وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

جسامعة باجي مختار عنسابسة

Année 2013

Faculté des Sciences Département de Physique

Thèse

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Synthèse et caractérisation des verres métalliques amorphes sous forme (massif et ruban) à base de zirconium

Option: Physique des Matériaux

Par Quarante cinq mille sept cent trente deux Dinars Algérien

Ali HAFS

Directeur de thèse:	Badis BENDJEMIL	Prof.	Univ de Guelma
ှ ့Co- Directeur de th	èse : Nasr-Eddine CHAK	RI M.C.	Univ de Annaba

Devant le Jury :

Président:	Mokhtar GHERS	Prof.	Univ de Annaba
Examinateur	s:Mohamed Yacine DEBILI	Prof.	Univ de Annaba
	Mohamed seghir BOUMAZA	Prof.	Univ de Guelma
	Ahmed BELBAH	M.C.	Univ de Guelma

Résumé

Les verres métalliques sont des matériaux très récents, depuis leur découverte, un travail de recherche important a été développé sur la production, la structure, la microstructure, les propriétés et les applications des alliages métalliques amorphes. Cependant, la question de ce qui est entendu exactement par le terme « amorphe » n'est pas considérée dans la majorité des études publiées. Or, il n'existe pas de verres réels représentant un désordre parfait comme il n'existe pas de cristaux réels avec une structure parfaitement ordonnée. Il est difficile de donner une définition précise sans donner les limites d'échelle et la technique de détection de cette non-cristallinité.

L'objectif de cette étude comporte une analyse précise des conditions de préparation d'échantillons amorphes avec l'addition Nb, Ti et Ta dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta). Des techniques complémentaires de détection de leurs différences, en particulier à l'échelle de la structure et de la microstructure ont été utilisées. Des échantillons sous la forme de massif et de ruban des systèmes $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) ont été produits respectivement par injection dans un moule en cuivre (copper mold casting) et la trempe sur une roue tournante (melt spinning). Les échantillons ont été ensuite analysés avec plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, calorimétrie électrons Auger. Certaines propriétés mécaniques des verres métalliques massifs ont été mesurées à température ambiante (compression et dureté). On plus, la déformation hétérogène et la rupture dans des échantillons massifs de verres métalliques à base de zirconium sont étudiées par microscopie électronique à balayage.

Enfin, Les applications des verres métalliques sont encore assez restreintes mais leurs propriétés remarquables permettent d'espérer une utilisation beaucoup plus étendue dans les années à venir.

Mots clé:

Les alliages amorphes à base de zirconium,

Trempe sur roue,

Injection dans un moule en cuivre,

Structure,

Propriétés thermiques,

Propriétés mécaniques,

Abstract

The metallic glasses are very recent materials, since their discovery, an important research work has been developed on the production, the structure, the microstructure, the properties and the applications of amorphous metallic alloys. However, the question of what is exactly meant by the term « amorphous » is not considered in most of the reported studies. As a matter of fact, there exist no real glasses representing a perfect disorder, as there exist no real crystals with a perfectly ordered structure.

The objective of this study thus contains a precise analysis of the conditions of synthesis of amorphous with the addition Nb, Ti and Ta in the system $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti and Ta). Furthermore, complementary detection techniques of their differences at the scale of the structure and microstructure have been used. Samples of forms bulk ingots and ribbons were obtained by copper mold casting in an industrial machine and melt spinning techniques, respectively.

The samples have been analyzed by various techniques such as diffraction of standard X rays, calorimetry, dispersive spectroscope of energy (EDS), spectrometry Auger electrons. Some mechanical properties of bulk samples were determined at room and high temperature (compression and hardness). One more, inhomogeneous deformation in bulk samples is studied by scanning electron microscopy. Lastly, metallic glasses have not many applications yet but their remarkable properties make them good candidates for a more extensive use in the future.

Key words

Zr-based amorphous alloys, Melt spinning, Copper mold casting, Structure, Thermal properties, Mechanical tests, Shear band melting

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire IFM de l'université de Turin (Italie) par, le directeur de la thèse Professeur Badis BENDJEMIL (synthèse des verres massifs et rubans à base de Zr). Une partie des caractérisations des propriétés structurales a été réalisé au laboratoire Jean LAMOUR à la faculté des sciences, université Henri Poincarré, Nancy, France avec la collaboration du Professeur Jamal BOUGDIRA.

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

Je tiens à remercier en tout premier lieu **Professeur Badis BENDJEMIL** pour avoir accepté de diriger cette thèse, et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique et humain. Je lui présente également ma plus sincère gratitude pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces années de travail.

J'exprime toute ma gratitude à mon Co-directeur de thèse monsieur **Nasr-Eddine CHAKRI**, maître de conférences, pour son encadrement, sa disponibilité et bien sûr ses compétences scientifiques remarquables. Je retiens en particulier ses qualités humaines notamment sa vision de la science et son enthousiasme.

Je remercie vivement le président de mon jury de thèse, monsieur **Mokhtar GHERS**, Professeur à université de Annaba de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de la commission d'examen de ma présente thèse de Doctorat et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie profondément monsieur **Mohamed Yacine DEBILI**, Professeur à université de Annaba, d'avoir pris la peine d'examiner ma thèse et de m'honorer par sa présence parmi les membres du jury.

