisation induit une augmentation du module de stockage et une diminution du module de perte (bien que cette dernière soit moins nette aux faibles fractions). Ces deux évolutions correspondent à une baisse de la mobilité atomique aux petites déformations. De plus, l'allure des courbes confirme la similitude des mécanismes de déformation.
- Malgré cette similitude des mécanismes de déformation, on observe une diminution progressive de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la fraction de cristaux. Cette influence de la température rend hasardeuse l'analyse du renforcement par des analyses classiques étant donné que le facteur de renforcement dépend de la vitesse de déformation et de la température considérées.
- La modification de composition de la matrice amorphe au cours de la cristallisation ne peut pas rendre compte ni d'un possible effet de renforcement athermique ni de la diminution de l'énergie d'activation apparente. Par contre, il semble que la taille nanométrique des cristaux puisse rendre partiellement compte de ces phénomènes ainsi que de la promotion du régime non Newtonien. Cependant, le "non-effet" de taille des cristaux observé dans le comportement à chaud n'appuie pas ces conclusions et il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie cet effet de la taille des cristaux sur la déformation. Nous avons, par ailleurs, proposé une explication de la baisse de l'énergie d'activation en considérant l'évolution des propriétés du milieu moyen et en utilisant le modèle de déformation présenté pour l'amorphe.
- L'influence de la déformation sur la cristallisation a été analysée et on ne constate pas, dans le domaine étudié, d'influence visible de la déformation sur la cristallisation que ce soit au niveau des contraintes d'écoulement, de l'évolution de la cristallisation, des types de cristaux formés ou de leur morphologie.

Conclusions et Perspectives

Conclusions :

Ce travail de thèse nous a permis d'analyser le comportement mécanique des verres métalliques massifs amorphes et des nanocomposites associés par diverses approches complémentaires. Nous avons ainsi dégagé à la fois des tendances que nous pensons pouvoir appliquer à une grande partie des verres métalliques mais également des valeurs quantitatives plus spécifiquement liées au Vit1.

Nous avons tout d'abord analysé la cristallisation du Vit1. Cette étude nous a permis de définir une séquence de cristallisation en trois étapes qui sont directement liées aux pics de cristallisation observables en DSC. Différents traitements thermiques de cristallisation ont ainsi été sélectionnés pour obtenir un large panel de microstructures allant de l'amorphe à un échantillon ne montrant quasiment plus de phase amorphe et différentes tailles de cristaux ont pu être générées. Finalement, pour obtenir des résultats généralisables à d'autres compositions de verres métalliques, une méthode originale de mesure de la fraction volumique de nanocristaux alliant des mesures par MET et par DRX a été développée.

Dans la suite de la thèse, les propriétés mécaniques des échantillons amorphes et partiellement cristallisés ont été étudiées à température ambiante et à haute température dans une large gamme expérimentale. Les résultats peuvent être classés en deux catégories suivant qu'ils confirment des résultats déjà connus où qu'il s'agisse de résultats nouveaux :

Confirmations de résultats :

– A température ambiante

Les essais mécaniques effectués sur les échantillons amorphes ont permis de confirmer les valeurs des contraintes à rupture, de dureté et du module d'Young du Vit1. Comme dans les études antérieures, des signes de fusion localisée ont été observés sur les faciès de rupture démontrant l'existence d'une certaine plasticité localisée.

La cristallisation des échantillons a permis d'observer une augmentation limitée de la contrainte à rupture suivie par une diminution brutale, cette évolution étant décorrélée de l'évolution de la dureté qui augmente continûment. Il semble en effet que cette chute de la limite à rupture soit liée à une fragilisation du matériau, comme le montrent les faciès de rupture qui évoluent avec la cristallisation d'une rupture par cisaillement avec fusion localisée vers une rupture par clivage. Une augmentation du module d'Young a globalement été mesurée malgré des signes d'endommagement pour des taux de cristallisation élevés.

– A haute température

Les échantillons amorphes présentent le triptyque déformation homogène Newtonienne, homogène non Newtonienne et localisée suivant la température, la vitesse de déformation et l'histoire thermomécanique vécue. Nous avons également démontré la possibilité d'obtenir des courbes maîtresses aux grandes déformations (essais de compression) et aux petites déformations (spectromécanique). Des volumes d'activation d'environ 200\AA^3 ont été mesurés et les mécanismes de déformation en compression présentent une énergie d'activation apparente élevée.

Les résultats traitant de l'influence d'une cristallisation partielle sur le comportement mécanique à chaud sont peu nombreux dans la littérature et montrent uniquement une augmentation de la viscosité, qui peut être forte, avec la cristallisation ; ce que nous avons confirmé par nos essais.

Obtention de résultats nouveaux :

– A température ambiante

Une méthode originale d'analyse inverse, issue de la nanoindentation, permettant d'avoir à la fois accès au coefficient d'influence à la pression hydrostatique et à la limite élastique a été proposée et validée dans le cas du verre métallique. Cette méthode est très prometteuse pour obtenir des renseignements sur les matériaux fragiles où nous n'avons d'informations ni sur la limite élastique ni sur les propriétés plastiques. L'imagerie AFM de l'empreinte de nanoindentation après décharge nous a permis d'obtenir le module d'Young réduit avec une très bonne précision.

Pour les échantillons cristallisés, on a tout d'abord observé une bonne reproductibilité du comportement mécanique, que ce soit en nanoindentation ou en compression, indépendamment du caractère globalement fragile de ces matériaux. Une faible variation des valeurs de nanoindentation (rapport des travaux), de dureté et de module d'Young a été observée ; ce qui peut apparaître surprenant compte tenu de la forte évolution structurale. La sensibilité à la pression obtenue par nanoindentation semble se maintenir même si un critère de plasticité de type Drucker Prager paraît insuffisant pour modéliser correctement la plasticité dans les verres métalliques partiellement cristallisés. On a de plus noté que le fait d'avoir une dureté qui augmente n'était pas incompatible avec une diminution de la limite élastique si le coefficient de sensibilité à la pression augmentait également. L'effet de taille des cristaux semble limité, du moins pour le point de comparaison que nous avons, et il semble que ce soit majoritairement la fraction volumique de cristaux qui définisse le comportement mécanique. La fraction de cristaux limite à partir de laquelle on observe une fragilité macroscopique et un changement dans l'évolution des mécanismes de déformation plastique est d'environ 30 %.

– A haute température

Pour l'amorphe, nous avons développé une nouvelle approche multiatomique de la déformation pouvant a priori rendre compte des déformations viscoélastiques (d'une manière identique à Argon) et viscoplastiques (où une simplification par rapport au modèle d'Argon a été introduite). Une définition originale de la concentration en défauts d'écoulement a été proposée qui évite notamment une trop forte sensibilité de cette concentration avec la variation du volume libre.

Dans le cas des échantillons partiellement cristallisés, les mécanismes de déformation évoluent peu comme l'atteste la forme des courbes de spectromécanique (petites déformations) et de viscosité (grandes déformations) qui sont proches de celles de l'amorphe. Cette similitude est confirmée par la valeur des volumes d'activation qui varie peu. On retrouve donc grossièrement les mêmes domaines caractéristiques de la déformation viscoplastique correspondant aux régimes Newtoniens et non Newtoniens mais décalés en vitesse et/ou en température. Nous avons en effet montré que la cristallisation augmente fortement la viscosité et perturbe également l'écoulement, favorisant ainsi le régime de déformation non Newtonien. Il en résulte que le facteur de renforcement est fonction de la vitesse de déformation. De plus, même si on analyse le renforcement en régime de

déformation Newtonien, on ne peut pas utiliser directement les lois de renforcement classiques car le renforcement dépend également de la température. On constate d'ailleurs que l'énergie d'activation apparente dans la zone de liquide surfondu diminue continûment avec la cristallisation alors qu'elle a des valeurs identiques à celle de l'amorphe avant la transition vitreuse. De plus, ainsi que cela a été obtenu à température ambiante, il semble que la taille des cristaux n'ait pas d'influence majeure sur la viscosité à haute température dans les domaines étudiés et que ce soit la fraction volumique de cristaux qui définisse le comportement. Dans le domaine expérimental étudié, nous n'avons pas mis en évidence d'effet de la déformation sur la cristallisation, que ce soit au niveau des types de cristaux produits, de la fraction volumique de cristaux, de leur taille ou de leur morphologie.

Perspectives :

Les perspectives que l'on peut dégager de ce travail s'articulent autour de trois axes.

Vers une vision unifiée de la déformation des VMM ? :

On constate une proximité des mécanismes en petites et en grandes déformations et une similitude entre les mécanismes activés à température ambiante et à chaud. En effet, cette similitude a été observée au niveau de la rupture localisée des échantillons amorphes vers 350°C qui semble proche de celle à température ambiante mais également dans la carte des déformations obtenue pour les échantillons amorphes où une transition progressive est observée entre la déformation homogène dans le régime non Newtonien et les phénomènes de localisation. Ce type de rapprochement est parfois fait plus ou moins explicitement dans le cas des modèles volumes libres ou des Défauts Quasi Ponctuels où les mêmes types de mécanismes sont utilisés pour rendre compte des comportements observés à température ambiante et à chaud. Dans cet état d'esprit, les différences de réponses macroscopiques (localisation / non Newtonien / Newtonien) résulteraient d'une capacité à éviter ou non la localisation. En conséquence, il serait intéressant de pouvoir disposer de verres présentant une ductilité à température ambiante, ce qui permettrait d'étudier les phénomènes au sein d'une bande de cisaillement en évitant la rupture brutale.

Dans ce contexte, les verres métalliques élaborés en collaboration avec Q. Wang (Shanghai university) constituent des matériaux particulièrement intéressants. En effet, des échantillons de VMM base Zr $(Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5})_{x-100}Nb_x$, ont été élaborés pour différentes valeurs de x . Des éprouvettes de compression ont été testées à température ambiante et nous avons montré qu'ils présentaient de la plasticité alliée à une haute limite à rupture. L'échantillon avec 10 % de Nb représenté figure 1.a montre en particulier une bonne capacité de déformation plastique. La figure 1.b confirme que les mécanismes de déformation s'effectuent toujours par propagation de bandes de cisaillement. De plus, nous n'avons pas pu distinguer de phase cristalline dans ces matériaux que ce soit par MEB FEG ou par DRX et il semble que ce matériau soit complètement amorphe.

Toutes ces conditions font de ce matériau un candidat idéal pour analyser les mécanismes de plasticité à froid et l'influence de la cristallisation partielle sur ces mécanismes. De plus, si les mécanismes de déformation à froid et à chaud présentent des similitudes on devrait s'attendre à une certaine corrélation entre ce changement de réponse mécanique à froid et un changement dans le comportement mécanique à chaud.

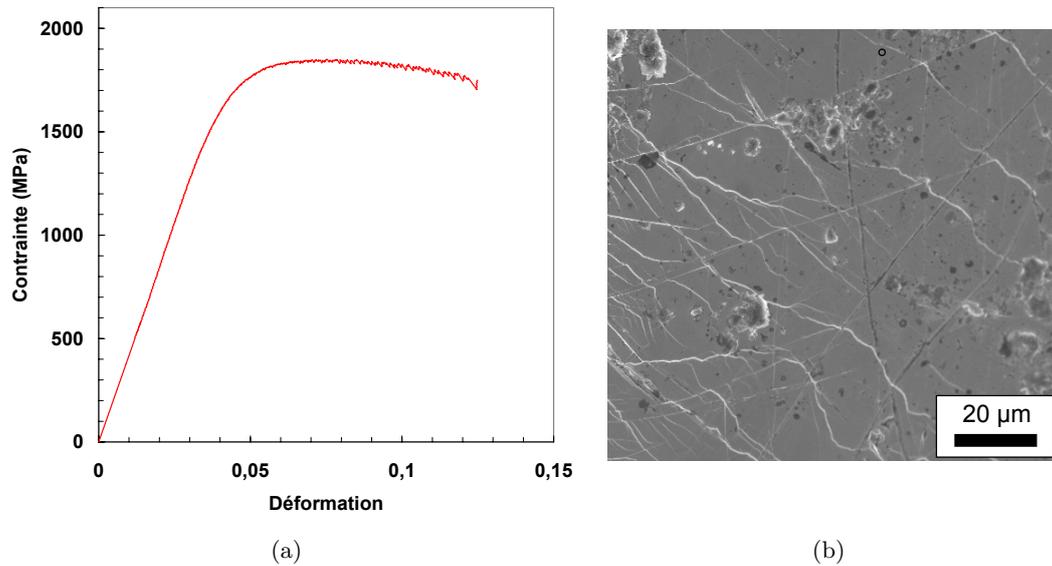


Fig. 1 : (a) : Exemple d'essai de compression sur un verre base Zr avec 10 % de Nb montrant une capacité de déformation plastique. (b) : Photo MEB de la surface de l'échantillon après essai montrant un grand nombre de bandes de cisaillement.

Enfin, quel rôle pour les cristaux ? :

Les résultats de cette thèse montrent qu'on est en mesure de former des **nanocomposites** qui vont permettre, dans certains cas, d'améliorer les propriétés du verre tout en conservant une bonne capacité de déformation à chaud. Certains points restent cependant à approfondir et nous avons, en particulier, observé que l'énergie d'activation de la déformation dans le domaine de liquide surfondu diminuait avec la fraction volumique de cristaux. Cette diminution est a priori surprenante étant donné que nous avons montré que les mécanismes de déformation élémentaire semblaient similaires mais peut néanmoins s'interpréter en considérant l'existence d'une couche de phase amorphe perturbée autour des nanocristaux. Cependant, cette interprétation suppose un effet de taille des cristaux sur le comportement mécanique qui n'a pas été mis en évidence dans le cadre de ce travail. L'influence de la taille des cristaux est par conséquent un point important pour confirmer ou infirmer cette analyse, ainsi que pour mieux comprendre les mécanismes de déformation, et il serait intéressant d'arriver à produire un panel plus large d'états structuraux nous permettant d'analyser plus globalement la relation entre taille des cristaux et comportement mécanique.

Par ailleurs, le modèle de déformation proposé pour rendre compte du comportement mécanique de l'amorphe n'a pas été étendu au comportement mécanique des échantillons partiellement cristallisés. Il serait cependant intéressant de se pencher sur ce problème, d'autant plus qu'une piste de réflexion a déjà été proposée pour rendre compte de la diminution de l'énergie d'activation apparente avec la cristallisation en considérant un milieu homogène équivalent approprié qui agirait directement sur la sensibilité à la température du mécanisme de déformation élémentaire.

Les VMM comme source de nouveaux matériaux ? :

Enfin, les verres métalliques massifs permettent d'entrevoir la fabrication de nouveaux matériaux soit en poussant leur cristallisation à l'extrême, soit en les alliant à d'autres matériaux plus conventionnels.

La cristallisation maximale des VMM permet d'obtenir directement des **nanomatériaux** par une voie originale. On pourra s'attendre à conserver pour ces nanomatériaux une bonne capacité de déformation à chaud dès lors que des propriétés superplastiques peuvent être obtenues. Compte tenu de la faible taille des grains et probablement de la grande stabilité thermique (puisque l'on a des cristaux de compositions très différentes), la probabilité d'obtenir ces propriétés est sans doute importante et ce d'autant plus que l'on a pu observer une bonne capacité de dissipation visqueuse en spectromécanique après cristallisation complète.

Multi-matériaux VMM / Matériaux conventionnels : Pour accroître l'utilisation des verres métalliques, il serait également intéressant de pouvoir les utiliser en temps que renforts dans des alliages conventionnels, comme c'est le cas par exemple pour les composites métalliques renforcés par des céramiques. L'étude de la déformation à chaud du Vit1 a conduit à l'obtention d'une carte des déformations qui permet de cerner les domaines où l'on va pouvoir déformer le VMM le plus rapidement possible pour éviter les phénomènes de cristallisation. Des nouveaux matériaux composites associant des verres métalliques et des alliages métalliques conventionnels ont été produits par des procédés de co-déformation en tirant profit de ces connaissances. Ces multi-matériaux présentent une bonne qualité d'interface comme le montre l'image MEB présentée figure 2 et cette bonne qualité est confirmée par des essais mécaniques où une contrainte de cisaillement maximale intéressante a pu être mesurée. Compte tenu du caractère novateur et des potentialités d'utilisation de ces nouveaux matériaux, un brevet est en cours de dépôt par l'intermédiaire du service de valorisation du CNRS.

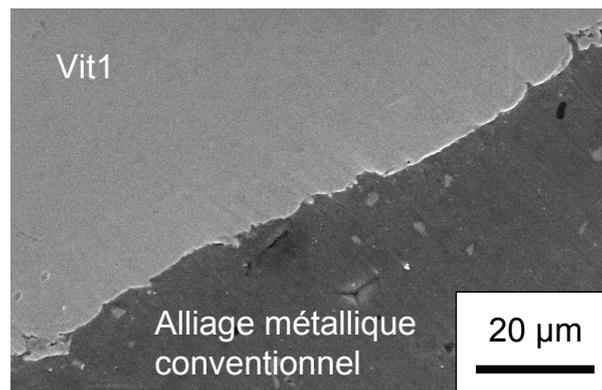


Fig. 2 : Images MEB montrant la bonne qualité de l'interface entre l'alliage cristallin conventionnel et l'amorphe.

Annexe A

Méthodes directes de mesure des fractions de cristaux

Nous allons détailler dans cette annexe les deux méthodes qui nous ont permis de mesurer de manière directe une fraction de cristaux dans le matériau. Nous commencerons par justifier les mesures par diffraction des rayons X, puis nous développerons la nouvelle méthode de mesure utilisant les images en MET en champ sombre. Ces méthodes ont pu être développées grâce au concours de P. Donnadiou du LTPCM.

A.1 Mesure par diffraction des rayons X

A.1.1 Théorie

Pour simplifier l'écriture, nous supposons une population monodisperse de cristallites.

Du point de vue de la diffraction, il n'y a pas de relation de phase entre la matrice amorphe et les nanocristaux. L'intensité diffusée par l'amorphe partiellement cristallisé est donc la somme des intensités diffusées par les nanocristaux d'une part et par la matrice amorphe d'autre part :

$$I_t = I_a + I_c \quad (\text{A.1})$$

avec I_t l'intensité diffusée par le volume diffractant, I_a l'intensité diffusée par la partie amorphe contenue dans le volume diffractant et I_c l'intensité diffusée par la partie cristalline contenue dans le volume diffractant.

Pour un amorphe, l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre d'atomes N_{am} dans la partie amorphe et au carré du facteur de diffusion atomique moyen f_a (voir [Warren,] page 122) :

$$I_a = \alpha N_{am} f_a^2 \quad (\text{A.2})$$

Les orientations cristalligraphiques des nanocristaux étant répartis de façon aléatoire dans la matrice, ils sont incohérents entre eux. De plus, pour des cristaux de petite taille, l'intensité intégrée est proportionnelle au nombre d'atomes et au carré du facteur de diffusion atomique moyen f_c dans le cristallite (voir [Warren,] page 44) et l'intensité diffusée par la partie cristalline est donc égale à :

$$I_c = \beta x_c n_c f_c^2 \quad (\text{A.3})$$

où x_c correspond au nombre de cristallites présents dans l'échantillon et n_c correspond au nombre d'atomes dans un cristallite.

Les coefficients de proportionnalité α et β peuvent être déterminés en utilisant la conservation de l'intensité totale intégrée I_0 pour les conditions aux limites (100 % amorphe et 100 % cristallisé), pour un même volume diffractant contenant un nombre d'atomes total N_0 . La densité étant supposée constante, l'intensité intégrée I_0 est conservée et on obtient :

$$\alpha = I_0 / (N_0 f_a^2) \quad \text{et} \quad \beta = I_0 / (N_0 f_c^2) \quad (\text{A.4})$$

Si on note N_c le nombre d'atomes dans la totalité des cristallites ($N_c = x_c n_c$), les équations précédentes nous donnent :

$$I_t = I_a + I_c = \frac{I_0}{N_0}(N_{am} + N_c) \quad (\text{A.5})$$

L'intensité transmise est donc proportionnelle à la somme des atomes dans l'amorphe et dans la phase cristallisée. Si on suppose que les volumes atomiques moyens dans l'amorphe et dans les cristallites sont proches, l'intensité du diagramme de diffraction X se décompose donc en deux contributions chacune proportionnelle à la fraction volumique d'une des phases.

A.1.2 Application à notre cas

Connaissant la forme du diagramme de diffraction dans le cas de l'échantillon de Vit1 100% amorphe, il est possible de soustraire la contribution correspondant aux atomes associés à la phase amorphe pour un échantillon partiellement cristallisé. Pour cela, on dilate suivant l'axe Y la courbe de diffraction de l'échantillon amorphe pour tangenter le diagramme de diffraction X de l'échantillon partiellement cristallisé, comme on le montre figure A.1.

La mesure des aires sous les courbes permet finalement de connaître la valeur de la fraction volumique de cristaux :

$$F_v = \frac{A_c - A_a}{A_c} \quad (\text{A.6})$$

où F_v est la fraction volumique de cristaux, A_a est l'aire sous la courbe correspondant à la phase

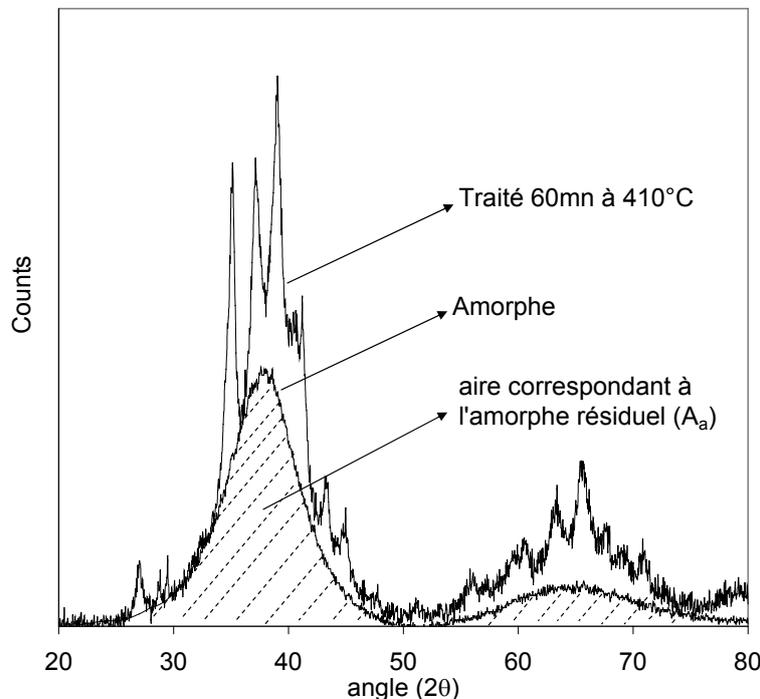


Fig. A.1 : Diagrammes de diffraction X d'un échantillon traité 60mn à 410°C et de l'amorphe. L'intensité du spectre de l'amorphe est dilatée pour tangenter la courbe partiellement cristallisée. La mesure des aires sous les courbes permet de remonter à la fraction de cristaux.

amorphe (figure A.1) et A_c est l'aire totale sous la courbe de l'échantillon partiellement cristallisé.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau en fonction du temps de traitement thermique à 410°C :

Temps de maintien à 410°C	10mn	20mn	30mn	45	60mn
Fraction mesurée en DRX en %	7%	17%	27%	32%	45%
Erreurs estimées	±2.5%	±2.5%	±2.5%	±2.5%	±5%

Tab. A.1 : Valeurs moyennes de la fraction volumique de cristaux mesurées en diffraction X en fonction des traitements thermiques à 410°C. Les erreurs proviennent des incertitudes de positionnement des courbes de diffraction X.

On est ainsi en mesure de calculer une fraction volumique de cristaux pour tous les traitements thermiques effectués.

A.2 Mesure MET à partir d'images en champ sombre

Il est difficile d'effectuer directement des mesures MET en champ clair à cause du manque de contraste et surtout parce que, dans des conditions standards d'observation, la superposition des particules peut aboutir à une image en projection uniformément noire dès que la fraction volumique atteint approximativement 5% [Wesseling *et al.*, 2003]. Cela nous oblige, par conséquent, à effectuer les mesures en champ sombre, ce qui pose un problème pour faire le lien entre la fraction de cristaux observée et celle présente dans le matériau.

A.2.1 Principe de mesure et théorie

A.2.1.1 Fraction de cristaux en champ sombre

L'analyse en champ sombre permet d'éviter les problèmes de superposition de cristaux, étant donné que la fraction visible de cristaux est très faible. De plus, la différence de contraste entre un cristal diffractant et l'amorphe environnant est bien plus marquée qu'en champ clair, ce qui permet de limiter les incertitudes au moment de la sélection des cristaux. Nous avons donc déterminé une fraction volumique de cristaux mesurée en champ sombre pour les différents traitements thermiques. La mesure nécessite de connaître le volume de cristaux présent ainsi que le volume de matière observée.

Pour mesurer le volume de cristaux présents, nous avons sélectionné manuellement les cristaux visibles (voir figure A.2). En effet, les variations de contraste et de luminosité dues aux variations d'éclairage ainsi qu'aux variations d'épaisseur ne permettaient pas d'obtenir des résultats satisfaisants de manière automatique (les images A.2 illustrent la méthode de sélection). Nous avons ensuite supposé que les cristaux étaient de forme sphérique (c'est le cas au vu de l'image II.7 du chapitre II), ce qui permet de remonter facilement au volume de chaque cristal en fonction de sa surface projetée.

Pour connaître le volume de matière observé, il est nécessaire de mesurer l'épaisseur de lame observée ; cette mesure a été effectuée par tâche de contamination. Pour obtenir cette tâche, on s'est placé en

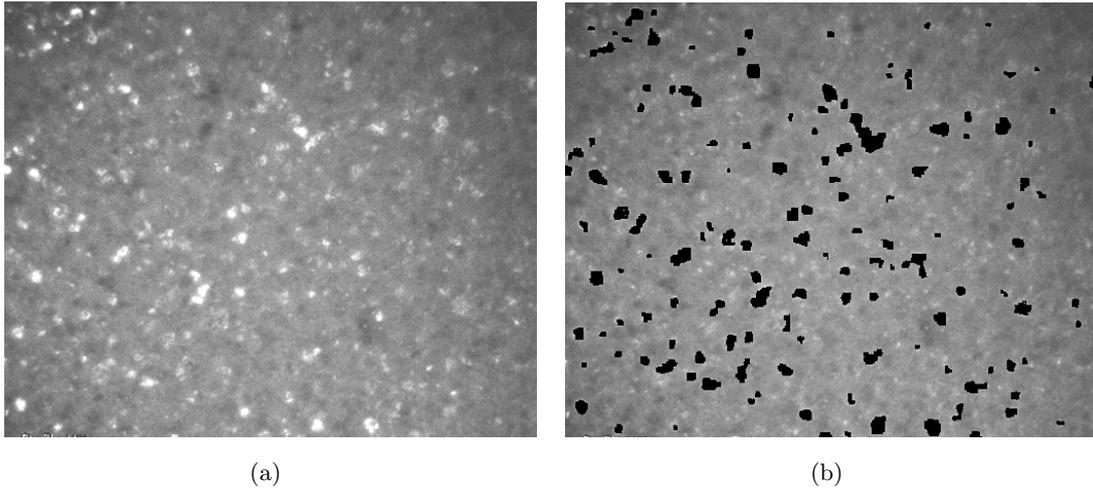


Fig. A.2 : Image montrant la sélection des cristaux effectuée pour caractériser la fraction de cristaux en champ sombre. L'échantillon correspond à un traitement de 30mn à 410°C (a) image en champ sombre, (b) image sur laquelle les cristaux sélectionnés ont été noircis.

mode EDS (dont la taille de sonde est de 20nm) sans diaphragme pendant 5mn environ en surveillant la dérive. On obtient ainsi une tache de contamination de 50 à 100nm de diamètre qui correspond à un dépôt en surface de l'échantillon (figure A.3). En inclinant la lame d'un angle α , on observe alors une ombre en champ clair avec une zone plus claire de dimension d au centre qui est directement liée à l'épaisseur de l'échantillon par la relation : $e = d / \sin \alpha$. On peut, à l'aide de différentes inclinaisons, avoir une valeur fiable de l'épaisseur moyenne de la lame et estimer une erreur de mesure à $\pm 5\%$.

Les épaisseurs moyennes sont données dans le tableau A.2. Ces épaisseurs correspondent aux images montrées précédemment sur les figures II.5 et II.6 dans le chapitre II. Ces mesures d'épaisseur nous permettent de mieux comprendre certaines "anomalies" visibles sur les observations MET. On comprend en particulier pourquoi on observe plus de cristaux sur les images correspondant au traitement thermique de 10mn à 410°C que sur celles correspondant au traitement de 20mn, étant donné que l'épaisseur de lame est trois fois plus importante pour le traitement de 10mn ! Les notions de quantité de cristaux

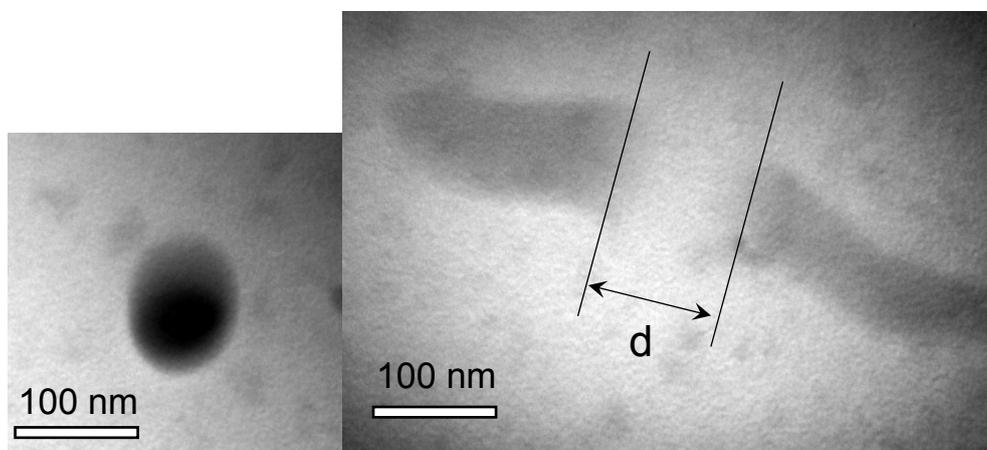


Fig. A.3 : Image MET en champ sombre montrant une tache de contamination ainsi que cette même tache après avoir incliné la lame de 35°. On mesure la distance d pour calculer l'épaisseur de la lame.

observées en MET peuvent être trompeuses et une mesure de l'épaisseur s'avère indispensable.

En fonction du nombre de cristaux et du volume moyen, on est finalement capable de mesurer une fraction volumique de cristaux en champ sombre suivant la formule suivante :

$$f_v^{sombre} = \frac{\text{nombre cristaux} * \text{volume moyen}}{\text{volume observe}} \quad (\text{A.7})$$

Les résultats des fractions volumiques en champ sombre sont donnés dans le tableau A.2. Plusieurs mesures ont été effectuées; elles ont permis de déterminer une erreur relative de mesure d'environ $\pm 20\%$. La valeur de la fraction déterminée est dans tous les cas faible, ce qui permet d'éviter les éventuels problèmes de superposition. Cette mesure ne donne malheureusement pas la fraction réelle de cristaux dans le matériau.

Temps de maintien à 410°C	10mn	20mn	30mn	45mn	60mn
Épaisseur moyenne de lame (nm) à $\pm 5\%$ près	203	69	165	124	220
Fraction mesurée en champs sombre en % à $\pm 20\%$	0.14	0.6	0.8	0.9	0.9

Tab. A.2 : Valeurs moyennes mesurées de l'épaisseur de lame et de la fraction volumique correspondante pour les différents traitements à 410°C.

A.2.1.2 Retour à la fraction réelle de cristaux

Connaissant la fraction volumique de cristaux en champ sombre, nous souhaitons remonter à la fraction de cristaux réellement présents dans le matériau. Il nous faut pour cela faire la relation entre le nombre de tâches de diffraction visibles sur les photos en champ sombre et le nombre de cristaux présents dans le volume observé. On note N_{sombre} le nombre de tâches visibles en champ sombre et N_{tot} le nombre de cristaux réellement présents dans le matériau; on a alors un relation liant les deux valeurs :

$$N_{tot} = A N_{sombre} \quad (\text{A.8})$$

où A est le paramètre à déterminer. Comme le volume d'observation est le même, on a la même relation de proportionnalité entre les fractions volumiques :

$$f_v^{clair} = A f_v^{sombre} \quad (\text{A.9})$$

En champ sombre, nous ne prenons qu'une partie du cliché de diffraction ("disque" dans le plan de la figure A.4). Or, un cliché de diffraction ne représente qu'une position de la lame mince; si nous tiltions l'échantillon, nous aurons un autre cliché de diffraction et donc un autre "disque". Finalement, une image en champ sombre ne représente qu'une partie d'une sphère de diffraction, où plus exactement d'une demi sphère de diffraction (sinon on compte, pour chaque plan d'un cristal diffractant les directions positives et négatives). Ce principe est montré figure A.4.

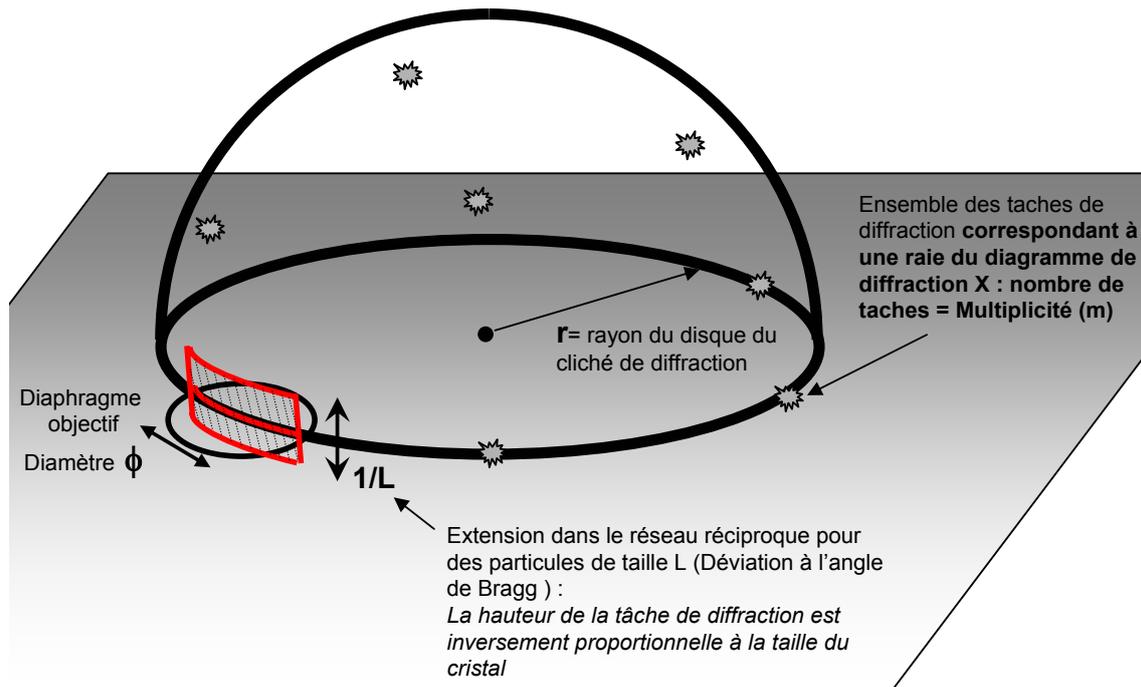


Fig. A.4 : Représentation en 3D de la sphère de diffraction. Le plan correspond à la coupe utilisée pour visualiser les images en champ sombre. On sélectionne une partie du disque de diffraction (rayon r) à l'aide du diaphragme objectif de diamètre ϕ dans l'espace réciproque. On peut noter également que chaque plan réticulaire donne lieu à un nombre de taches lumineuses égal à sa multiplicité.

Pour remonter au taux de cristaux, il faut donc connaître la zone de la sphère que l'on observe en champ sombre ; cette zone est hachurée sur la figure A.4. Nous devons également savoir combien de taches de diffraction chaque cristal va générer sur cette demi-sphère ; ce nombre de taches sera fonction de la symétrie du cristal.

Zone observée : Pour effectuer une image en champ sombre, on ne prend qu'une partie du disque de diffraction ; la zone sélectionnée dépend de la taille du diaphragme objectif et on la note ϕ sur la figure A.4. Pour faire la relation entre l'observation en champ sombre et les cristaux réellement présents, il faut également connaître la hauteur de la sphère observée. Cette hauteur est directement liée à la taille de chaque tache de diffraction d'un cristal ou au tilt qu'on pourrait imposer à l'échantillon sans éteindre une tache de diffraction. Ce diamètre des taches de diffraction est inversement proportionnel à la taille L des cristaux, comme représenté dans la figure A.4. La fraction de sphère qu'on observe par une image en champ sombre est donc $\phi/(2\pi r^2 L)$ où ϕ est le diamètre du diaphragme objectif, r est le rayon du disque du cliché de diffraction et L correspond à la taille des cristallites observés.

Notion de multiplicité : Dans le cas où chaque cristal générerait une unique tache de diffraction, cette fraction de sphère observée suffirait à calculer le paramètre A mais ce n'est jamais le cas et il est donc nécessaire de caractériser le cristal observé pour connaître le nombre de taches de diffraction qu'il génère.

Une bonne manière d'y arriver est d'analyser les diagrammes de diffraction X. Dans ces diagrammes, chaque pic de diffraction correspond à la déviation du faisceau incident par les plans réticulaires équi-

valents du cristal. Les diffractomètres de poudres donnent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ (angle entre le faisceau réfléchi et le faisceau diffracté) et font la différence entre différentes valeurs de d_{hkl} (loi de Bragg) mais ils ajoutent toutes les intensités pour des directions équivalentes. Les plans réticulaires sont caractérisés par leur normale de direction hkl et sont séparés par une distance inter-réticulaire d_{hkl} . En raison des symétries du cristal, certaines directions sont équivalentes car elles ont une même distance inter-réticulaire (exemple : dans une structure cubique la direction 100 est équivalente à 010 et 001). Chaque distance inter-réticulaire, donnant un unique pic de diffraction en DRX, correspond à m directions équivalentes où m est la multiplicité de la distance inter-réticulaire considérée.

En diffraction électronique on fait la différence entre les différentes directions équivalentes. Pour une distance inter-réticulaire d_{hkl} donnée, les tâches de diffraction possibles correspondant à une direction hkl sont réparties sur une sphère de rayon $1/d_{hkl}$ (il y a autant de taches que la multiplicité des plans réticulaires considérés). Nous devons, en conséquence, déterminer, à l'aide des diagrammes de diffraction X, les cristaux présents dans l'échantillon pour connaître les plans réticulaires que nous observons en champ sombre (on peut observer plusieurs plans réticulaires et il faudra dans ce cas sommer les multiplicités de ces plans). Cette connaissance nous donne accès à la multiplicité totale des plans réticulaires qui correspond au nombre de taches de diffraction qu'engendrera un unique cristal.

La connaissance de la portion de la sphère observée ainsi que la multiplicité totale m_{totale} des plans inter-réticulaires analysés nous permet de déterminer A qui vaut :

$$A = \frac{2\pi r^2 L}{m_{totale} \phi} \quad (\text{A.10})$$

où r est le rayon du cliché de diffraction, ϕ est le diamètre du diaphragme objectif et L est la taille caractéristique des cristaux observés.

A.2.1.3 Application dans notre cas

Dans notre cas nous avons pu indexer les cristaux formés pendant la première phase de la cristallisation. Après 30mn de temps de maintien, les cristaux formés sont trop nombreux et trop variés pour permettre une analyse.

Les raies ont pu être indexées par un quasi cristal de type icosaédrique (voir figure A.5). Seules les raies intenses de distances inter-réticulaires 2,30 Å et 2,42 Å sont visibles lors des mesures en champ sombre ; elles sont respectivement liées à des directions $h/h' k/k' l/l'$ qui valent 1/2 2/1 0/0 et 0/0 2/2 0/0. Leurs multiplicités sont donc connues et valent respectivement 30 et 15. On a donc une multiplicité totale $m_{totale} = 45$ sur les mesures effectuées en champ sombre.

On est donc finalement en mesure de déterminer les fractions volumiques de cristaux en fonction du traitement thermique, pour les trois premiers traitements thermiques effectués à 410°C comme le montre le tableau A.3.

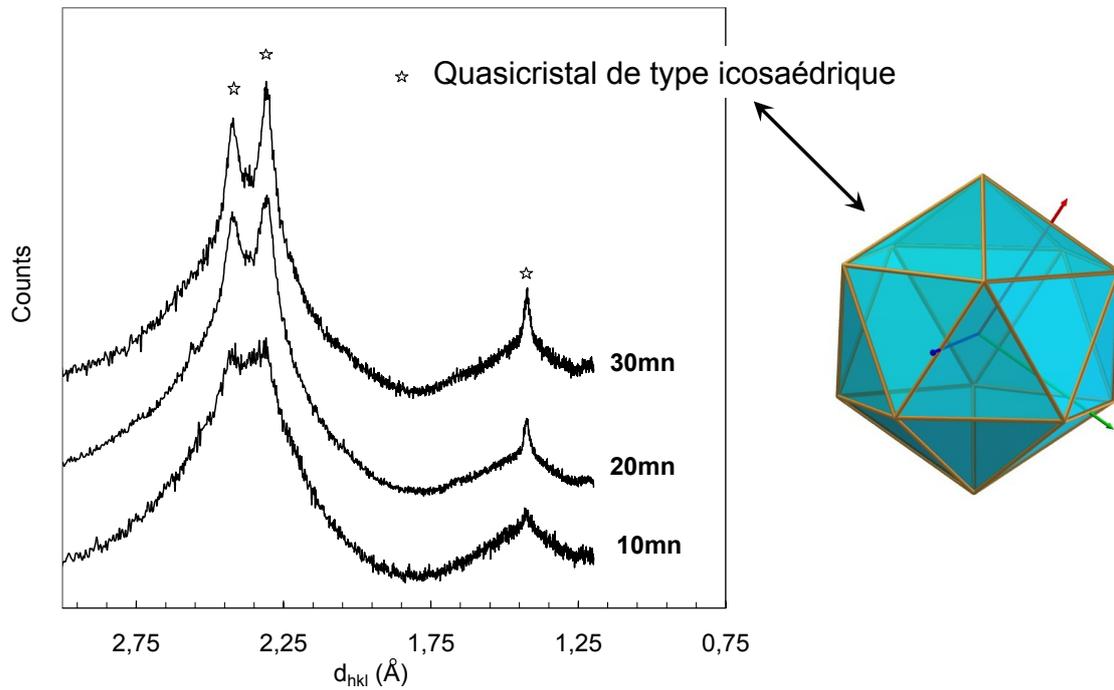


Fig. A.5 : Diagramme de diffraction X pour les échantillons traités à 410°C moins de 30mn. L'unique type de cristaux qui est indexé correspond à un quasicristal de type icosaédrique (comme représenté).

Temps de maintien à 410°C	10mn	20mn	30mn	45mn	60mn
Taille moyenne de cristaux L (nm)	29	30	35	35	35
Fraction en champ sombre %	0.14	0.6	0.8	0.9	0.9
Facteur correctif A	27,5	28,7	33,1	?	?
Fraction de cristaux en %	4	17	26	?	?
Erreur sur la mesure $\pm\%$	1	3,5	5	?	?

Tab. A.3 : Valeurs des fractions de cristaux en fonction du temps de maintien à 410°C issues des mesures MET en champ sombre. On rappelle les tailles moyennes de cristaux ainsi que les fractions mesurées en champ sombre. Le facteur correctif est donné à titre indicatif.

Annexe B

Fraction volumique maximale de cristaux : simulation numérique

Étant donnée la forme sphérique des cristaux qui se forment pendant la cristallisation des deux premiers pics, il est intéressant de se demander quelle est la fraction maximale de cristaux que l'on peut obtenir, pour une distribution de taille donnée, sans devoir changer leur géométrie.

Nous avons, dans ce but développé un programme en collaboration avec L. Salvo (GPM2) permettant de simuler simplement l'apparition des cristaux. Nous décrivons tout d'abord le programme puis nous analyserons les résultats dans deux cas : un cas monomodal et un cas où une distribution de taille en accord avec les mesures MET est fixée.

B.1 Principe du programme utilisé

Nous définissons un ensemble de sphères ayant des diamètres fixés (1000 sphères par exemple). Un cube est défini avec des dimensions très grandes devant la taille de nos sphères (environ 30 fois le diamètre). Le programme commence par prendre la sphère de plus grand diamètre qu'il positionne dans le cube de manière aléatoire, puis il passe à la sphère suivante. Il tire alors aléatoirement un ensemble de coordonnées pour le centre et il vérifie qu'il n'y a pas de recouvrement avec la (ou les sphères) déjà présentes; dans le cas où il y a recouvrement, il réessaye jusqu'à pouvoir positionner la sphère dans le cube prédéfini. Une fois que toutes les sphères sont positionnées, le programme comptabilise le nombre d'essais qu'il a fallu réaliser pour positionner toutes les sphères ainsi que la fraction volumique obtenue. Pour calculer la fraction volumique, on prend un cube plus petit que le précédent pour ne pas sous-estimer la valeur à cause des effets de bords. Les sphères sont alors toutes effacées et le programme essaie de positionner plus de sphères (2000 par exemple)... etc.

On peut alors tracer l'évolution du nombre de tentatives en fonction de la fraction volumique. Après un certains temps, le nombre de tentatives augmente de manière très importante. Par extrapolation de la courbe, on obtient alors une fraction limite qu'il ne sera pas possible de dépasser sans changer la répartition de taille ou la forme des particules.

La figure B.1 représente le nombre de tentatives en fonction de la fraction volumique pour une taille unique de particules. Comme on s'y attend, le nombre de tentatives augmente de plus en plus avec la fraction volumique et, par extrapolation, on aboutit à une fraction maximale de sphères de l'ordre de 37 %. On peut noter au passage que cette fraction maximale est indépendante de la taille des sphères (tant que la taille de la boîte reste suffisamment grande).

On remarque que la fraction maximale que l'on peut atteindre est relativement faible et en particulier qu'elle est très inférieure à la fraction volumique compacte de sphères non organisées qui est elle de 64 %.

B.2 Application à notre cas

Dans le cas de la cristallisation du vit1, il existe une répartition de tailles de cristaux. La figure B.2 montre la répartition en taille des cristaux pour les différents traitements thermiques effectués à 410°C. On remarque, comme on l'a déjà vu au chapitre II, que la taille moyenne des cristaux ainsi que leur répartition est relativement indépendante de la durée du traitement thermique.

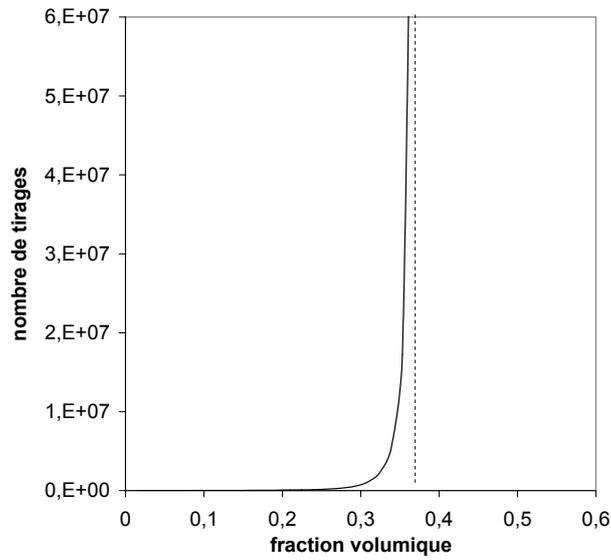


Fig. B.1 : Evolution du nombre de tentatives en fonction de la fraction volumique de sphères pour une taille unique de sphères.

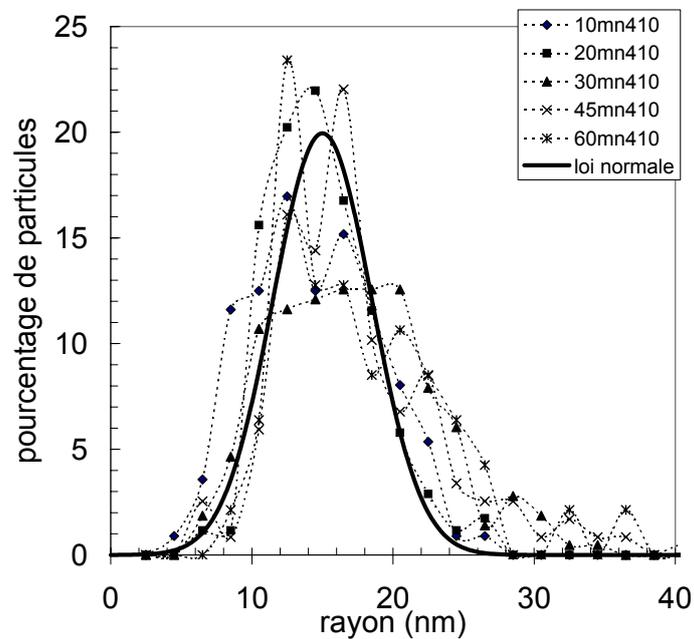


Fig. B.2 : Répartition de la taille des cristaux issue des mesures MET en champ clair pour les différents traitements thermiques effectués à 410°C. La loi normale utilisée pour modéliser la répartition des particules est également représentée

Dans le but de calculer la fraction volumique maximale de cristaux présents dans le matériau, nous avons approximé ces répartitions par une loi normale (également représentée figure B.2) de la forme suivante :

$$P(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - r_{moyen})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{B.1})$$

où $P(r)$ est la probabilité d'avoir une particule de rayon r , r_{moyen} est le rayon moyen et σ l'écart type. Les valeurs prises dans la modélisation sont $r_{moyen} = 15 \text{ nm}$ et $\sigma = 3.5 \text{ nm}$.

Nous avons donc effectué une simulation numérique en utilisant le programme défini plus haut avec une répartition suivant cette loi normale. Les particules les plus grosses sont positionnées en premier car on suppose qu'au cours de la cristallisation ce sont celles qui ont germé en premier. L'évolution du nombre de tentatives en fonction de la fraction volumique de sphères pour cette fonction de répartition est donnée figure B.3.

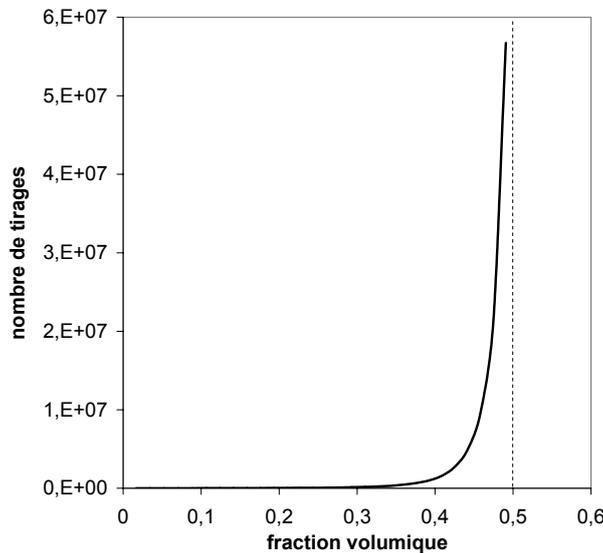


Fig. B.3 : Evolution du nombre de tentatives en fonction de la fraction volumique de sphères pour une répartition suivant une loi normale avec $r_{moyen} = 15\text{nm}$ et $\sigma = 3.5\text{nm}$.

On obtient alors la valeur maximale de la fraction volumique que l'on peut obtenir en respectant la répartition expérimentale des tailles de cristaux ainsi que leur forme sphérique : $F_v = 50\%$. On peut donc s'attendre à ce que la fraction volumique de cristaux après un traitement thermique de 60mn à 410°C reste inférieure à 50 %. Cette conclusion est en accord avec les mesures de DRX où une fraction de $45\% \pm 5\%$ est mesurée expérimentalement.

Annexe C

Spectromécanique

Nous allons développer ici quelques remarques utiles à la compréhension des courbes de spectromécanique. La première partie traitera de la possibilité de différencier les phénomènes viscoélastiques et les phénomènes viscoplastiques au cours d'un essai de spectromécanique. Dans la suite, nous évoquerons la modélisation des courbes dans le cadre d'un modèle simple de type Maxwell.

C.1 Viscoélasticité ou viscoplasticité ?

La question que l'on se pose ici est de savoir si il est possible de différencier, dans un essai de spectromécanique, les phénomènes viscoplastiques et viscoélastiques. En général, les auteurs se contentent de considérer que les essais de spectromécanique donnent accès à deux composantes de la déformation qui sont les composantes réversibles et irréversibles.

Dans la réponse mécanique, trois composantes différentes sont incluses : élastique, viscoélastique et viscoplastique ; et la complaisance peut s'écrire :

$$J = J_{\text{élastique}} + J_{\text{viscoélastique}} + J_{\text{viscoplastique}} \quad (\text{C.1})$$

Au cours d'un essai périodique, on peut écrire la complaisance de cisaillement complexe de la manière suivante :

$$J^* = J' - iJ'' \quad (\text{C.2})$$

où la partie imaginaire J'' correspond aux phénomènes dissipatifs et intègre donc les deux composantes $J_{\text{viscoélastique}}$ et $J_{\text{viscoplastique}}$ alors que la partie réelle intègre la composante élastique $J_{\text{élastique}}$. La question qui se pose est donc de séparer les deux composantes dissipatives. Pour cela nous ferons l'hypothèse largement utilisée qui consiste à considérer que $J_{\text{viscoplastique}} = 1/(\omega\eta)$. Cette équation est issue du modèle de Maxwell comme on le voit dans la partie suivante. Elle nous permettra d'avoir une idée du poids des différentes composantes dans la déformation étant donné qu'elle nous donne un accès à la composante viscoélastique : $J_{\text{viscoélastique}} = J'' - 1/(\omega\eta)$ (voir également l'article de J.M. Pelletier [Pelletier, 2005]).

La figure C.1 montre les différentes contributions, à la température de 350°C, sur un échantillon amorphe de Vit1. Nous avons, pour cela fait l'hypothèse que la viscosité était égale à la viscosité Newtonienne mesurée en compression à cette température : $\eta = \eta_N = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ Pa.s}$. On observe alors que les différentes composantes de la déformation ont des valeurs relativement similaires, en particulier pour les composantes viscoélastiques et viscoplastiques qui se croisent pour une fréquence d'oscillation de 0.09 Hz. On peut conclure que les phénomènes dissipatifs sont difficiles à différencier étant donné qu'ils ont des poids équivalents en spectromécanique. La valeur de J'' ou G'' correspond donc à la somme des phénomènes viscoélastiques et viscoplastiques.

Il faut cependant prendre les résultats de cette analyse avec circonspection du fait de sa simplicité. On voit en effet ses limites en regardant l'influence de la température sur les poids relatifs des différentes composantes. On se rend alors compte que la part de la viscoélasticité tend à diminuer quand la température augmente jusqu'à donner des valeurs négatives sur l'intervalle de fréquence balayée ! On touche ici une des limitations de la spectromécanique : du fait de la complexité d'analyse des résultats il est souvent nécessaire de les analyser par le biais d'un modèle de déformation.

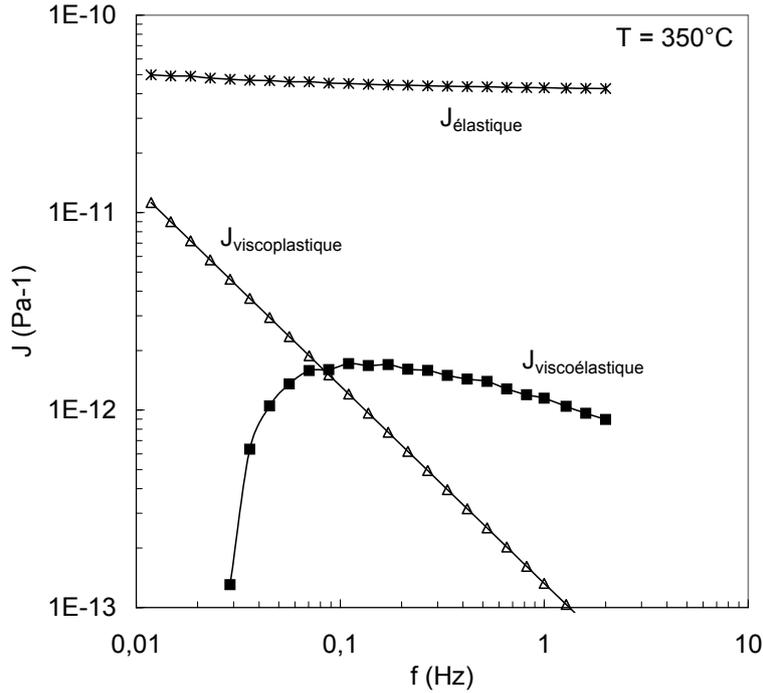


Fig. C.1 : Calcul des composantes élastiques, viscoélastiques et viscoplastiques issues d'un essai de spectromécanique sur un échantillon de Vit 1 amorphe à une température de 350°C.

C.2 Modélisation avec un modèle rhéologique de type Maxwell

Le modèle rhéologique de Maxwell correspond à l'association en série d'un ressort et d'un amortisseur, comme le montre la figure C.2. Ce modèle est relativement bien adapté pour modéliser le comportement d'un fluide impliquant l'écoulement de la matière et la viscoplasticité; on s'y réfère donc souvent pour obtenir des valeurs numériques à partir d'essais de spectromécanique sur des amorphes aux alentours de la transition vitreuse. Il est également intéressant, dans le cadre des verres métalliques, car il permet de modéliser le comportement suivant le modèle des volumes libres (si la contrainte est suffisamment faible et que l'on rajoute une composante élastique au modèle initial).

La loi de comportement de ce modèle est la suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{C.3})$$

Dans le cadre de l'analyse en oscillation forcée, on passe en notation complexe, ce qui permet de

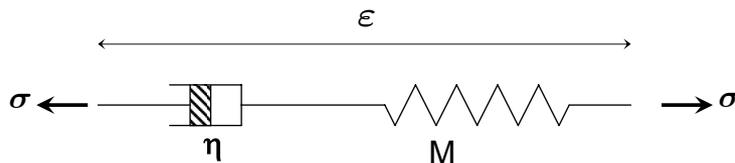


Fig. C.2 : Modèle de type Maxwell avec un ressort et un amortisseur en série.

ré-écrire la loi de comportement sous la forme :

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = G^* = G' + iG'' = \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} M + i \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} M \quad (\text{C.4})$$

où ω est la pulsation d'oscillation et $\tau = \eta/M$ est le temps caractéristique de la relaxation. On remarque alors en particulier que G'' est maximum pour $\omega\tau = 1$; cette propriété est souvent utilisée pour caractériser les temps caractéristiques de la déformation dissipative lors de l'analyse des courbes de spectromécanique. On peut de plus calculer une valeur de $J'' = 1/(\omega\eta)$ (cette hypothèse a d'ailleurs été utilisée pour caractériser la déformation viscoplastique dans la partie précédente).

Ce type de comportement est souvent considéré comme un comportement type Debye [Pelletier, 2005; Blétry, 2004] étant donné qu'il ne présente qu'un unique temps de relaxation. Les courbes ainsi calculées de G' et G'' ne permettent pas de modéliser les phénomènes observés expérimentalement, comme on le voit sur la figure C.3. Dans les verres métalliques, comme dans d'autres systèmes amorphes tels que les polymères et les verres d'oxyde, il n'est donc pas possible de modéliser les phénomènes de relaxation par un temps de relaxation unique et il est nécessaire d'utiliser une répartition des temps d'activation [Perera and Tsai, 2000]. Cette répartition, nécessaire dans ce cas présent, devient superflue si on se limite à la modélisation d'essais mécaniques plus standards tels que les essais de compression.

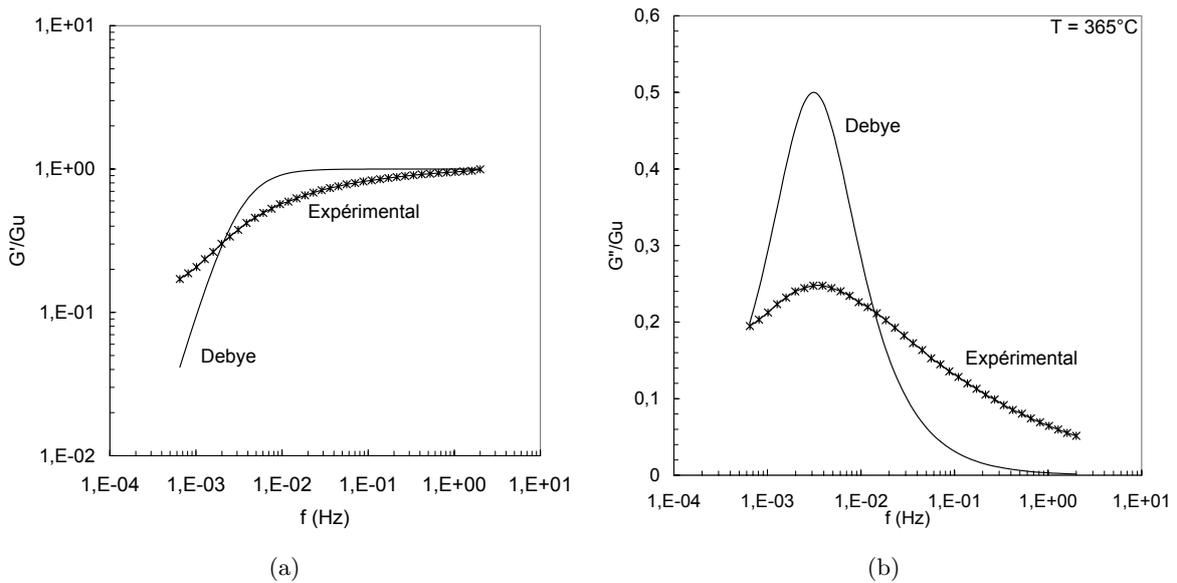


Fig. C.3 : (a) : Comparaison entre la valeur de G'/G_u mesurée expérimentalement et celle modélisée par un phénomène de type Debye sur du Vit1 amorphe à une température de référence de 365°C . (b) : Idem dans le cas de G''/G_u .

Annexe D

Modélisation de la déformation : Définition des défauts

Dans le cadre du modèle de déformation proposé il est nécessaire de définir la valeur de la concentration en défauts d'écoulement et cette annexe regroupe l'ensemble de la définition des défauts d'écoulement. Nous allons tout d'abord définir un défaut puis calculer la concentration en défauts présents dans le matériau à l'équilibre thermodynamique. Dans un deuxième temps nous définirons les mécanismes qui régissent le retour à l'équilibre thermodynamique quand la concentration en défauts s'éloigne de sa concentration à l'équilibre.

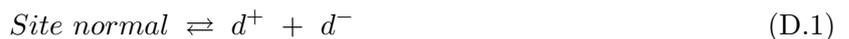
D.1 Définition des défauts

Cette partie, dans laquelle nous allons définir des défauts, est fortement inspirée du modèle des Défauts Quasi-Ponctuels développé par Perez dans le cas des polymères [Perez, 1992a]. Nous nous attacherons tout d'abord à définir ce que nous considérons comme un défaut, puis nous calculerons une concentration en défauts à l'équilibre avant d'aborder les phénomènes de relaxation structurale qui nous seront utiles dans la suite de la modélisation.

D.1.1 Définition des défauts

Nous allons considérer les amorphes comme des arrangements d'unités structurales ; chaque unité structurale étant "enfermée" dans une cage constituée par ses plus proches voisines (type polyèdre de Voronoi). Ces cages ont un volume caractéristique que l'on notera V_c comme représenté sur la figure D.1.a. On peut représenter l'évolution de l'enthalpie H de cette unité structurale en fonction de son volume V_c et elle aura nécessairement la forme indiquée sur la figure D.1.b. Cette enthalpie d'interaction présente un minimum pour un volume caractéristique V_0 . Nous appellerons défaut élémentaire, la cage constituée d'une unité structurale dont le niveau d'enthalpie est supérieur à la valeur moyenne de l'ensemble des unités structurales. Chaque défaut élémentaire apportera donc un surcroît d'enthalpie ΔH .

A ce stade, il est important de remarquer plusieurs points. Premièrement, ces défauts élémentaires peuvent correspondre à la fois à des variations de densité positives (d^+) et à des variations de densité négatives (d^-) des polyèdres. La création et l'annihilation des défauts élémentaires dans les verres métalliques s'effectuent par des réorganisations locales de la matière ; c'est pour cette raison que nous supposerons que les défauts élémentaires de type d^+ et d^- se créent en parallèle et que le mécanisme permettant d'expliquer la création et l'annihilation des défauts élémentaires correspond au passage d'un site normal (n'étant pas un défaut) vers deux défauts conjugués $d^+ + d^-$:



Les défauts élémentaires qui nous intéressent pour modéliser l'écoulement sont les défauts de type d^- qui laissent une plus grande liberté de mouvement à la matière. Leur création va de paire avec la création d'un défaut élémentaire de type d^+ . **Nous appellerons donc défaut le couple $d^+ + d^-$ et défaut d'écoulement le défaut élémentaire d^-**

Si l'on représente ces défauts d'écoulement à l'aide de billes dures représentant les atomes, on retrouve la forme définie par Argon dans son modèle de déformation comme représenté figure D.2.

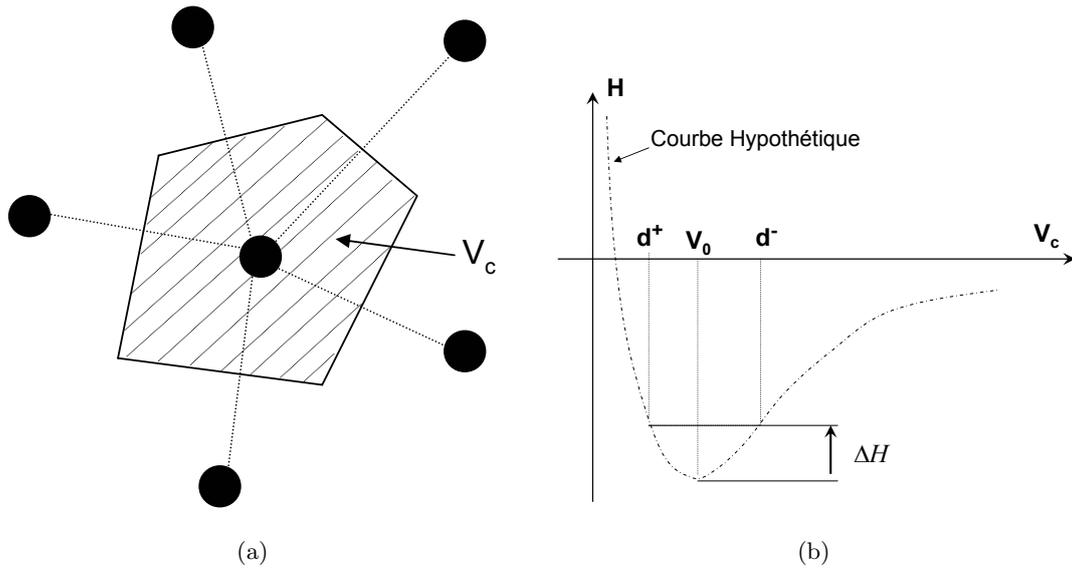


Fig. D.1 : (a) Arrangement d'une unité structurale et de ses plus proches voisines et formation d'un polyèdre de Voronoi de volume V_c . (b) Variation de l'enthalpie d'interaction entre les unités structurales en fonction de leur volume. L'enthalpie sera minimum pour une valeur V_0 du volume du polyèdre; les défauts correspondent donc à des volumes supérieurs ou inférieurs à cette valeur moyenne. Un surcroît d'enthalpie ΔH sera attaché à la formation d'un défaut.

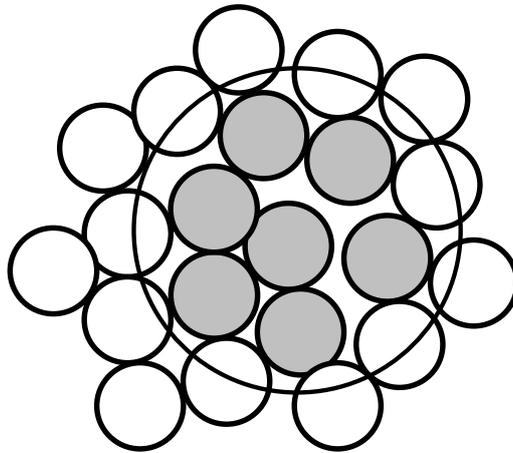


Fig. D.2 : Représentation d'un défaut d'écoulement (défaut élémentaire de type d^-) par un ensemble de billes dures représentant les atomes. Le défaut correspond aux atomes grisés et son volume est schématisé par le cercle

D.1.2 Calcul d'une concentration en défauts à l'équilibre

Afin de calculer la concentration en défauts, nous allons considérer une mole d'unités structurales en équilibre thermodynamique (liquide surfondu) et nous distinguerons deux types d'unités structurales :

- Celles en nombre N_d qui constituent un défaut et auxquelles on attache un surcroît d'énergie libre $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$. L'enthalpie de formation du défaut correspond à ΔH_f et ΔS_f est l'entropie de formation.
- Les autres, en nombre $N_A - N_d$, représentant le niveau d'enthalpie le plus faible (au minimum de la courbe $H(V_c)$ ou à proximité).

On se retrouve dans un cas très similaire à la définition des défauts dans les cristaux. Le fait d'introduire des défauts augmente l'entropie de mélange d'une valeur $\Delta S_m(N_d)$:

$$\Delta S_m(N_d) = k \ln\left(\frac{N_A!}{(N_A - N_d)!N_d!}\right) \quad (\text{D.2})$$

Cette vision de l'entropie est une vision statistique qui peut donc s'appliquer dans le cas d'un cristal comme dans le cas d'un amorphe. L'entropie de mélange correspond au nombre de possibilités existantes pour positionner un défaut et elle est liée au nombre de défauts et au nombre de sites en mesure de les recevoir (nombre d'atomes présents dans le cas des cristaux et nombre d'unités structurales dans le cas des amorphes). La structure du matériau aura uniquement une influence sur les valeurs trouvées ; ajouter un défaut dans une structure cristalline nécessitera probablement plus d'énergie et l'enthalpie de formation d'un défaut dans un amorphe devrait être plus faible que celle dans un cristal.

La concentration en défaut d'équilibre est donc atteinte quand on minimise l'énergie libre du système défini par $\Delta G(N_d) = N_d\Delta G_f - T\Delta S_m$. A l'aide de la formule de Stirling on calcule la dérivée de cette énergie libre en fonction de N_d et on trouve :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_d}\right)_T = \Delta G_f + kT \ln\left(\frac{N_d}{N_A - N_d}\right) \quad (\text{D.3})$$

Cette dérivée s'annule pour $N_d = N_d^e$ où N_d^e est le nombre de défauts à l'équilibre à la température donnée. On en déduit alors la concentration en défaut à l'équilibre qui vaut :

$$C_d^e = \frac{N_d}{N_A} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{k}\right)} \quad (\text{D.4})$$

On obtient ainsi une évolution de la concentration en défauts à l'équilibre qui n'a pas la même forme que celle obtenue dans le cas des cristaux car on n'a pas supposé $N_A \gg N_d$.

On peut remarquer que cette modélisation suppose qu'il existe un seul type de défauts, alors que le volume V_c des polyèdres de Voronoi se répartit certainement suivant une fonction de distribution. Cette distribution aura pour conséquence de répartir les temps d'activation caractéristiques de la mobilité atomique sur des spectres plus larges que ce que nous envisageons.

D.1.3 Mesure des paramètres régissant la concentration en défauts

L'avantage de cette démarche est qu'elle permet de mesurer, à l'aide d'une étude calorimétrique, les paramètres régissant l'évolution de la concentration en défauts à l'équilibre, à savoir ΔH_f et ΔS_f . On

peut en effet remarquer que pour une mole, c'est à dire N_A unités structurales, on a la forme linéaire approchée de l'enthalpie de configuration :

$$\Delta H(T) = \Delta C_p(T - T_1) \quad (\text{D.5})$$

avec ΔC_p , la différence entre C_p liquide surfondu et C_p verre et T_1 la température à laquelle l'enthalpie de configuration s'annule.

Par ailleurs les définitions précédentes nous permettent d'écrire :

$$\Delta H(T) = \Delta H_f C_d^e \quad (\text{D.6})$$

On peut de plus remarquer que, aux alentours de la transition vitreuse, la valeur de ΔC_p varie peu avec la température (on supposera donc $(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T})_{T=T_g} = 0$). Cette hypothèse est également utilisée dans la modélisation des Défauts Quasi Ponctuels dans le livre de Jo Perez [Perez, 1992a]. Cette hypothèse, couplée aux équations D.5 et D.6, aboutit directement à l'équation D.7. On obtient finalement une relation sur la dérivée seconde de la concentration en défauts à la température de transition vitreuse :

$$\left(\frac{\partial^2 C_d^e}{\partial T^2}\right)_{T=T_g} = 0 \quad (\text{D.7})$$

En dérivant deux fois l'équation D.4, puis en se plaçant en $T = T_g$, on aboutit, d'après l'équation précédente D.7, à :

$$\frac{RT_g}{\Delta H_f} - \frac{1}{2} = -\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H_f}{kT_g}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{k}\right)} \quad (\text{D.8})$$

Puis, l'équation D.4 définissant C_d^e nous permet d'écrire :

$$\frac{RT_g}{\Delta H_f} - \frac{1}{2} = -C_d^e(T_g) \quad (\text{D.9})$$

Les équations D.5 et D.6 nous permettent de remplacer l'enthalpie de formation ci-dessus par l'expression suivante :

$$\Delta H_f = \frac{\Delta C_p(T_g - T_1)}{C_d^e(T_g)} \quad (\text{D.10})$$

On obtient finalement l'expression de la concentration en défauts à l'équilibre thermodynamique pour la température de transition vitreuse :

$$C_d^e(T_g) = 0.5 \left(1 + \frac{RT_g}{\Delta C_p(T_g - T_1)}\right)^{-1} \quad (\text{D.11})$$

Puis, l'équation D.10 nous donne directement l'enthalpie de formation :

$$\Delta H_f = \frac{\Delta C_p \cdot (T_g - T_1)}{C_d^e(T_g)} \quad (\text{D.12})$$

Nous obtenons finalement l'expression de l'entropie de formation :

$$\Delta S_f = R \left(\frac{\Delta H_f}{RT_g} - \ln\left(\frac{1}{C_d^e} - 1\right) \right) \quad (\text{D.13})$$

Pour calculer ces trois inconnues, il ne reste donc qu'à mesurer les valeurs de T_1 et ΔC_p pour obtenir l'évolution de la concentration en défauts à l'équilibre quelle que soit la température.

Bush, Kim et Johnson [Busch *et al.*, 1995a] ont effectué une modélisation de l'évolution de la valeur de l'enthalpie de configuration en fonction de la température à l'aide de mesures calorimétriques. Leurs mesures nous permettent de remonter à une valeur crédible de $T_1 = 487 \text{ K}$. La valeur de ΔC_p peut être obtenue par des mesures de DSC modulée qui donne directement la valeur de la capacité thermique en fonction de la température. On obtient donc, aux alentours de la transition vitreuse, la capacité thermique du verre pour $T < T_g^{onset}$, et celle du liquide surfondu pour $T > T_g^{end}$. L'intérêt de cette méthode de détermination réside dans le fait que l'on mesure une différence de capacité thermique et que l'on évite ainsi les décalages en ordonnée dus à la calibration de la DSC. Deux essais différents obtenus à l'aide de deux échantillons différents de vit1 ont été effectués et on a pu ainsi mesurer $\Delta C_p = 0.2 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1} = 12 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

Ces mesures nous permettent de calculer un triplet de solutions :

$$C_d(T_g) = 0.13 \quad (\text{D.14})$$

Puis :

$$\Delta H_f = 14.2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{D.15})$$

$$\Delta S_f = 6.3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1} \quad (\text{D.16})$$

On trouve environ 14 kJ.mol^{-1} pour la valeur de l'enthalpie de formation ; valeur inférieure à celle classiquement trouvée pour la formation des lacunes dans un cristal (de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1}). Ce résultat n'est pas très surprenant étant donné que, si l'on reste sur une analogie, la "lacune" que nous considérons dans un amorphe métallique est "diluée" sur un grand volume, ce qui permet une forte relaxation des contraintes internes générées lors de la création du défaut.

Cette enthalpie de formation faible permet de comprendre la valeur de la concentration en défauts qui semble, a priori, anormalement élevée. En effet, une enthalpie de formation faible permet de diminuer faiblement la concentration en défauts au cours du refroidissement. Contrairement à l'état cristallin où la solidification provoque une contraction brutale qui diminue fortement le nombre de défauts initialement existant dans l'état liquide, le refroidissement dans l'état de liquide surfondu, allié à une enthalpie de formation de défauts faible, permet de conserver une grande partie des défauts présents dans l'état liquide. On obtient ainsi une concentration en défauts qui reste élevée aux alentours de la transition vitreuse. De plus, cette concentration en défauts élevée permet de mieux comprendre la grande capacité de déformation viscoplastique des verres métalliques aux alentours de la transition vitreuse.

Il ne faut cependant pas oublier que les hypothèses faites pour remonter à ces valeurs sont assez fortes. Il apparaît donc utile de vérifier la pertinence des paramètres obtenus en les comparant à des valeurs mesurées.

Validation des paramètres obtenus :

La concentration en défauts aux alentours de la fusion, allié aux enthalpies et entropies de formation des défauts, nous permettent d'obtenir une valeur approchée des enthalpies et entropies de fusion suivant

notre modèle :

$$\begin{aligned}\Delta H_{fusion} &= C_d^e \Delta H_f \\ \Delta S_{fusion} &= C_d^e \Delta S_f + \Delta S_m\end{aligned}\quad (\text{D.17})$$

Busch et al. [Busch *et al.*, 1995a] ont mesuré l'enthalpie de fusion et modélisé l'évolution de l'entropie, ce qui permet de connaître une valeur approchée de l'entropie de fusion. Les valeurs mesurées et calculées sont rassemblées dans le tableau D.1 (la température de fusion T_{fusion} valant 1026 K) :

	$C_d^e(T_{fusion})$	$\Delta H_{fusion} (J.mol^{-1})$	$\Delta S_{fusion} (J.mol^{-1}.^{\circ}C^{-1})$
[Busch <i>et al.</i> , 1995a]	—	8200	8.5
Modélisation (ΔC_p)	0.29	4150	6.8

Tab. D.1 : Valeur de la concentration en défauts, de l'enthalpie de fusion et de l'entropie de fusion tirées de mesures calorimétriques ainsi que calculées à l'aide de notre modèle

On trouve, à la fusion, une concentration en défauts de l'ordre de 30%, ce qui signifie que les atomes ont une grande capacité de mouvement, en cohérence avec la faible viscosité attendue dans le milieu liquide. L'entropie de fusion mesurée est en bon accord avec celle que l'on s'attend à obtenir au travers du modèle, étant donné que les deux valeurs obtenues diffèrent de 20%. L'enthalpie de fusion mesurée est cependant plus importante que celle que l'on s'attend à avoir ; on obtient une valeur théorique de 50% inférieure à la valeur mesurée. Ces valeurs sont donc acceptables au vu des approximations effectuées.

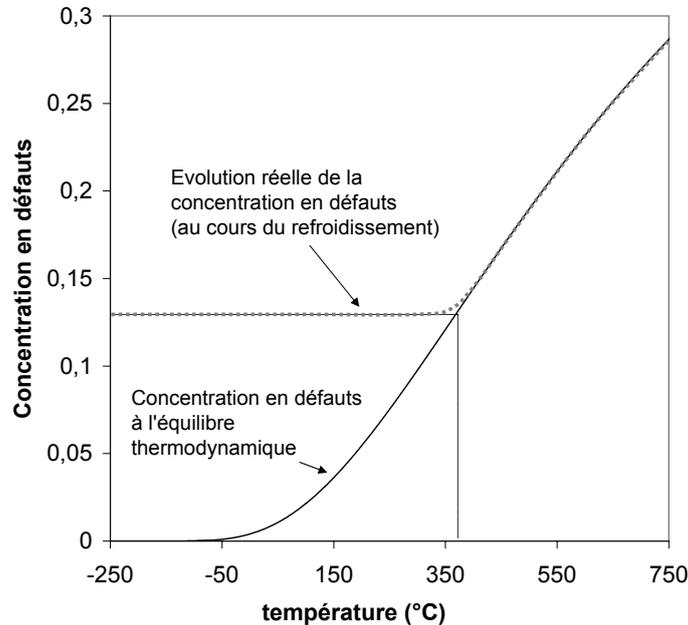


Fig. D.3 : Evolution de la concentration en défauts à l'équilibre en fonction de la température. Dans la pratique on quitte cette évolution pour des concentrations en défauts de l'ordre de 13% correspondant à une température de 360°C environ

On peut alors tracer l'évolution de la concentration en défauts à l'équilibre quelle que soit la température. Cette évolution est présentée sur la figure D.3. Sur cette courbe on remarque que la concentration

en défauts tend vers zéro quand la température approche $T = 0 \text{ K}$ ce qui permet d'éviter le paradoxe de Kauzmann. De plus, toute la partie correspondant à des températures inférieures à la température de transition vitreuse correspond à des concentrations en défauts non atteintes en pratique car le verre n'est plus à l'équilibre thermodynamique. La concentration en défauts, pour des valeurs de température inférieures à T_g , est figée (si on néglige les phénomènes de relaxation structurale).

D.2 Modélisation des phénomènes de relaxation structurale et de DSC

Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le verre métallique est hors équilibre thermodynamique. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1 du chapitre I, le verre va tendre à revenir à son état d'équilibre métastable, ce qui a pour conséquence de diminuer son volume et sa mobilité moléculaire. Ce phénomène, appelé relaxation structurale, tend donc à diminuer la concentration en défauts pour ramener le verre à l'équilibre thermodynamique. Des études ont réussi à modéliser la relaxation structurale aux travers d'une loi d'évolution des volumes libres dans le cas du modèle des volumes libres. Nous allons tout d'abord rappeler le formalisme utilisé ainsi que les principaux résultats issus du modèle des volumes libres. Ces rappels sont intéressants dans le cadre du développement de notre modèle étant donné que le formalisme mathématique que nous utilisons pour modéliser le comportement mécanique est assez similaire à celui des volumes libres (analogie déjà évoquée entre modèle d'Argon et modèle des volumes libres). En particulier, la concentration en défauts d'écoulement C_f utilisé dans le modèle des volumes libres a un rôle similaire au paramètre α qui représente la fraction de matière participant à la déformation dans le modèle d'Argon.

D.2.1 Modélisation de DSC par le modèle des volumes libres

La cinétique d'évolution de la concentration en défauts d'écoulement C_f a été approximée au travers de l'évolution de la viscosité à des températures inférieures à la transition vitreuse, où les phénomènes de relaxation apparaissent. Il a été ainsi montré que les cinétiques de relaxation linéaires étaient inadéquates pour rendre compte de cette évolution, contrairement aux modèles d'évolutions bimoléculaires [Van den Beukel and Sietsma, 1990; Tsao and Spaepen, 1985]. Par la suite, des modélisations de DSC ont montré que, parmi les modèles bimoléculaires, celui qui permettait le mieux de modéliser les courbes de montées en DSC était le suivant [Duine *et al.*, 1992; Koebrugge *et al.*, 1992; Van den Beukel and Sietsma, 1990] :

$$\frac{dC_f}{dt} = k_r C_f (C_f - C_{f,eq}) \quad (\text{D.18})$$

où k_r est la constante de relaxation structurale dépendant de la température suivant une loi d'Arrhénius $k_r = \nu_r \exp(-Q_r/RT)$ et $C_{f,eq}$ le taux de défauts d'écoulement à l'équilibre qui est approximé par un loi de type VFT : $C_{f,eq} = \exp(-1/x_{eq}) = \exp(-B/(T - T_0))$.

Cette loi permet de reconstituer les courbes de DSC au cours d'une montée en température. Pour cela, Van den Beukel et Sietsma [Van den Beukel and Sietsma, 1990] ont développé une technique expérimentale de suivi du taux de volumes libres dans un verre par mesures de DSC. Leur approche repose sur l'idée que l'annihilation du volume libre est un phénomène exothermique alors que sa création est endothermique. Ainsi, ils supposent que $\Delta U = \beta \Delta x$, c'est à dire une proportionnalité directe entre la

variation de l'énergie interne (U) d'un échantillon et sa variation de volume libre, d'où une contribution du volume libre à la chaleur spécifique qui s'écrit :

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta U}{dT} = A \frac{dx}{dT} \quad (\text{D.19})$$

On peut ainsi, via la détermination des paramètres, obtenir une courbe modélisée de DSC comme le montre la figure D.4. Cette modélisation permet en théorie de connaître le taux de volume libre initialement présent dans l'échantillon (x_0) bien que l'évaluation quantitative soit particulièrement difficile comme le précisent Duine et al. [Duine *et al.*, 1992]. On remarque en effet sur la figure D.4 que les courbes modélisées et expérimentales présentent des évolutions différentes ; en particulier avant le pic correspondant à la transition vitreuse où une augmentation de la capacité thermique est visible sur la courbe expérimentale et non sur la courbe théorique. Cette différence a pu être levée en rajoutant un terme de mise en ordre chimique [Tuinstra *et al.*, 1995].

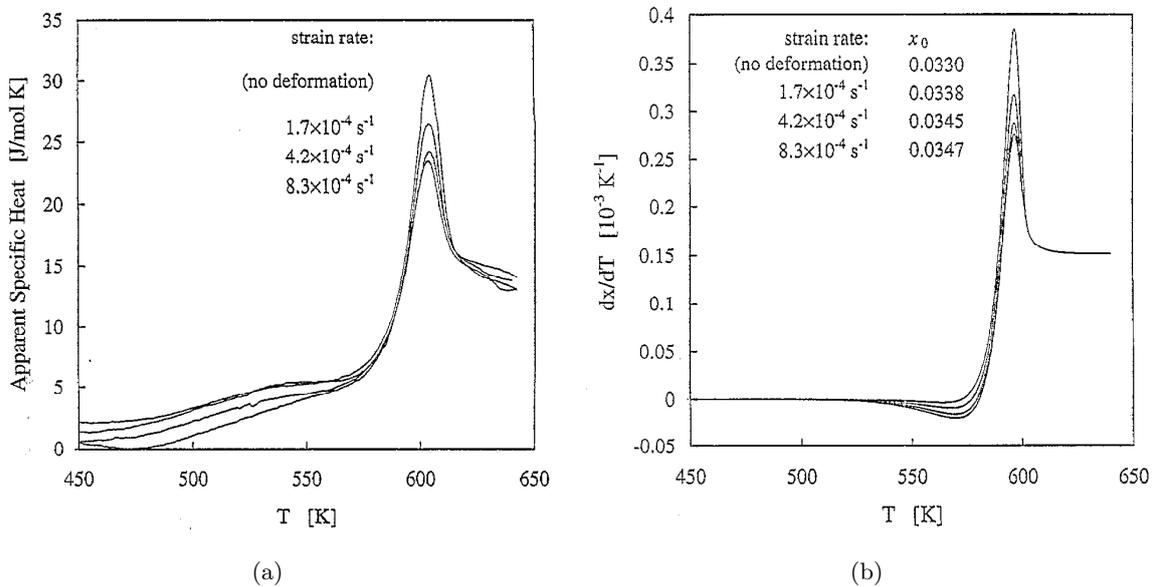


Fig. D.4 : Courbes de DSC d'un échantillon amorphe de verre métallique base Pd après déformations à une température de 573K aux vitesses indiquées (a). Modélisation de ces courbes au travers de l'évolution de la dérivée du volume libre par rapport à la température (b) (tiré de [de Hey et al., 1997])

D.2.2 Modélisation de la relaxation structurale suivant notre modèle

Il est important, dans notre souci de modéliser le comportement mécanique, de connaître le temps de relaxation structurale en fonction de la température, ce qui nous permettra de mieux appréhender les déformations viscoélastique et viscoplastique à chaud. Ce temps de relaxation structurale est accessible via la modélisation de courbes de montée en température en DSC, d'où l'intérêt de modéliser ces courbes.

Etant donné les similitudes au niveau du formalisme mathématique entre les défauts d'écoulement dans le modèle des volumes libres et les défauts d'écoulement utilisée dans notre approche, il semble assez logique de reprendre les conclusions présentées dans la partie précédente. Nous imposerons donc un

modèle de relaxation similaire à celui proposé ci dessus :

$$\frac{\partial C_d(t)}{\partial t} = -C_d \frac{C_d(t) - C_d^e}{t_{rs}} \quad (D.20)$$

où le temps de relaxation structurale t_{rs} varie avec la température en suivant une loi de type Arrhénius :

$$t_{rs} = t_0 \exp\left(\frac{Q_{rs}}{RT}\right) \quad (D.21)$$

où Q_{rs} est l'énergie d'activation du phénomène de relaxation structurale et t_0 est un temps caractéristique qui devrait s'approcher de l'inverse de la fréquence de Debye. Cette équation de type bimoléculaire, dont la forme est difficile à expliquer dans le cas du modèle des volumes libres, peut être interprétée plus facilement ici. En effet, nous supposons dans notre approche que deux défauts élémentaires se conjuguent pour créer un "site normal" : $Site\ normal \rightleftharpoons d^+ + d^-$.

Une fois l'équation mise en place, il ne nous reste plus qu'à établir, comme précédemment, une équation liant l'évolution des défauts avec la capacité thermique apparente que l'on mesure lors d'une expérience de montée en température en DSC. L'équation D.6 nous permet d'obtenir directement l'évolution de C_p en fonction de la concentration en défauts. On obtient :

$$C_p = \Delta H_f \frac{\partial C_d}{\partial T} \quad (D.22)$$

Cette équation peut directement être liée à l'évolution de la mesure du flux thermique en DSC en prenant en compte la masse molaire du verre considéré ($M_{vit1} = 60\text{ g.mol}^{-1}$) et la vitesse imposée de montée en température. On a donc, comme dans le cas du modèle des volumes libres, une relation directe entre les courbes de DSC et la dérivée de la concentration en défauts par rapport à la température. On s'attend donc à pouvoir modéliser les courbes de DSC. La différence notable entre les deux approches réside dans le nombre de paramètres à ajuster : 6 dans le cas du modèle des volumes libres (ν_r , Q_r , B , T_0 , A et x_0) alors que nous n'en avons que 3 (t_0 , Q_{rs} et la concentration en défauts initialement piégés dans le matériau : C_d^0).

Cependant, avant de comparer directement les résultats obtenus avec des mesures de DSC, il est important de décrire brièvement la méthode de reconstruction des courbes, ainsi que l'influence des trois paramètres à ajuster.

D.2.2.1 Modélisation des courbes de DSC

Les équations D.20, D.21 et D.4 nous permettent de connaître l'équation différentielle donnant la concentration en défauts en fonction de la température au cours d'une montée en température :

$$\frac{\partial C_d}{\partial T} = -\frac{1}{\beta t_0} \exp\left(-\frac{Q_{rs}}{RT}\right) \left[C_d - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_f}{kT}\right)} \right] C_d \quad (D.23)$$

où β est la vitesse de montée en température. Pour résoudre cette équation non linéaire, il nous faut fixer trois paramètres : t_0 , Q_{rs} et C_d^0 . Nous pouvons cependant avoir une idée assez précise des valeurs que ces paramètres doivent prendre pour garder leur sens physique. La concentration en défauts initialement piégés dans le matériau doit être proche de la concentration en défaut que l'on retrouve aux alentours de T_g soit $C_d^0 \simeq 0.13$. On peut considérer, en première approche, que le temps nécessaire

au réarrangement d'une unité structurale sous l'effet de la température est le même que celui sous contraintes (tant qu'elles ne sont pas trop élevées). D'après le modèle de Maxwell (association série ressort + amortisseur), on peut démontrer que $\eta \cong G_{el}\tau$. Dans cette équation, η est la viscosité, τ un temps caractéristique de la mobilité atomique que l'on peut rapprocher de t_{rs} et G_{el} le module de cisaillement élastique. Aux alentours de la transition vitreuse on a une idée de la valeur de la viscosité et du module de cisaillement : $\eta = 10^{12} Pa.s$ et $G_{el} = 35 GPa$. En supposant t_0 proche de la période de Debye on obtient : $t_0 \simeq 1.10^{-13} s$ et $Q_{rs} \simeq 175 kJ/mol$.

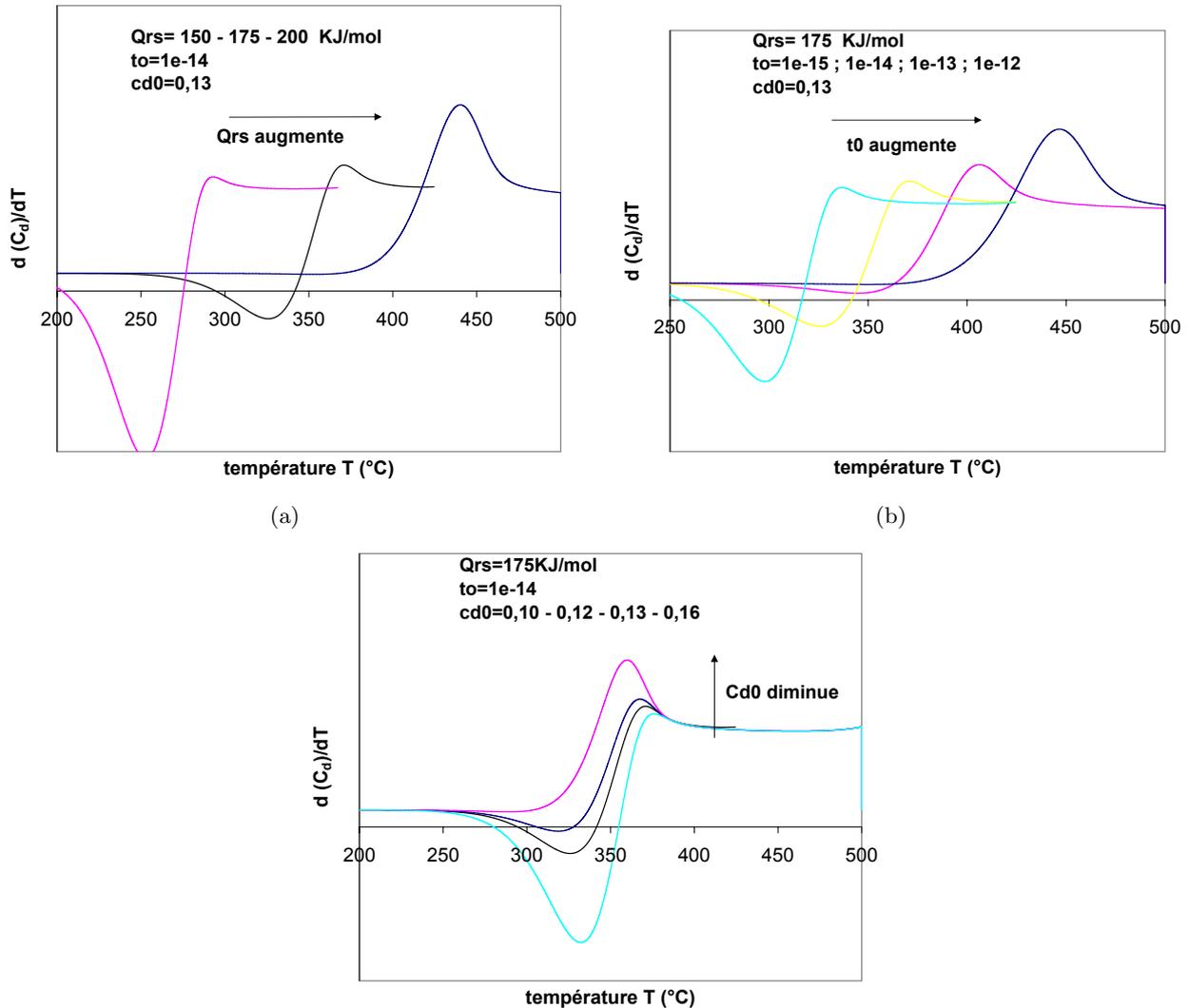


Fig. D.5 : Modélisation des courbes de DSC avec le modèle présenté pour montrer l'influence des différents paramètres; on fait varier un paramètre, le reste étant constant par ailleurs. (a) : on fait varier l'énergie d'activation Q_{rs} . (b) : on fait varier t_0 . (c) : on fait varier la concentration de défauts initiale C_d^0 .

On peut alors construire les courbes théoriques de DSC en faisant varier chacun de ces paramètres autour de ces valeurs approximatives. Les courbes résultantes de $\frac{\partial C_d}{\partial T}$ en fonction de la température sont données figures D.5. On arrive à reconstruire des courbes de DSC ayant une allure similaire à celles obtenues par le modèle des volumes libres et, de plus, les températures de transition vitreuse obtenues

sont proches de celles que l'on obtient par des mesures de DSC, ce qui conforte notre analyse. Les paramètres ont une grande importance dans l'allure des courbes et on constate que l'énergie d'activation et le temps t_0 ont une influence similaire comme le montre les figure D.5.a et b. Une augmentation de t_0 ou de Q_{rs} a tendance à augmenter la température de transition vitreuse tout en modifiant l'allure de la courbe qui se décale vers des valeurs supérieures. A l'inverse, une augmentation de la concentration en défauts initiale tend à diminuer l'amplitude du maximum sans influencer fortement sur la température de transition vitreuse (figure D.5.c), comme on s'y attend au vu des résultats expérimentaux présentés figure D.4.a.

D.2.2.2 Confrontation avec l'expérience

Pour fitter les résultats sur l'amorphe, nous avons envisagé un type de traitement thermique sur l'amorphe qui consiste à amener l'échantillon brut de coulée à l'équilibre métastable dans la zone de liquide surfondu puis à le refroidir à une vitesse donnée, ce qui a pour conséquence de figer une certaine quantité de défauts dans le matériau. Un scan en température permet finalement d'observer l'allure de la transition vitreuse correspondant à cet état initial. Deux échantillons ont ainsi été refroidi à des vitesses de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $90^\circ\text{C}/\text{mn}$ avant d'être scannés en DSC à une vitesse de $40^\circ\text{C}/\text{mn}$ comme montré dans la figure D.6.

Cette figure montre également les courbes modélisées avec une énergie d'activation $Q_{rs} = 175 \text{ kJ/mol}$ et une période d'activation de $t_0 = 3,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Bien entendu, les concentrations en défauts piégés dans le matériau augmentent avec la vitesse de refroidissement et il est normal de trouver des valeurs fittées de C_d^0 valant 0.124 et 0.13, respectivement pour des vitesses de refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $90^\circ\text{C}/\text{mn}$. On retrouve, dans ces courbes modélisées, la différence déjà observée dans le cas de la modélisation des volumes libres pour des températures inférieures à la transition vitreuse. Cette variation peut certainement être corrigée de la même façon en rajoutant un terme de mise en ordre chimique [Tuinstra *et al.*, 1995]. De plus, les évolutions sont légèrement différentes après le pic ; cette divergence est peut être due à la proximité du pic de cristallisation à cette vitesse de montée en température.

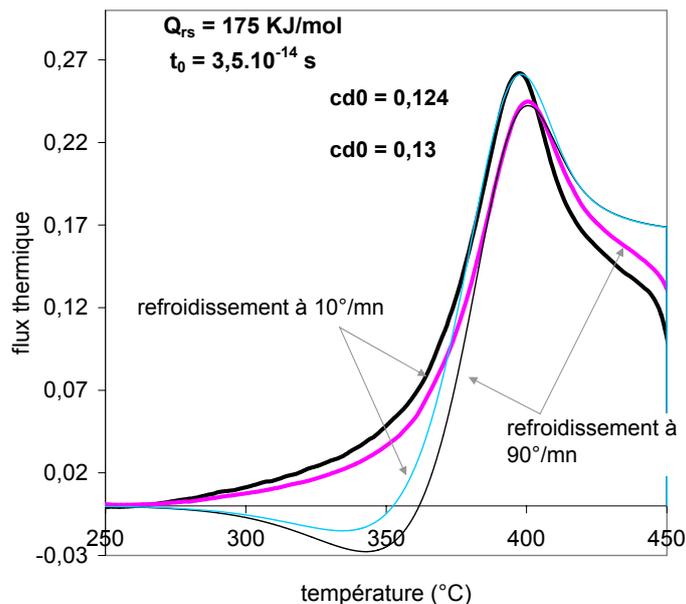


Fig. D.6 : Modélisation des courbes de DSC avec des paramètres ajustés pour deux échantillons amorphes différents montés à une vitesse de $40^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Un échantillon a été refroidi à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ après avoir été porté à l'équilibre métastable; l'autre a été refroidi à $90^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Les courbes en trait fin correspondent au modèle et celles en trait épais à l'expérimentation.

D.3 Conclusion

Nous avons dans un premier temps défini des défauts élémentaires qui correspondent à des variations de densité positives d^+ ou négatives d^- d'unités structurales dans la matériau. Ces couples de défauts élémentaires ont été rassemblés sous l'appellation plus générale de défaut en différenciant les défauts d'écoulement qui correspondent aux défauts élémentaires d^- .

Une modélisation thermodynamique nous a permis de calculer la concentration en défauts présents dans le matériau à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température $C_d^e(T)$. Nous avons finalement pu définir une cinétique de création et d'annihilation des défauts :

Site normal $\rightleftharpoons d^+ + d^-$. Cette cinétique s'est appuyée sur les résultats déjà existants dans le modèle des volumes libres. Les paramètres de cette relaxation structurale ont été ajustés pour être en accord avec les courbes de DSC expérimentales.

Annexe E

Réflexion sur la valeur de l'énergie d'activation

La valeur de l'énergie d'activation dans la zone de liquide surfondu "anormalement élevée" que l'on trouve dans le cas du modèle des volumes libres ou dans le modèle d'Argon (et en conséquent dans notre modèle) est un des problèmes principaux sur lequel il est indispensable de discuter. Cette valeur est a priori nécessaire pour permettre de rendre compte de la forte influence de la température sur les contraintes d'écoulement.

Nous allons donc dans un premier temps interpréter cette valeur a priori élevée. Cette interprétation n'explique cependant pas l'évolution observée de l'énergie d'activation en fonction de la température. Nous envisagerons donc, dans un second temps, une manière de contourner ces problèmes en imposant une énergie d'activation variable.

E.1 Mécanisme fixé

Une énergie d'activation apparente de l'ordre de 400-500 kJ/mol est classiquement trouvée pour quantifier l'effet de la température sur les mécanismes de déformation viscoplastique des verres métalliques massifs [Blétry, 2004; Reger-Leonhard *et al.*, 2000]. Nous avons, quant à nous, mesuré une énergie d'activation de 440 kJ/mol permettant de quantifier l'influence de la température sur la viscosité Newtonienne. Ces énergies sont difficiles à expliquer dans le cas de alliages métalliques amorphes et nécessite le recours à des mécanismes complexes de déformation impliquant plusieurs atomes.

Dans le cadre de notre modèle, nous pouvons considérer que l'énergie d'activation ΔH_m est composée de plusieurs composantes; la première liée au cisaillement du défaut lui-même ($\Delta H_m^{cisaillement}$) et la deuxième liée à la résistance du milieu environnant ($\Delta H_m^{elastique}$). En effet, le milieu environnant subit une déformation élastique de cisaillement et de compression qui doit être prise en compte pour comprendre la valeur de l'énergie d'activation apparente. Nous avons donc :

$$\Delta H_m = \Delta H_m^{cisaillement} + \Delta H_m^{elastique} \quad (E.1)$$

La somme de ces deux contributions et le fait que le mécanisme implique un grand nombre d'atomes permettrait d'interpréter la valeur élevée de l'énergie d'activation.

Cette approche ne permet cependant pas d'expliquer l'évolution de l'énergie d'activation que nous avons mesuré grâce aux essais de spectromécanique.

E.2 Mécanisme évolutif

Nous avons mesuré une évolution de l'énergie d'activation au cours de nos mesures de spectromécanique avec une discontinuité aux alentours de la transition vitreuse. Si nous nous focalisons sur les mécanismes de déformation, il semblerait donc qu'il y ait une énergie d'activation constante avant la transition vitreuse puis une énergie d'activation plus importante dans la zone de liquide surfondu. Si on se place finalement au dessus de la température de fusion, l'énergie d'activation est très faible (comme c'est généralement le cas pour les alliages à l'état liquide). Ces évolutions sont représentées dans la figure E.1 où on ne prend pas en compte la cristallisation (on se place au cours du refroidissement). On remarque immédiatement dans cette figure qu'il y a des discontinuités, au passage de la transition vitreuse et de la fusion, qui sont difficiles à interpréter, étant donné que la zone de liquide

surfondu est généralement considérée comme une transition "douce" entre l'état liquide et l'état vitreux.

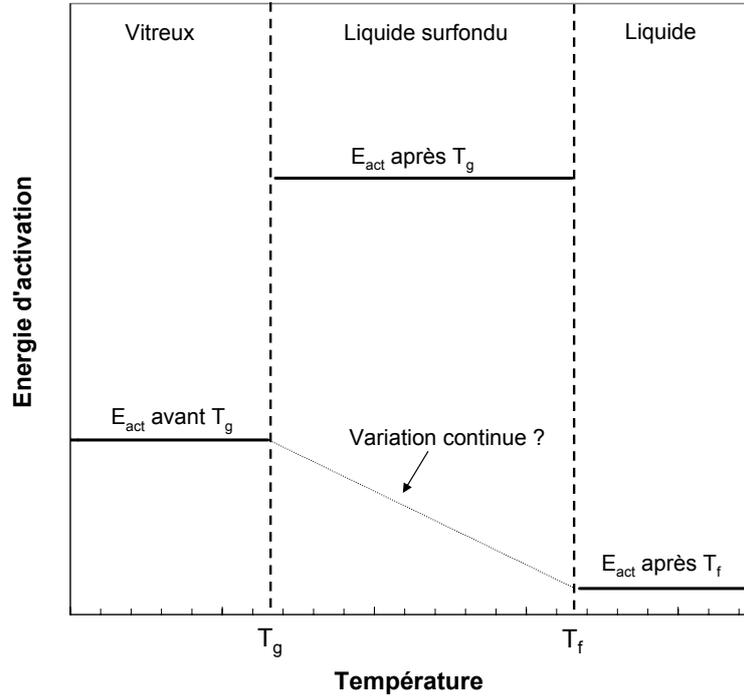


Fig. E.1 : Schéma montrant l'évolution classiquement supposée de l'énergie d'activation qui est faible avant T_g , forte dans la zone de liquide surfondu puis de nouveau faible quand l'alliage est liquide. La cristallisation n'est pas prise en compte (on considère l'évolution de cette énergie au cours du refroidissement). Le trait en pointillé montre une évolution continue de l'énergie qui semble plus en accord avec l'évolution de l'état thermodynamique du matériau.

Il serait possible d'éviter ces changements brutaux en considérant une énergie d'activation qui dépend de la température. Cette hypothèse d'évolution de l'énergie d'activation semble plus en accord avec les évolutions constatées sur la figure E.1. Une variation d'énergie d'activation est ici envisageable car le mécanisme de déformation n'est pas constitué par le saut d'une lacune mais par un mécanisme comprenant plusieurs atomes.

Lorsque l'on calcule une énergie d'activation de la déformation on a classiquement tendance à supposer que la viscosité suit une loi de type Arrhénius :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{E.2})$$

Si on suppose que l'énergie d'activation dépend de la température, la dérivée de la viscosité en fonction de la température devient :

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = \left(-\frac{Q}{RT^2} + \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{RT}\right) \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{E.3})$$

La sensibilité de la viscosité à la température n'est donc plus uniquement fonction de la valeur "brute" de l'énergie d'activation, Q , mais dépend également de la dérivée de Q avec la température. Si l'énergie d'activation diminue continûment avec la température, on est donc en mesure d'accentuer la dépendance de la viscosité à la température et donc d'augmenter l'énergie d'activation apparente.

Si on prend par exemple une énergie d'activation de 175 kJ/mol avant la transition vitreuse, une énergie d'activation de 25 kJ/mol à la température de fusion et qu'on impose une diminution linéaire de l'énergie d'activation entre ces deux températures, on obtient une évolution de la viscosité avec la température équivalente à celle que donnerait une énergie d'activation constante de 440 kJ/mol.

Cette évolution est justifiable dans le cas de notre modèle car l'énergie d'activation totale est la somme de deux contributions, comme le montre l'équation E.1. Il n'y a pas de raison, au premier abord, pour que l'énergie de cisaillement du défaut varie. Par contre, l'énergie élastique stockée dans le milieu environnant est fonction des propriétés élastiques moyennes du matériau et nous avons démontré, au travers des essais de spectromécanique, que ces propriétés élastiques sont affectées par la température au dessus de la transition vitreuse. Il est donc envisageable, dans le cadre de notre modèle, d'avoir une énergie d'activation variable avec la température dès lors que les propriétés élastiques moyennes du matériau diminuent.

En conséquence, dans le cas des amorphes, il nous semble que la diminution de l'énergie d'activation dans la zone de liquide surfondu pourrait être une alternative à l'hypothèse d'une énergie d'activation constante et importante.

Influence de la cristallisation :

Lorsque l'échantillon amorphe est partiellement cristallisé, on observe une baisse de l'énergie d'activation apparente dans la zone de liquide surfondu avec l'augmentation de la fraction de cristaux. Cette baisse est difficile à expliquer dans le cadre d'un modèle de déformation où l'énergie d'activation est considérée comme constante avec la température.

On se place maintenant dans le cadre de notre modèle de déformation où une diminution continue de l'énergie d'activation survient pour des températures supérieures à T_g . Cette diminution est directement liée à l'évolution des propriétés élastiques du matériau avec la température et plus la diminution de ces propriétés avec la température est importante plus l'énergie d'activation apparente sera importante. Or la diminution de ces propriétés de résistance du milieu homogène moyen est plus faible dans les échantillons partiellement cristallisés, comme on peut le voir au travers des essais de spectromécanique. On peut donc expliquer, ainsi, les valeurs d'énergies d'activation apparentes plus faibles pour ces échantillons partiellement cristallisés.

Annexe F

Méthodes expérimentales

Dans cette annexe, les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées dans cette thèse sont présentées. Nous aborderons la caractérisation structurale des échantillons avant et après traitements thermiques (DSC, diffraction des rayons X, microscopie électronique) puis, dans un deuxième temps, les essais mécaniques utilisés pour caractériser le comportement mécanique (essais de compression à froid et à chaud, mesures de frottement intérieur et essais de nanoindentation). Les méthodes d'obtention des échantillons pour les différents types d'essais seront précisées.

F.1 Caractérisation structurale

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. Elles permettent de s'assurer du caractère amorphe des échantillons élaborés, de connaître leurs températures caractéristiques (T_g et T_x), d'obtenir des informations sur la cristallisation puis de la caractériser. Les principales techniques utilisées ont été la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET). D'autres techniques ont été utilisées dans une moindre mesure telle que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et des mesures de densité.

Avant d'aborder la caractérisation structurale, il est néanmoins important de préciser comment les échantillons partiellement cristallisés ont été obtenus.

F.1.1 Traitements thermiques

La cristallisation des verres métalliques étant très sensible à la température, il est nécessaire d'avoir un four de traitement thermique précis (température stable au degré près), permettant d'avoir des cinétiques de montée et de descente en température bien contrôlées et ne présentant pas de gradient thermique le long des éprouvettes.

Les différents essais préalables ont montré que ces conditions n'étaient pas vérifiées dans des fours de traitement thermique sous air. Nous avons finalement opté pour des traitements thermiques en bains de sel, qui permettent une montée en température quasi instantanée, une température constante du bain au cours du temps et une très bonne homogénéité thermique. Après traitement, les échantillons ont tous été trempés dans l'eau sauf dans certains cas qui seront mentionnés. Les échantillons utilisés pour les mesures de DSC ont été traités dans la DSC qui permet de reproduire les conditions de traitement.

F.1.2 Calorimétrie différentielle

Principe :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) repose sur la comparaison des flux de chaleur entre une référence inerte (dans notre cas il s'agissait d'un porte échantillon vide) et un échantillon à caractériser qui subit des transformations avec une signature thermique (réactions exo- ou endothermiques). Une DSC est donc constituée de deux fours placés l'un à côté de l'autre dans un environnement identique. On impose alors la même consigne aux deux fours (vitesse de montée en température ou isotherme) et la différence de puissance à apporter entre les deux enceintes est due à la présence de l'échantillon. Dans le cas des verres, ces mesures permettent principalement de déterminer les températures de transition vitreuse (endothermique) et de cristallisation (exothermique) comme le montre la figure F.1.

Il est également possible de mesurer les énergies relatives aux transformations microstructurales par de

simples mesures de surfaces de pics. On peut alors évaluer en particulier le taux de transformation f_t égal à :

$$f_t = 1 - \frac{H_{restant}}{H_{totale}} \quad (\text{F.1})$$

où $H_{restant}$ est l'enthalpie de cristallisation de l'échantillon partiellement cristallisé et H_{totale} l'enthalpie totale de cristallisation. L'hypothèse souvent faite selon laquelle le taux de transformation est égal à la fraction de cristaux est délicate dès lors que la cristallisation possède plusieurs pics (comme dans le cas du vit1). Elle suppose par ailleurs une enthalpie de cristallisation constante tout au long du processus de cristallisation, c'est-à-dire, notamment, une cristallisation à composition constante (ce qui est généralement loin d'être le cas pour la cristallisation des verres métalliques).

Protocole expérimental :

La DSC utilisée dans ce travail est un modèle "Diamond Perkin Elmer". L'environnement des fours de chauffe est maintenu à une température constante de -133°C à l'aide d'un refroidisseur et les fours sont placés sous flux d'Azote. Les échantillons utilisés sont à section carrée de 3mm de coté et d'épaisseur variable pour obtenir des masses appropriées (de 0.7mm à 2mm). Les masses utilisées sont de $40 - 50\text{mg}$ dans le cas des montées en température et peuvent atteindre 90mg pour les mesures isothermes. Les géométries similaires permettent, dans les expériences de montées en température, de bonnes comparaisons des températures de transition vitreuse et de cristallisation pour différents échantillons. Les masses plus importantes sont nécessaires dans le cas des mesures isothermes pour améliorer le ratio *signal/bruit*.

Dans tous les cas, les échantillons sont polis puis rincés à l'éthanol pour nettoyer les surfaces.

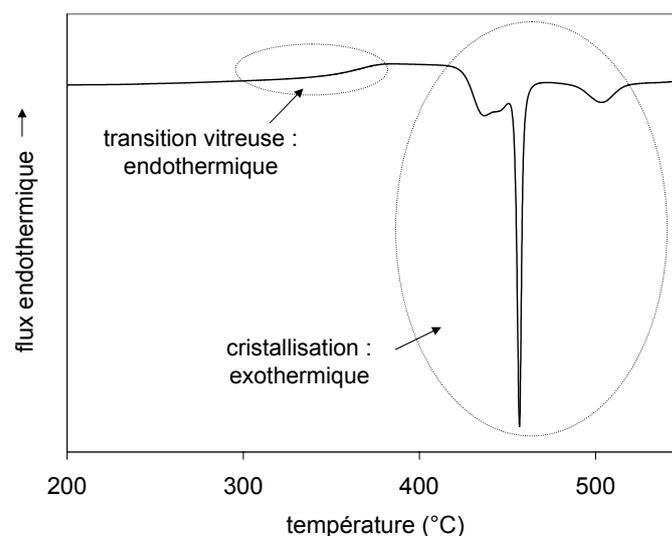


Fig. F.1 : Résultat d'une mesure de DSC avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ sur un échantillon de vit1, montrant les modifications structurales mesurables telles que la transition vitreuse et les événements de cristallisation.

F.1.3 Diffraction des rayons X

Principe :

Les mesures de Diffraction des Rayons X (DRX) renseignent sur l'état structural du matériau : l'absence de pics de Bragg et la présence d'anneaux de diffusion correspondent à l'état amorphe. Le spectre de diffraction d'un amorphe présente en effet plusieurs bosses - les anneaux de diffusion - liées à l'ordre à courte distance au sein du matériau. Par ailleurs, lorsque se produit la cristallisation, le spectre de rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la nature des phases qui se forment.

Protocole expérimental :

Les mesures ont été conduites au Consortium des Moyens Techniques Communs de l'INPG (CMTC) sur des diffractomètres SIEMENS D500, goniomètre $\theta/2\theta$ et ont servi à une caractérisation structurale des matériaux ainsi qu'à l'identification des phases cristallisées.

Dans tous les cas, les échantillons sont polis puis rincés à l'éthanol pour nettoyer les surfaces.

F.1.4 Microscopie électronique

F.1.4.1 Microscopie électronique à balayage

Des analyses en MEB de type XL30 et en MEB FEG ont été réalisées, principalement pour analyser les faciès de rupture des échantillons.

F.1.4.2 Microscopie électronique en transmission

Principe :

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser l'état amorphe et surtout partiellement cristallisé après traitements thermiques. Cette technique de caractérisation permet d'avoir accès à la forme des cristaux, à leur taille et donne une idée de l'homogénéité de la cristallisation. En outre, elle est beaucoup plus sensible que le MEB ou que la DRX et permet d'observer des cristaux de taille inférieure à $10nm$.

Le fonctionnement du MET est le suivant : une colonne crée un faisceau d'électrons et l'accélère pour l'envoyer sur l'échantillon (voir schéma F.2). La lame observée fait environ $100nm$ d'épaisseur et le faisceau électronique la traverse, soit en ligne droite (faisceau transmis), soit dévié d'un certain angle (faisceau diffracté). On observe alors sur l'écran une tache centrale avec un cercle autour : le cliché de diffraction. Si l'on décide d'observer le faisceau central (observation en champ clair), on observe alors des zones sombres correspondant aux objets qui ont déviés le faisceau (les cristaux dans notre cas). Si on sélectionne une partie du faisceau diffracté (observation en champ sombre), on éclaire une partie des cristaux qui ont diffractés. Il est important de noter qu'une observation en champ clair fait apparaître tous les cristaux mais avec un contraste souvent insuffisant et, dans notre cas, de gros problèmes de superposition des cristaux apparaissent dès les premiers pourcents de cristaux [Wesseling *et al.*, 2003]. Au contraire, le champ sombre montre une partie des cristaux avec un très bon contraste. Il est cependant difficile de déterminer la fraction de cristaux en fonction du nombre de points lumineux observés.

Protocole expérimental :

Le microscope utilisé est un modèle JEOL 3010 qui fonctionne avec une tension d'accélération de 300kV . Les échantillons sont découpés en tranches d'environ $80 - 100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, directement à l'aide d'une scie à fil. Pour obtenir des lames d'une dimension suffisante il est souvent nécessaire d'enrober les échantillons avant de les découper, ce qui permet d'éviter qu'ils se cassent pendant la coupe. Les lames sont ensuite percées par bombardement ionique d'argon dans un appareil PIPS Gatan modèle 691 en mode "top-bottom" avec un angle d'attaque de $\pm 10^\circ$ sous une tension de $4\ \text{kV}$.

F.2 Essais mécaniques

De nombreux essais mécaniques ont été réalisés sur les échantillons amorphes et partiellement cristallisés, que ce soit à froid ou à chaud. En particulier, des systèmes de compression à froid et à chaud ont été spécialement conçus pour les verres métalliques. Nous aborderons dans cette partie les essais de compression, de frottement intérieur, d'indentation et finalement de mesures de module d'Young.

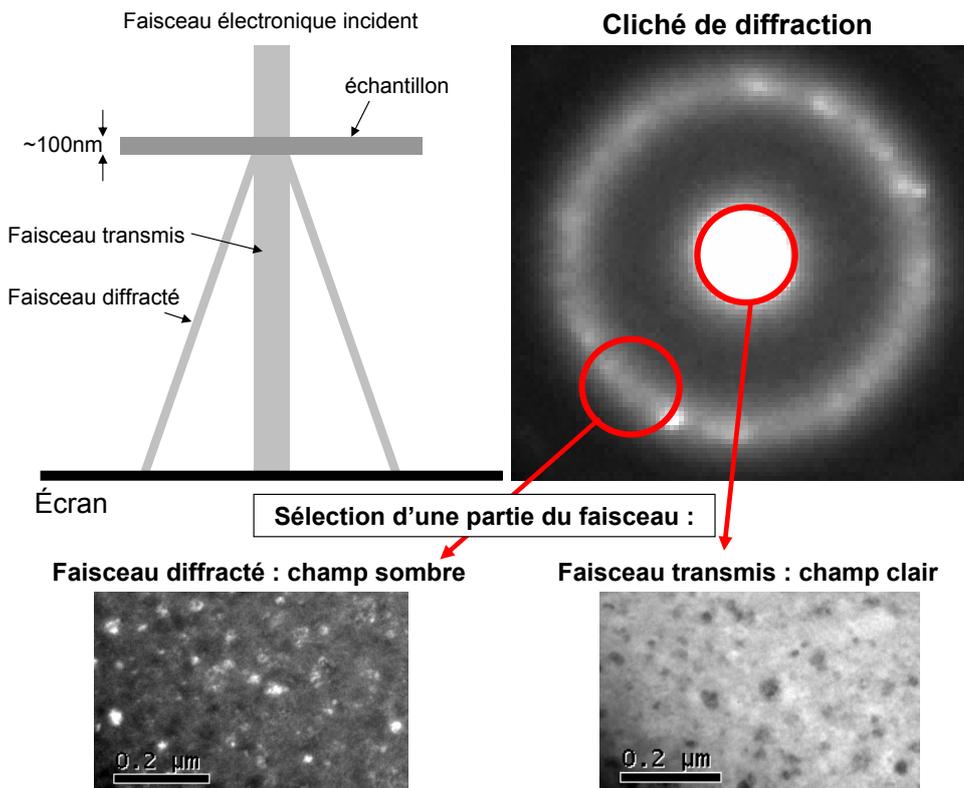


Fig. F.2 : Schéma expliquant le fonctionnement du MET. Le faisceau électronique traverse l'échantillon d'une épaisseur d'environ 100nm ; une partie du faisceau n'est pas dévié (faisceau transmis) et le reste est diffracté par la matière et en particulier par les cristaux (faisceau diffracté). L'image sur l'écran est alors un cliché de diffraction. La sélection d'une partie ou de l'autre du faisceau donne des observations en champ clair ou en champ sombre.

F.2.1 Compression

Les essais de compression ont été préférés aux essais de traction en raison de leur plus grande facilité de mise en œuvre puisqu'il y a moins de risques de rupture prématurée par localisation de la déformation et qu'il est plus aisé d'assurer l'homogénéité thermique tout au long de l'essai. En outre, ils consomment moins de matériau. Les échantillons de compression ont un diamètre de 2.5mm et une hauteur de 4.5mm ; ils ont été usinés à partir des plaques de vit1 par électroérosion à une vitesse lente pour éviter l'échauffement et le piquetage de la surface.

La machine de compression utilisée pour les essais à froid et à chaud est une MTS 4M avec une cellule de force de 20KN pilotée par un logiciel externe.

F.2.1.1 Compression à froid

La haute limite élastique des verres métalliques ainsi que leur rupture "brutale" nous a poussé à réaliser un système spécifique de compression à froid. L'échantillon est comprimé entre deux pastilles de carbure de Tungstène et une enceinte de protection protège des éclats au moment de la rupture.

Les essais de compression ont été réalisés à une vitesse de déformation de 5.10^{-4} s^{-1} et la rigidité de la machine a été corrigée à l'aide d'un étalon en alumine.

F.2.1.2 Compression à chaud

Des essais à vitesse de déformation constante et des sauts de vitesse de déformation ont été effectués à chaud. Les essais ont été conduits dans la zone de liquide surfondu (entre 340°C et 410°C) et les échantillons ont été amenés à la température d'essai avec une vitesse de montée en température de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$. Les vitesses de déformation utilisées sont comprises entre $1,25.10^{-4}$ et $0,1 \text{ s}^{-1}$ correspondant à des contraintes d'écoulement comprises entre 1 MPa et 1300 MPa . La rigidité du système a été corrigée à l'aide d'essais de compression mors contre mors. Les résultats d'essais mécaniques sont très sensibles à la température et un four de compression à chaud à été spécialement conçu par l'entreprise AET.

Four de compression à chaud :

Le four de compression à chaud a été conçu pour permettre de faire des essais de compression sur des échantillons d'une hauteur inférieure à 12mm pour des températures variant de 100°C à 500°C , avec une grande stabilité et homogénéité thermique (écarts de température inférieurs au degré). Les échantillons peuvent être amenés en température suivant une rampe de montée n'excédant pas $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ et l'échantillon doit pouvoir être extrait rapidement pour permettre une trempe après essai. Pour assurer ces conditions, l'échantillon est enfermé dans une chambre de petit volume (hauteur 12mm et diamètre 40mm) et les éléments chauffants (chaufferettes) sont fixés sur les mors pour être au plus près de l'échantillon, comme on le voit sur la photo et sur le plan figure F.3. Le tout est commandé par une armoire électrique et régulé par un correcteur PID.

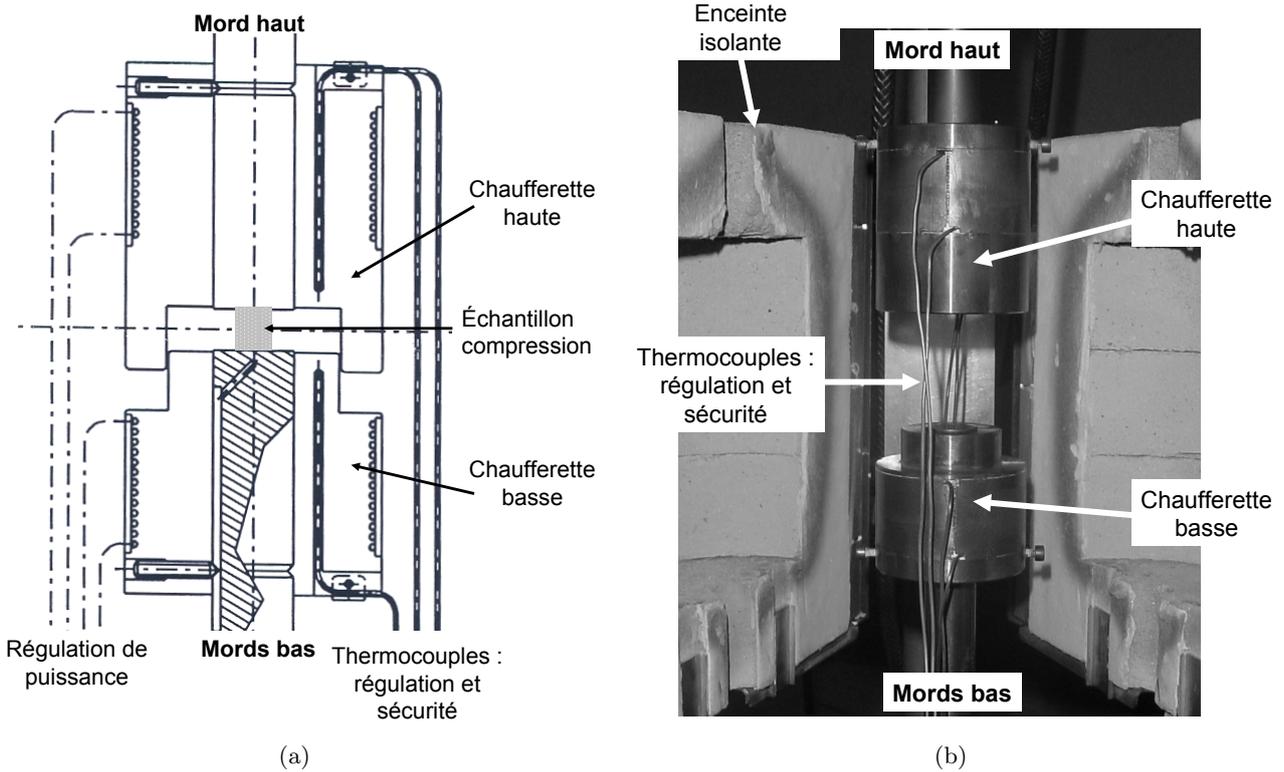


Fig. F.3 : Schéma du four de compression à chaud. Deux éléments chauffants (chaufferette) sont directement fixés sur les mors haut et bas formant une chambre dans laquelle se place l'échantillon. L'ensemble est isolé de l'extérieur par un système fixe non représenté (a). Photo du dispositif (b).

F.2.2 Spectromécanique

Principe :

Lorsqu'un solide est soumis à une contrainte, on peut décomposer sa réponse en trois composantes. Dans le cas d'une sollicitation en cisaillement, sa déformation totale va donc avoir la forme suivante :

$$\gamma_{totale} = \gamma_{elastique} + \gamma_{viscoelastique} + \gamma_{viscoplastique} \quad (F.2)$$

où $\gamma_{elastique}$ est la composante élastique de la déformation, $\gamma_{viscoelastique}$ la composante viscoélastique de la déformation et $\gamma_{viscoplastique}$ la composante viscoplastique de la déformation. Le poids relatif de ces trois composantes est fortement dépendant de la température et de la vitesse de sollicitation, d'où l'importance des mesures de spectromécanique dans lesquelles il s'agit d'imposer une sollicitation cyclique en déformation de la forme : $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, avec des amplitudes très petites. On peut alors jouer sur la vitesse de sollicitation à travers la pulsation imposée ω et faire varier la température du système au cours des essais.

Si le matériau est purement élastique, la contrainte de cisaillement est de la forme $\tau = G\gamma$ (avec G le module de cisaillement) et la réponse à la déformation sinusoïdale imposée sera également sinusoïdale, de même fréquence et en phase avec la déformation (figure F.4.a.b) :

$$\tau = G\gamma_0 \sin(\omega t) \quad (F.3)$$

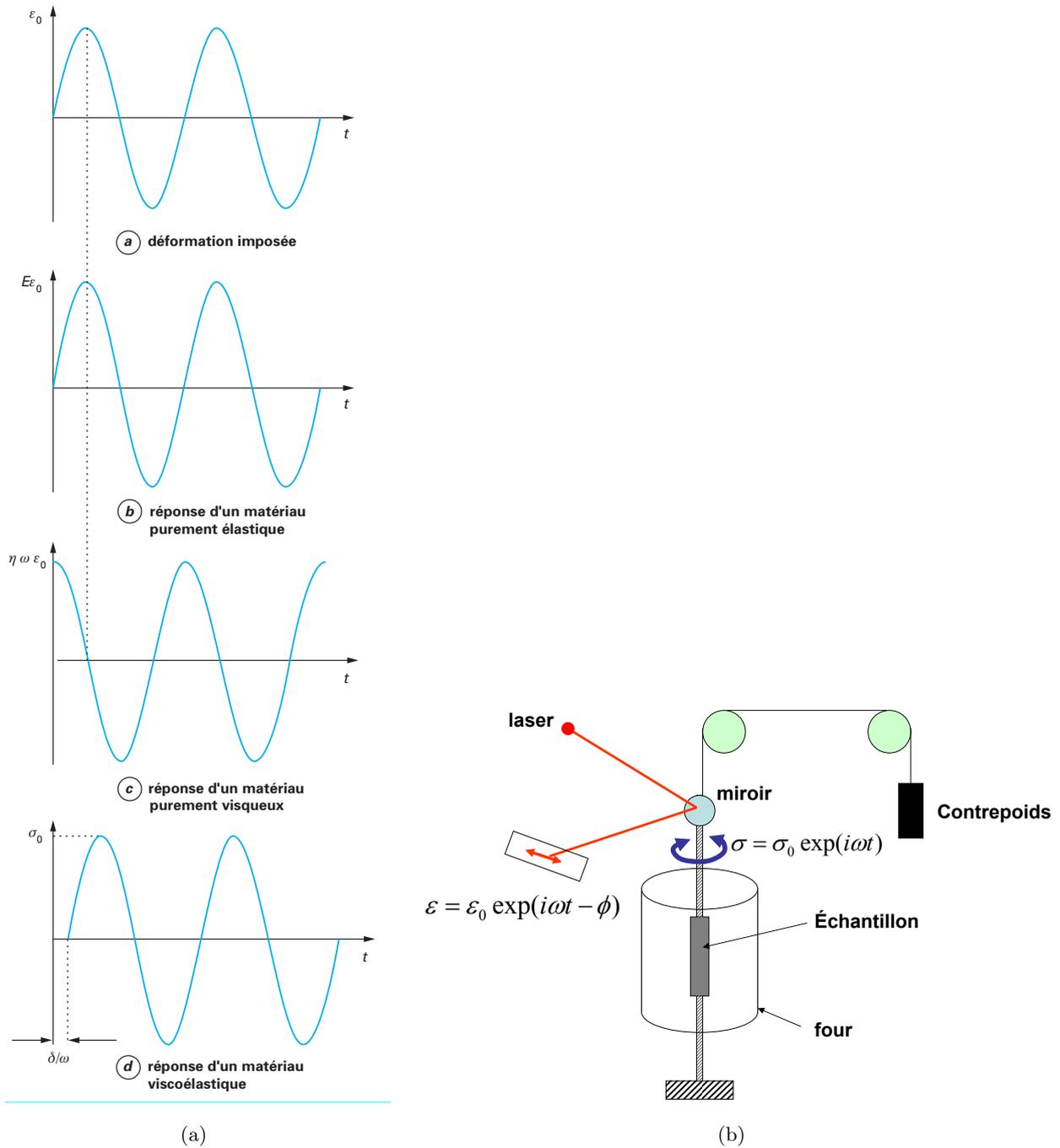


Fig. F.4 : Réponse d'un matériau à une déformation imposée suivant sa nature (tiré de [Martinez-Vega and Rivière,](a)). Schéma du système de spectromécanique. L'échantillon est fixé entre deux tiges rigides, la barre supérieure est équilibrée par un contrepoids pour ne pas appliquer de contraintes de compression. Le couple de torsion est créé par l'interaction entre un aimant et des bobines d'Helmoltz parcourues par un courant sinusoïdal; un laser réfléchi par un miroir fixé sur la tige supérieure permet la mesure de la déformation en fonction du temps.

Si le matériau est purement visqueux, la contrainte de cisaillement est de la forme $\tau = \eta\dot{\gamma}$ (avec η la viscosité dynamique) et la réponse à la déformation sinusoïdale imposée sera également sinusoïdale et de même fréquence mais elle sera en quadrature de phase avec la déformation (figure F.4.a.c) :

$$\tau = \eta\omega\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (\text{F.4})$$

Dans le cas qui nous intéresse, celui d'un matériau viscoélastique, la contrainte présente un déphasage, φ , compris entre 0 et $\pi/2$ noté angle de déphasage ou angle de perte (figure F.4.a.d) :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{F.5})$$

A ce stade on peut déjà noter la difficulté de faire la différence entre la somme d'une contribution élastique et d'une contribution viscoplastique avec une contribution purement viscoélastique qui donneront dans les deux cas un angle de déphasage compris entre 0 et $\pi/2$. Les interprétations d'essais de spectromécanique ont d'ailleurs souvent tendance à "oublier" la contribution viscoplastique pour ne parler que de contribution viscoélastique. Dans tous les cas on peut cependant écrire d'après l'équation F.6 :

$$\tau = \tau_0 \cos \phi \sin(\omega t) + \tau_0 \sin \phi \cos(\omega t) \quad (\text{F.6})$$

La contrainte peut alors être considérée comme formée de deux composantes :

- L'une, $\tau_0 \cos \phi$, en phase avec la déformation qui permet de définir un module de conservation G' qui caractérise l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique :

$$G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos \phi \quad (\text{F.7})$$

- L'autre, $\tau_0 \sin \phi$, en quadrature de phase avec la déformation, permet de définir un module de perte G'' qui caractérise l'énergie dissipée dans l'échantillon sous forme visqueuse :

$$G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin \phi \quad (\text{F.8})$$

On définit alors le frottement interne comme $\tan \phi = \frac{G''}{G'}$.

On effectue en général les mesures de spectromécanique à une température constante en faisant varier la fréquence de sollicitation. Il est alors possible, via un modèle de comportement, de déduire des caractéristiques de déformation inélastique sur une large gamme de vitesses de déformation et sur une très grande plage de températures par rapport à ce qui est accessible au travers d'essais plus standards. Cependant, l'interprétation de ces essais est plus compliquée que dans des essais de compression classiques.

Protocole expérimental :

Les expériences de spectromécanique ont été réalisées à l'INSA de Lyon au laboratoire GEMPPM, à l'aide d'un pendule de torsion représenté sur la figure F.4. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions $40 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ découpées dans des plaques de 3 mm d'épaisseur.

Le couple de torsion est créé par l'interaction entre un aimant et des bobines d'Helmoltz parcourues par un courant sinusoïdal. Il est transmis par l'intermédiaire d'une tige verticale de forte rigidité fixée à l'extrémité supérieure de l'échantillon. La déformation est mesurée à l'aide de la déflexion d'un faisceau laser sur un miroir placé sur la tige de torsion. Le matériau se trouve dans une enceinte isolée des vibrations et une pompe permet de faire le vide. L'échantillon est placé dans un four et la température de l'échantillon est déterminée à l'aide d'un thermocouple placé dans le four presque contre l'échantillon.

F.2.3 Indentation

Le comportement macroscopiquement fragile des verres métalliques rend intéressant le confinement des essais mécaniques pour l'étude des propriétés élastiques et plastiques, d'où l'intérêt porté aux essais d'indentation. Deux types d'essais ont été réalisés : des mesures de microdureté et des essais de nanoindentation.

F.2.3.1 Microdureté

Des essais de dureté Vickers ont été réalisés sur un microduremètre Shimadzu micro Hardnesstester type M. Pour tous les essais, une charge de 1000g était utilisée avec un temps de maintien de 15s. Les échantillons ont tous été polis et la taille des empreintes mesurées étaient d'environ $60\mu m$.

F.2.3.2 Nanoindentation

Principe :

La nanoindentation, aussi appelée test d'indentation instrumentée à résolution nanométrique, est une technique de caractérisation mécanique, développée depuis une vingtaine d'années et qui se base sur le principe des tests de dureté. Un indenteur de géométrie connue (en général conique ou pyramidal) pénètre puis ressort d'un matériau et, la charge qui lui est appliquée ainsi que son déplacement sont mesurés en continu.

La figure F.5 illustre la courbe de charge/décharge d'un essai de nanoindentation. La force P appliquée sur l'indenteur y est tracée en fonction de la profondeur d'indentation h correspondant au déplacement de l'indenteur au delà du point de premier contact. Une première phase formée par l'arc **(A-B)** correspond à l'augmentation du chargement notée $P_c(h)$ qui entraîne une augmentation de la profondeur h . Une fois un couple profondeur maximale et effort maximal atteint (h_{max}, P_{max}), l'effort P est relâché suivant l'arc **(B-C)**, on le décrit par la courbe $P_d(h)$. La charge devient nulle au-delà d'une profondeur finale h_f car le contact est interrompu. Le travail fourni par l'indenteur est égal à l'intégrale de la force P le long de la courbe considérée :

$$W = \int Pdh \quad (F.9)$$

Le travail entre deux instants de l'essai correspond donc à la surface sous la courbe. On distingue alors le travail total fourni lors du chargement qui est noté W_{tot} , le travail réversible noté W_{rev} qui correspond au travail restitué lors de la décharge et le travail irréversible noté W_{irr} qui est égal à la différence des deux premiers. La pente de la courbe de charge en h_{max} est notée S_c , la pente de décharge

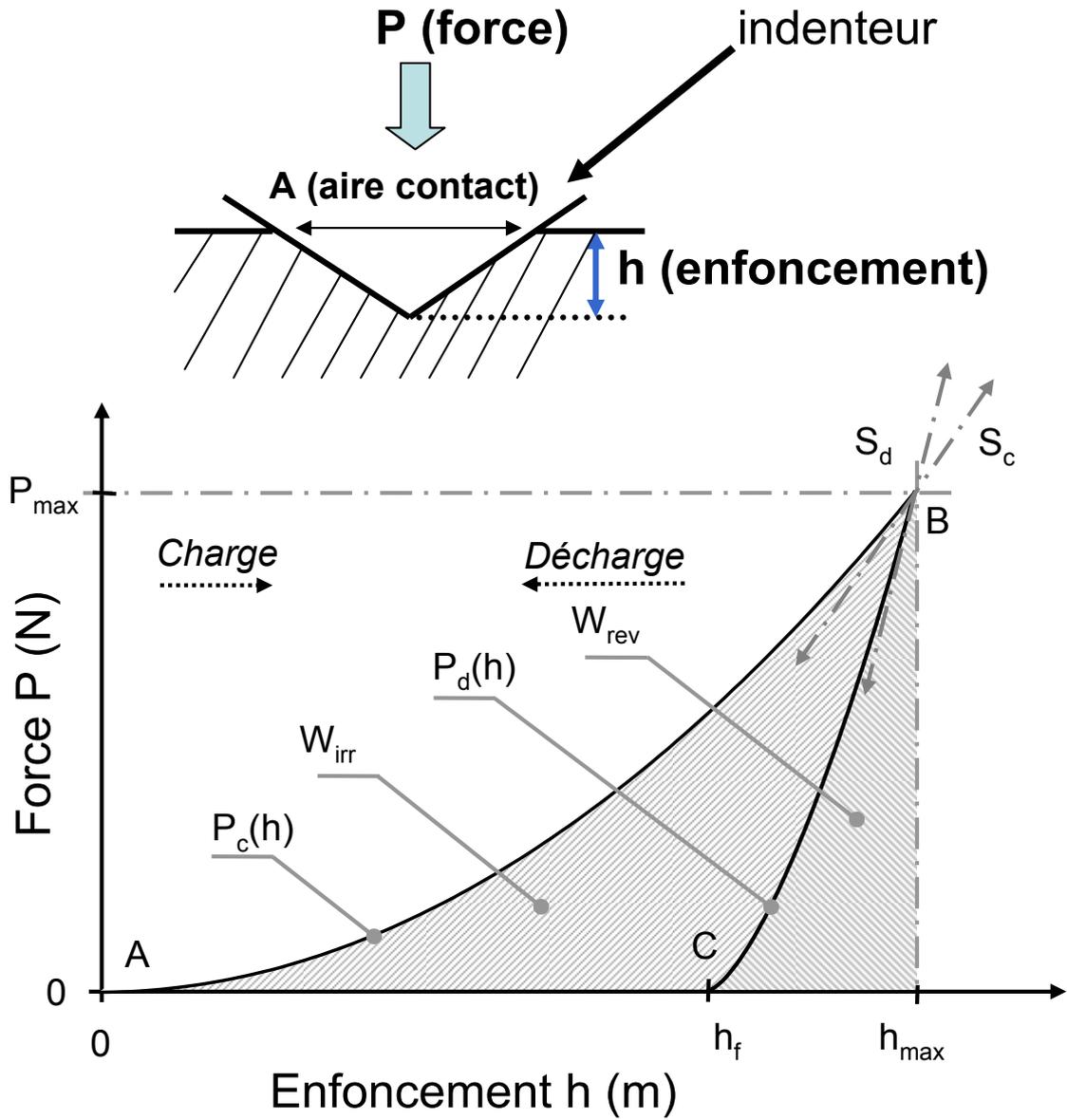


Fig. F.5 : .

au même point est notée S_d .

Protocole expérimental :

Des échantillons de vit1 de $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ ont été découpés après avoir été traités thermiquement (le cas échéant). Ces échantillons ont été polis au gel de silice puis nettoyés à l'alcool et à l'acétone sous ultrasons.

La machine d'essais utilisée est une MTS nanoindenteur (type nanoXP).

F.2.4 Mesures de modules d'Young

En complément des essais de compression et de traction, nous avons également déterminé les modules d'Young à l'aide d'un dispositif habituellement utilisé pour les matériaux massifs isotropes : le Grindosonic. Le Grindosonic est un dispositif permettant de mesurer les modules d'élasticité d'un matériau par propagation d'ondes vibratoires. Le fonctionnement de ce dispositif repose sur le principe suivant : les ondes vibratoires créées par un impact mécanique sur une structure se déplacent à une vitesse qui dépend des constantes d'élasticité du matériau, de sa masse et de sa géométrie. La mesure de la fréquence de cette vibration permet donc, connaissant les dimensions et la masse de l'échantillon, d'accéder au module d'Young.

Protocole expérimental :

Les essais sont effectués sur des poutres de dimensions $40 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ sur un dispositif GrindoSonic MK5. Le module d'Young est mesuré en flexion uniquement car les autres modes de sollicitation sont délicats à obtenir. Des essais préliminaires effectués sur une poutre en aluminium de même dimension ont confirmé le choix des dimensions utilisées. L'impact est assuré par une bille en acier (permet un contact ponctuel) fixée au bout d'une tige souple en polymère. Afin de solliciter une vibration en flexion suivant le premier mode, cet impact est effectué au milieu de la poutre. La fréquence de vibration est mesurée à l'aide d'un microphone, comme indiqué sur la figure F.6. La poutre est posée sur des supports en mousse polymère, qui ont été choisis de manière à perturber le moins possible la transmission des

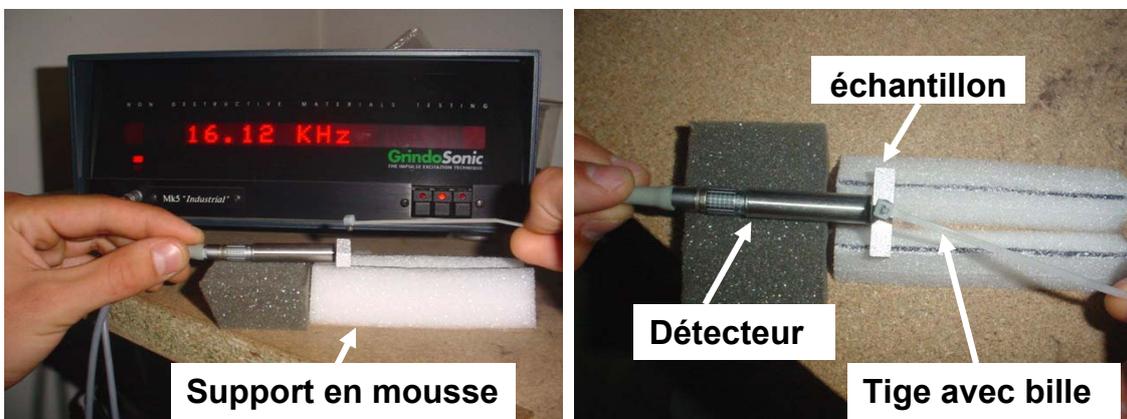


Fig. F.6 : Dispositif Grindosonic, mesure du module en flexion : vue d'ensemble avec affichage de la fréquence de résonance et vue de dessus.

ondes vibratoires : leur section triangulaire assure un contact linéaire avec la poutre, ce qui permet d'éviter que l'onde ne soit trop amortie par le support.

Afin de repérer la bonne fréquence de vibration, l'essai est effectué une dizaine de fois. La fréquence affichée le plus souvent est sélectionnée puis rentrée dans le logiciel Emod qui calcule directement le module d'Young (la masse et les dimensions de l'échantillon ont été préalablement indiquées). Le coefficient de Poisson a été pris égal à 0.36 comme donné par Lu et al. [Lu *et al.*, 2003].

Bibliographie

- [aba, 2004] *Abaqus 6.5 analysis user's manual*, volume 3. 2004.
- [Argon and Kuo, 1980] A. S. Argon and H. Y. Kuo. Free energy spectra for inelastic deformation of five metallic glass alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 37 :241–266, 1980.
- [Argon and Salma, 1976] A.S. Argon and M. Salma. The mechanism of fracture in glassy materials capable of some inelastic deformation. *Materials Science and Engineering*, 23 :219–230, 1976.
- [Argon and Shi, 1982] A.-S. Argon and L.-T. Shi. Analysis of plastic flow in an amorphous soap bubble raft by the use of an inter-bubble potential. *Philosophical-Magazine-A*, 46(2) :275 – 294, 1982.
- [Argon and Shi, 1983] A.S. Argon and L.T. Shi. Development of visco-plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 31 :499–507, 1983.
- [Argon, 1979] A.S. Argon. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 27 :47–58, 1979.
- [Bagley and DiSalvo, 1973] B. G. Bagley and F. J. DiSalvo. *Amorphous Magnetism*. New York, Plenum, 1973.
- [Barbe *et al.*, 2000] J. C. Barbe, M. Perez, and M. Papoular. Microstructure and viscosity of semi-solid mixtures. *Journal Phys. Condens. Matter*, 12 :2567 – 2577, 2000.
- [Basu *et al.*, 2003] J. Basu, N. Nagendra, Y. Li, and U. Ramamurty. Microstructure and mechanical properties of a partially crystallized La-based bulk metallic glass. *Philosophical Magazine*, 83(15) :1747 – 1760, 2003.
- [Bian *et al.*, 2000] Z. Bian, G. He, and G.L. Chen. Microstructure and mechanical properties of as-cast $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10.0}Ti_5$ bulky glass alloy. *Scripta Materialia*, 43 :1003–1008, 2000.
- [Bian *et al.*, 2001] Z. Bian, G. L. Chen, G. He, and X. D. Hui. Microstructure and ductile brittle transition of as-cast Zr-based bulk glass alloys under compressive testing. *Materials Science and Engineering A*, 316 :135 – 144, 2001.
- [Biswas *et al.*, 2005] K. Biswas, S. Ramb, L. Schultza, and J. Eckert. Crystallization kinetics of amorphous $Fe_{67}Co_{9.5}Nd_3Dy_{0.5}B_{20}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 397 :104 – 109, 2005.
- [Bletry *et al.*, 2004] M. Bletry, P. Guyot, Y. Brechet, J. J. Blandin, and J. L. Soubeyroux. Homogeneous deformation of Zr Ti Al Cu Ni bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 12 :1051 – 1055, 2004.
- [Blétry, 2004] M. Blétry. *Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques massifs base Zirconium*. PhD thesis, INPG Grenoble, 2004.
- [Busch *et al.*, 1995a] R. Busch, Y. J. Kim, and W. L. Johnson. Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ alloy. *Journal of Applied Physics*, 77(8) :4039 – 4043, 1995.
- [Busch *et al.*, 1995b] R. Busch, S. Schneider, A. Peker, and W. L. J. W. M. Keck. Decomposition and primary crystallization in undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ melts. *Applied Physics Letters*, 67 :1544, 1995.
- [Busch *et al.*, 1998] R. Busch, E. Bakke, and W. L. Johnson. Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass forming alloy. *Acta Materialia*, 46 :4725–4732, 1998.

- [Chabert, 2002] E. Chabert. *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation*. PhD thesis, INSA - Lyon, 2002.
- [Charleux, 2006] L. Charleux. *Micromécanique de l'essai d'indentation : Experiences et simulations*. PhD thesis, INPG, 2006.
- [Chen, 1974] H. S. Chen. *Acta Metallurgica*, 22 :1505, 1974.
- [Cohen and Turnbull, 1959] M. H. Cohen and D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31 :1164–1169, 1959.
- [Daniel *et al.*, 2002] B.S.S. Daniel, A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier, and J. Eckert. Thermal relaxation and high temperature creep of Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glass. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 6 :193–206, 2002.
- [de Biasi *et al.*, 1999] R. S. de Biasi, A. A. R. Fernandes, L. Balinski, and M. L. N. Grillo. Crystallization of the metallic glass metglas 2605s-3a : comparative study between ferromagnetic resonance and electrical resistivity measurements. *Materials Research Bulletin*, 34(12/13) :1845 – 1849, 1999.
- [de Hey *et al.*, 1997] P. de Hey, J. Sietsma, and A. van den Beukel. Creation of free volume in amorphous Pd-Ni-P during high temperature deformation. *Materials Science and Engineering*, A226-228 :336–340, 1997.
- [de Hey *et al.*, 1998] P. de Hey, J. Sietsma, and A. Van den Beukel. Structural disordering in amorphous Pd-Ni-P induced by high temperature deformation. *Acta Materialia*, 46 :5873–5882, 1998.
- [de Kruif *et al.*, 1985] C.G. de Kruif, E.M.F. Van Iersel, A. Vrij, and W.B. Russel. Hard sphere colloidal dispersions : Viscosity as a function of shear rate and volume fraction. *Journal of Chemical Physics*, 83(9) :4717, 1985.
- [Deng and Argon, 1986] D.-. Deng and A.-S. Argon. Analysis of the effect of aging on distributed relaxations, hardness, and embrittlement in $Cu_{59}Zr_{41}$ and $Fe_{80}B_{20}$ glasses. *Acta-Metallurgica*, 34(10) :2025, 1986.
- [Deng *et al.*, 1993] D. Deng, F. Zheng, Y. Xu, G. Qi, and A. S. Argon. Creep and structural relaxation in Pd-Ni-P glass. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(4) :1089–1107, 1993.
- [Donovan, 1989] Donovan. A yield criterion for Pd-Ni-P metallic glass. *Acta Metallurgica*, 37 :445–456, 1989.
- [Duine *et al.*, 1992] P.A. Duine, J. Sietsma, and A. van den Beukel. Defect production and annihilation near equilibrium in amorphous $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ investigated from viscosity data. *Acta Metall Materialia*, 40 :743–751, 1992.
- [Eckert *et al.*, 2001] J. Eckert, U. Kuhn, N. Mattern, A. Reger-Leonhard, and M. Heilmaier. Bulk nanostructured Zr-based multiphase alloys with high strength and good ductility. *Scripta Materialia.*, 44 :1587 – 1590, 2001.
- [Ehmler *et al.*, 1999] H. Ehmler, K. Ratzke, and F. Faupel. Isotope effect of diffusion in the supercooled liquid state of bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252 :684 – 688, 1999.
- [Fan *et al.*, 1999] C. Fan, D. V. Louzguine, C. Li, and A. Inoue. Nanocrystalline composites with high strength obtained in Zr-Ti-Ni-Cu-Al bulk amorphous alloys. *Applied Physics Letters*, 75(3) :340–342, 1999.
- [Fan *et al.*, 2000] C. Fan, C. Li, and A. Inoue. Nanocrystal composites in Zr-Nb-Cu-Al metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270 :28 – 33, 2000.
- [Fan *et al.*, 2002] C. Fan, R. T. Ott, and T. C. Hufnagel. Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement. *Applied Physics Letters*, 81(6) :1020–1022, 2002.
- [Faupel *et al.*, 2003] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma, and H. Teichler. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts. *Review of Modern Physics*, 75 :237–280, 2003.
- [Fielitz *et al.*, 1999] P. Fielitz, M.-P. Macht, and V. Naundorf. Diffusion in Zr Ti Cu Ni Be bulk glasses at temperatures around the glass transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252 :674 – 678, 1999.
- [Flores, 2006] K. M. Flores. Structural changes and stress state effects during inhomogeneous flow of metallic glasses. *Scripta Materialia*, 54 :327 – 332, 2006.

-
- [Gangopadhyay *et al.*, 2000] K. Gangopadhyay, T. K. Croat, and K. F. Kelton. The effect of phase separation on subsequent crystallization in $Al_{88}Gd_6La_2Ni_4$. *Acta Materialia*, 48 :4035 – 4043, 2000.
- [Gao *et al.*, 2003a] Y. L. Gao, J. Shen, J. F. Sun, G. Wang, D. W. Xing, H. Z. Xian, and B. D. Zhou. Crystallization behavior of ZrAlNiCu bulk metallic glass with wide supercooled liquid region. *Materials Letters*, 57 :1894–1898, 2003.
- [Gao *et al.*, 2003b] Y.-L. Gao, J. Shena, J.-F. Suna, D.-M. Chenb, and G. Wanga. Nanocrystallization of Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass. *Materials Letters*, 57 :2341 – 2347, 2003.
- [Geyer *et al.*, 1996] U. Geyer, W. L. Johnson, Y. Qiu, T. A. Tombrello, and M.-P. Macht. Small atom diffusion and breakdown of the Stokes-Einstein relation in the supercooled liquid state of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy. *Applied Physics Letters*, 69 :2492–2494, 1996.
- [Gilbert *et al.*, 1999] C. J. Gilbert, J. W. Ager, R. O. Ritchie, J. P. Lloyd, and J. R. Graham. Light emission during fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 74(25) :3809–3811, 1999.
- [Greer, 1999] L. Greer. Through a glass, lightly. *Nature*, 402 :132–133, 1999.
- [Harms *et al.*, 2003] U. Harms, O. Jin, and R. B. Schwarz. Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous Pd-Ni-Cu-P. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :200–205, 2003.
- [He *et al.*, 1999] G. He, Z. Bian, and G. L. Chen. Structures and properties of a Zr-based bulk glass alloy after annealing. *Materials Science and Engineering A*, 270 :291 – 298, 1999.
- [Heggen *et al.*, 2005] M. Heggen, F. Spaepen, and M. Feuerbacher. Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 97 :033506, 2005.
- [Hoell *et al.*, 2001] A. Hoell, F. Bley, A. Wiedenmann, J. P. Simon, A. Mazuelas, and P. Boesecke. Composition fluctuations in the demixed supercooled liquid state of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. *Scripta Materialia*, 44 :2335 – 2339, 2001.
- [Hufnagel *et al.*, 2002] T. C. Hufnagel, C. Fan, R. T. Ott, J. Li, and S. Brennan. Controlling shear band behavior in metallic glasses through microstructural design. *Intermetallics*, 10 :1163–1166, 2002.
- [Inoue and Zhang, 1997] A. Inoue and T. Zhang. Thermal stability and glass-forming ability of amorphous Nd-Al-TM (TM = Fe, Co, Ni or Cu) alloys. *Materials Science and Engineering A*, 226-228 :393 – 396, 1997.
- [Inoue *et al.*, 1988] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 :L2248–L2251, 1988.
- [Inoue *et al.*, 1990] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Materials Transactions, JIM*, 31 :177, 1990.
- [Inoue *et al.*, 1997a] A. Inoue, N. Nishiyama, and H. M. Kimura. Preparation and thermal stability of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions, JIM*, 38 :179, 1997.
- [Inoue *et al.*, 1997b] A. Inoue, T. Zhang, and T. Itoi. New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions, JIM*, 38 :359, 1997.
- [Inoue, 2000a] A. Inoue. Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys containing nanoscale compound particles. *Intermetallics*, 8 :455–468, 2000.
- [Inoue, 2000b] A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48 :279–306, 2000.
- [Jin *et al.*, 2003] H. J. Jin, X. J. Gu, P. Wen, L. B. Wang, and K. Lu. Pressure effect on the structural relaxation and glass transition in metallic glasses. *Acta Materialia*, 51 :6219 – 6231, 2003.
- [Johnson *et al.*, 2002] W. L. Johnson, J. Lu, and M. D. Demetriou. Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids : a self consistent dynamic free volume model. *Intermetallics*, 10 :1039 – 1046, 2002.
- [Johnson, 1985] K.L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1985.

- [Kanungo *et al.*, 2004] B. P. Kanungo, S. C. Glade, P. Asoka-Kumar, and K. M. Flores. Characterization of free volume changes associated with shear band formation in Zr- and Cu-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 12 :1073 – 1080, 2004.
- [Kawamura *et al.*, 1999] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, and T. Masumoto. Stress overshoot in stress strain curves of Zr-Al-Ni-Cu metallic glass. *Materials Transactions*, 40 :335–342, 1999.
- [Kawamura *et al.*, 2001] Y. Kawamura, T. Nakamura, H. Kato, H. Mano, and A. Inoue. Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 304 :306 :674 – 678, 2001.
- [Kelton and Spaepen, 1985] K. F. Kelton and F. Spaepen. A study of the devitrification of $Pd_{80}Si_{18}$ over a wide temperature range. 33(3) :455–464, 1985.
- [Khonik *et al.*, 1998] V A. Khonik, K. Kitagawa, V. A. Mikhailov, and A. Y. Vinogradov. The role of structural relaxation in the plastic flow of metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 1998.
- [Kim *et al.*, 2002] J. J. Kim, Y. Choi, S. Suresh, and A. S. Argon. Nanocrystallisation during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature. *Science*, 295 :654–657, 2002.
- [Kim *et al.*, 2003] W. J. Kim, D. S. Ma, and H. G. Jeong. Superplastic flow in a $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass crystallized during deformation in a supercooled liquid region. *Scripta Materialia*, 49 :1067 – 1073, 2003.
- [Kissinger, 1957] H. E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11) :1702–1706, 1957.
- [Klement *et al.*, 1960] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez. *Nature*, 187 :869, 1960.
- [Koebrugge *et al.*, 1992] G. W. Koebrugge, J. Sietsma, and A. van den Beukel. Structural relaxation in amorphous Pd-Ni-P. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(4) :753–760, 1992.
- [Kristiakova and Svec, 2001] K. Kristiakova and P. Svec. Higher order analysis of the distribution of crystallization processes in metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 304-306 :343 – 348, 2001.
- [Lee *et al.*, 2003] K. S. Lee, T. K. Ha, S. Ahn, and Y. W. Chang. High temperature deformation behavior of the $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :193 – 199, 2003.
- [Lewandowski and Greer, 2006] J.J. Lewandowski and A.L. Greer. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Materials*, 5 :15–18, janvier 2006.
- [Lewandowski *et al.*, 2005] J. J. Lewandowski, W. H. Wang, and A. L. Greer. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*, 85(2) :77 – 87, 2005.
- [Liu *et al.*, 1997] J.-M. Liu, A. Wiedenmann, U. Gerold, U. Keiderling, and H. Wollenberger. Crystallization and phase separation of amorphous $Cu_{12.5}Ni_{10}Zr_{41}Ti_{14}Be_{22.5}$ around the crystallization point as investigated by x-rays. *phys. stat. sol. (b)*, 199 :379, 1997.
- [Loffler and Johnson, 2000] J.F. Loffler and W. L. Johnson. Model for decomposition and nanocrystallization of deeply undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 76(23), 2000.
- [Lowhaphandu *et al.*, 1999] P. Lowhaphandu, S. L. Montgomery, and J. J. Lewandowski. Effects of superimposed hydrostatic pressure on flow and fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk amorphous alloy. *Scripta Materialia*, 41(1) :19 – 24, 1999.
- [Lu and Ravichandran, 2003] J. Lu and G. Ravichandran. Pressure-dependent flow behavior of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass. *Journal of Material Research*, 18(9) :2039–2049, 2003.
- [Lu *et al.*, 2003] J. Lu, G. Ravichandran, and W. L. Johnson. Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. *Acta Materialia*, 51 :3429 – 3443, 2003.
- [Lund and Schuh, 2004] A. C. Lund and C. A. Schuh. The Mohr-Coulomb criterion from unit shear processes in metallic glass. *Intermetallics*, 12 :1159 – 1165, 2004.

-
- [Lund and Schuh, 2005] A. C. Lund and C. A. Schuh. Strength asymmetry in nanocrystalline metals under multiaxial loading. *Acta Materialia*, 53 :3193 – 3205, 2005.
- [Mao *et al.*, 1995] M. Mao, Z. Altounian, and R. Brünig. X-ray diffraction study of structural relaxation in metallic glasses. *Physical Review B*, 51(5) :2798–2804, 1995.
- [Martin *et al.*, 2004] I. Martin, T. Ohkubo, M. Ohnuma, B. Deconihout, and K. Hono. Nanocrystallization of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass. *Acta Materialia*, 52 :4427 – 4435, 2004.
- [Martinez-Vega and Rivière,] J.-J. Martinez-Vega and A. Rivière. Mesure de frottement intérieur. Technical Report P1-310, Techniques de l’Ingénieur.
- [Moser *et al.*, 2005] B. Moser, J. Kuebler, and H. Meinherd. Observation of instabilities during plastic deformation by in-situ SEM indentation experiments. *Advanced Eng. Mat.*, 7(5) :389–392, 2005.
- [Nieh *et al.*, 2001] T. G. Nieh, J. Wadsworth, C. T. Liu, T. Ohkubo, and Y. Hirotsu. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. *Acta Materialia.*, 49 :2887 – 2896, 2001.
- [Oliver and Pharr, 2004] W.C. Oliver and G. M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinement to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1) :3–20, 2004.
- [Park *et al.*, 2005] J. S. Park, H. K. Lim, J.-H. Kim, and J. M. Park. Shear band formation and mechanical properties of cold-rolled bulk metallic glass and metallic glass matrix composite. *Journal of Materials Science*, 40 :1937 – 1941, 2005.
- [Patnaik *et al.*, 2004] M. N. M. Patnaik, R. Narasimhan, and U. Ramamurty. Spherical indentation response of metallic glasses. *Acta Materialia*, 52 :3335 – 3345, 2004.
- [Peker and Johnson, 1993] A. L. Peker and W. L. Johnson. A highly processable metallic glass : $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 63 :2342, 1993.
- [Pelletier and de Moortele, 2003] J. M. Pelletier and B. Van de Moortele. Phase separation and crystallization in the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass determined by physical measurements and electron microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 :133 – 141, 2003.
- [Pelletier, 2005] J. M. Pelletier. Dynamic mechanical properties in a $Zr_{46.8}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 393 :223 – 230, 2005.
- [Perera and Tsai, 1999] D. N. Perera and A. P. Tsai. Comparing the dynamic tensile response of supercooled $Pd_{48}Ni_{32}P_{20}$ and $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 32 :2933 – 2941, 1999.
- [Perera and Tsai, 2000] D. N. Perera and A. P. Tsai. Thermal and viscoelastic properties of a strong metallic glass former. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33 :1937–1946, 2000.
- [Perez *et al.*, 2000] M. Perez, J.-C. Barbe, Z. Neda, Y. B. Chet, and L. Salvo. Computer simulation of the microstructure and rheology of semi-solid alloys under shear. *Acta Materialia.*, 48 :3773 – 3782, 2000.
- [Perez, 1992a] J. Perez. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tec et Doc, 1992.
- [Perez, 1992b] Jo Perez. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tec et Doc. Lavoisier, 1992.
- [Perez, 2001] Jo Perez. *Matériaux non cristallins et science du désordre*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [Puech *et al.*, 2006] S. Puech, J.J. Blandin, and J.L. Soubeyroux. High temperature forming of a Mg-Cu-Gd bulk metallic glass : impact of partial crystallization. *Journal Alloys and Compounds*, 2006.
- [Quemada, 1998] D. Quemada. Rheological modelling of complex fluids. I. the concept of effective volume fraction revisited. *Eur. Phys. J. Applied physics*, 1 :119–127, 1998.
- [Quinson, 1995] R. Quinson. *Caractérisation et modélisation de la déformation non élastique des polymères amorphes à l’état solide*. PhD thesis, INSA Lyon, 1995.

- [Ramamurty *et al.*, 2002] U. Ramamurty, M. L. Lee, J. Basu, and Y. Li. Embrittlement of a bulk metallic glass due to low-temperature annealing. *Scripta Materialia*, 47 :107–111, 2002.
- [Ramamurty *et al.*, 2005] U. Ramamurty, S. Jana, Y. Kawamura, and K. Chattopadhyay. Hardness and plastic deformation in a bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 53 :705 – 717, 2005.
- [Reger-Leonhard *et al.*, 2000] A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier, and J. Eckert. Newtonian flow of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glassy alloys. *Scripta Materialia.*, 43 :459 – 464, 2000.
- [Russek and Sommer, 2003] K. Russek and F. Sommer. Length and density changes of amorphous Pd-Cu-Ni-P alloys due to structural relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319 :289–296, 2003.
- [Saida and Ishihara, 2002] J. Saida and S. Ishihara. Suppression of quasicrystallization by nonlinear viscous flow in Zr-Al-Ni-Cu-Pd glassy alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25) :4708, 2002.
- [Schneider and Johnson, 1996] S. Schneider and W.L. Johnson. Formation of nanocrystals based on decomposition in the amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy. *Applied Physics Letters*, 68(4) :493–495, 1996.
- [Schroers *et al.*, 1999] J. Schroers, A. Masuhr, and W. L. Johnson. Pronounced asymmetry in the crystallization behavior during constant heating and cooling of a bulk metallic glass-forming liquid. *Physical Review B*, 60(17) :11855, 1999.
- [Schuh and Nieh, 2002] C. A. Schuh and T. G. Nieh. Rate dependence of serrated flow during nanoindentation of a bulk metallic glass. *Journal Materials Research*, 17(7) :1651–1654, 2002.
- [Schuh *et al.*, 2003] C. A. Schuh, A. S. Argon, T. G. Nieh, and Wadsworth. The transition from localized to homogeneous plasticity during nanoindentation of an amorphous metal. *Philosophical Magazine*, 83 :2585–2597, 2003.
- [Slipenyuk and Eckert, 2004] A. Slipenyuk and J. Eckert. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr-Cu-Al-Ni metallic glass. *Scripta Materialia*, 50 :39–44, 2004.
- [Sneddon, 1965] I.N. Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. Journal Engineering Science*, 3 :47–57, 1965.
- [Spaepen, 1975] F. Spaepen. On the fracture morphology of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 23 :615–620, 1975.
- [Spaepen, 1977] F. Spaepen. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 25 :407–415, 1977.
- [Spaepen, 2006] F. Spaepen. Homogeneous flow of metallic glasses : a free volume perspective. *Scripta Materialia*, 54 :363 – 367, 2006.
- [Subhash *et al.*, 2002] G. Subhash, R. J. Dowding, and L. J. Kecskes. Characterization of uniaxial compressive response of bulk amorphous Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy. *Materials Science and Engineering A*, 334 :33 – 40, 2002.
- [Suh and Dauskardt, 2003] D. Suh and R. H. Dauskardt. Effect of open-volume regions on relaxation time scales and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :181–186, 2003.
- [Suiker and Fleck, 2004] A. S. J. Suiker and N. A. Fleck. Frictional collapse of granular assemblies. *Journal of Applied Mechanics*, 71 :350–357, 2004.
- [Tang *et al.*, 1999] X.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, and Y. Wu. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. *Nature*, 402 :160–162, 1999.
- [Tang *et al.*, 2003] X.-P. Tang, J. F. Loffler, and W. L. Johnson. Devitrification of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass studied by XRD, SANS, and NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :118 – 122, 2003.
- [Taub and Spaepen, 1980] A. I. Taub and F. Spaepen. The kinetics of structural relaxation of a metallic glass. *Acta Metallurgica*, 28 :1781–1788, 1980.

-
- [Tiwari and Ramanujan, 2001] G.P. Tiwari and R.V. Ramanujan. Structural relaxation in metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 304-306 :499 – 504, 2001.
- [Tsao and Spaepen, 1985] S S. Tsao and F. Spaepen. Structural relaxation of a metallic glass near equilibrium. *Acta Metallurgica*, 33 :881–889, 1985.
- [Tuinstra *et al.*, 1995] P. Tuinstra, P. A. Duine, and A. van den Beukel. The calorimetric glass transition of amorphous Pd-Ni-P. *Acta Metallurgica*, 43 :2815–2823, 1995.
- [Vaidyanathan *et al.*, 2001] R. Vaidyanathan, M. Dao, G. Ravichandran, and S. Suresh. Study of mechanical deformation in bulk metallic glass through instrumented indentation. *Acta Materialia.*, 49 :3781 – 3789, 2001.
- [van Aken *et al.*, 2000] B. van Aken, P. de Hey, and J. Sietsma. Structural relaxation and plastic flow in amorphous La-Al-Ni. *Materials Science and Engineering*, A278 :247–254, 2000.
- [Van de Moortèle, 2002] Bertrand Van de Moortèle. *Etude par spectroscopie mécanique et microscopie électronique de la stabilité thermique de verres métalliques massifs : effets de la décomposition et de la nanocristallisation*. PhD thesis, INSA-Lyon, 2002.
- [Van den Beukel and Sietsma, 1990] A. Van den Beukel and J. Sietsma. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon. *Acta Metallurgica*, 38 :383–389, 1990.
- [Vazquez *et al.*, 2000] J. Vazquez, P. L. L. pez Alemany, P. Villares, and R. J. nez Garay. Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetics. application to the crystallization of the $Cu_{0.20}As_{0.30}Se_{0.50}$ alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 :493 – 500, 2000.
- [Wadaa *et al.*, 2005] T. Wadaa, A. Inoue, and A. L. Greer. Enhancement of room-temperature plasticity in a bulk metallic glass by finely dispersed porosity. *Applied Physics Letters*, 86(251907), 2005.
- [Wang and Bai, 1998] W.H. Wang and H.Y. Bai. Role of small atoms in the formation and properties of Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk amorphous alloy. *Journal Applied Physics*, 84 :5961, 1998.
- [Wang *et al.*, 1997] W.-H. Wang, Q. Wei, S. Friedrich, M. P. Macht, N. Wanderka, and H. Wollenberger. Microstructure studies of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy by electron diffraction intensity analysis. *Applied Physics letters*, 71 :1053, 1997.
- [Wang *et al.*, 2000a] J. G. Wang, B. W. Choi, and T. G. Nieh. Crystallization and nanoindentation behavior of a bulk Zr-Al-Ti-Cu-Ni amorphous alloy. *Journal Materials research*, 15(3) :798, 2000.
- [Wang *et al.*, 2000b] L. M. Wang, W. H. Wang, R. J. Wang, Z. J. Zhan, D. Y. Dai, and L. L. Sun. Ultrasonic investigation of $Pd_{39}Ni_{10}Cu_{30}P_{21}$ bulk metallic glass upon crystallization. *Applied Physics Letters*, 77(8), 2000.
- [Wang *et al.*, 2002] W. H. Wang, E. Wu, R. J. Wang, S. J. Kennedy, and A. J. Studer. Phase transformation in a $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy upon crystallization. *Physical Review B*, 66 :104205, 2002.
- [Wang *et al.*, 2003] H. R. Wang, Y. L. Gao, X. D. Hui, Y. Chen, G. H. Min, and Y. F. Ye. Effect of cooling rate on crystallization of metallic Zr-Cu-Ni glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 350 :178–183, 2003.
- [Wang *et al.*, 2006] Q. Wang, S. Gravier, J.J. Blandin, J.M. Pelletier, and J. Lu. Deformation and cristallization of a ZrTiCuNiBe bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Mat. Sci. Eng. A ; In press*, 2006.
- [Waniuk and Busch, 1998] T. A. Waniuk and R. Busch. Equilibrium viscosity of the vit1 bulk metallic glass-forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation and primary crystallization. *Acta Materialia.*, 46(15) :5229 – 5236, 1998.
- [Warren,] B.E. Warren. *X-ray Diffraction*. Dover Publications.
- [Wen *et al.*, 2003] P. Wen, M. B. Tang, M. X. Pan, D. Q. Zhao, Z. Zhang, and W. H. Wang. Calorimetric glass transition in bulk metallic glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys as a free-volume-related kinetic phenomenon. *Physical Review B*, 67 :212201, 2003.

- [Wesseling *et al.*, 2003] P. Wesseling, B. C. Ko, and J. J. Lewandowski. Quantitative evaluation of a-al nanoparticles in amorphous $Al_{87}Ni_7Gd_6$: comparison of XRD, DSC, and TEM. *Scripta Materialia*, 48 :1537 – 1541, 2003.
- [Wolff *et al.*, 2004] U. Wolff, E. Johnson, and J. A. Wert. The effect of partial crystallization on elevated temperature flow stress and room temperature hardness of a bulk amorphous $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ alloy. *Acta Materialia*, 52 :1989 – 1995, 2004.
- [Wright *et al.*, 2001] W. J. Wright, R. B. Schwarz, and W. D. Nix. Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 319-321 :229–232, 2001.
- [Xing *et al.*, 1998] L. Q. Xing, C. Bertrand, J.-P. Dallas, and M. Cornet. Nanocrystal evolution in bulk amorphous $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ alloy and its mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 241 :216 – 225, 1998.
- [Yoshida *et al.*, 2005] S. Yoshida, J.-C. Sangleboeuf, and T. Rouxel. Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass. *Journal Material Research*, 20(12) :3404, 2005.
- [Zhang *et al.*, 2003] Z. F. Zhang, J. Eckert, and L. Schultz. Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 51 :1167 – 1179, 2003.
- [Zhuang and Wang, 2000] Y. X. Zhuang and W. H. Wang. Effects of relaxation on glass transition and crystallization of ZrTiCuNiBe bulk metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 87(11) :8209, 2000.
- [Zumkley *et al.*, 2001] T. Zumkley, V. Naundorf, M.-P. Macht, and G. Frohberg. Effect of reversible structural relaxation on diffusion in a ZrTiCuNiBe bulk glass. *Scripta Materialia*, 45 :471–477, 2001.