Je tiens aussi à remercier monsieur **Mohamed seghir BOUMAZA**, Professeur à université de Guelma pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à monsieur **Ahmed BELBAH** maître de conférences à université de Guelma, d'être membre examinateur de mon jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur **Mohamed GUERIOUNE** Professeur à université de Annaba d'avoir m'accueilli dans son laboratoire LEREC.

Enfin, Mes plus grand remerciements vont naturellement aussi à mes parents, ma femme, mon fils Mohamed Wassim et ma fille chaïma et à ma grande famille, ainsi que mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.

LISTE DES FIGURES

N° des	Titres	Pages
Figures		

CHAPITRE I

Figure I.1	Année pour laquelle a été atteint pour la première fois l'épaisseur	08
	maximale de différents systèmes et compositions de verres	
	métalliques dans leur état amorphe.	
Figure I.2	a) Structure cristalline et b) amorphe	10
Figure I.3	Cliché de diffraction X de l'état amorphe du Vitreloy1	10
Figure I.4	Schéma illustratif d'une structure amorphe et la fonction de distribution radiale correspondante ρ (r)	11
Figure I.5	Enthalpie libre de germination homogène	13
Figure I.6	Schéma descriptif d'un germe sous forme de calotte sphérique su	15
	r un substrat	
Figure I.7	Courbe TTT de $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	17
Figure I.8	Diagramme Volume spécifique-Température de solidification du métal liquide	18
Figure I.9	Diagramme DSC d'un verre métallique	20
Figure I.10	Schéma descriptif de la variation de la chaleur spécifique et	22
8	l'entropie d'un alliage en fonction de la température	
Figure I.11	La viscosité en fonction de la température réduite lors de la solidi	23
0	fication	
Figure I.12	Représentation schématique de la structure atomique d'un verre	28
C	métallique formé de cinq atomes. (a) structure contenant du	
	volume libre (en pointillé) générée par la trempe (pour rendre la	
	figure plus lisible, le volume libre dessiné a été arbitrairement	
	exagéré) ; (b) relaxation du volume libre par traitement	
	thermique ; (c) cristallisation après traitement proche de la	
	température de cristallisation (T_x) ou pour des temps plus longs.	
Figure I.13	Les cinq cavités canoniques du modèle de sphères dures(Bernal)	29
Figure I.14	La limite élastique en fonction du module de Young pour	31
C	différents types de matériaux	
Figure I.15	Assemblage par procédé électromécanique de deux barres de	31
C	verre métalliques	
Figure I.16	Courbes contrainte-déformation a) effet de la vitesse de	32
	déformation, tiré de [84],b) effet de la température (on voit aussi	
	l'apparition d'oscillations de la contrainte pour les plus hautes	
	vitesses de déformation)	
Figure I.17	Représentation (multiélémentaire) schématique de la base du	33
	modèle atomique de déformation de Spaepen (a). Illustration du	-
	mécanisme élémentaire de la diffusion et de l'écoulement	
	plastique proposé par Spaepen(b)	

Figure I.18	Modèle de la zone de transformation en cisaillement (STZ) proposé initialement par Argon [88]. Dans son modèle original, les sphères représentant les atomes sont identiques	34
Figure I.19	Maximum de densification sous l'effet d'une forte pression hydrostatique en fonction du coefficient de Poisson Cg est défini par le rapport entre le minimum du volume théorique occupé par les atomes et le volume effectif correspondant du verre	36
Figure I.20	Schéma donnant l'allure générale d'une courbe contrainte-déformation d'un verre métallique massif, comparée à celle d'un matériau cristallin ayant un comportement plastique parfait (a). Relation entre le module d'Young et la limite à rupture en traction pour différents verres métalliques et alliages cristallins traditionnels(b)	38
Figure I.21	Image MEB du faciès de rupture en compression du Vitreloy 1 montrant la présence de "veines" (a) et image MEB-FEG (FEG : Field Emission Gun) montrant la présence de "gouttelettes" solidifiées de Vitreloy 1 (b)	39
Figure I.22	Corrélation entre l'énergie de rupture et le coefficient de Poisson pour différents verres métalliques. Ce tracé met en évidence la transition entre un verre métallique tenace et fragile	40
Figure I.23	Bandes de cisaillement rencontrant des particules de tantale dans un verre $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{86}Ta_4Al_{10}$. Les flèches indiquent la déviation de ces bandes après interaction avec les particules de tantale	41
Figure I.24	Viscosités en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures autour de la transition vitreuse du Vitreloy 1 $(Zr_{41, 2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5})$. À titre indicatif est donnée la courbe correspondant à une contrainte de 1800 MPa (limite à rupture du Vitreloy 1, supposée indépendante de la vitesse de déformation)	43
Figure I.25	Courbe maîtresse du Vitreloy 1 obtenue d'après l'approche de Kato et al	45
Figure I.26	Variation de la viscosité en fonction du rapport Tg/T pour différents types de verres minéraux ou organiques. Les courbes des verres métalliques du Vitreloy 1 et du Vitreloy 4 représentées ici, se situent entre celle d'un verre fort, tel que SiO2, et un verre fragile, tel que l'o- terphenyl	46
Figure I.27	Diagramme illustrant la résistivité électrique et la conductivité thermique des métaux et alliages cristallisés, des verres oxydes, des thermoélectriques de référence et de quelques alliages amorphes	48
Figure I.28	Courbes de mesures de résistivité électrique du Vitreloy $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ obtenues sur un ruban amorphe de 20 μ m d'épaisseur et de 2 mm de large	50
Figure I.29	Quelques objets commercialement disponibles qui exploitent certaines propriétés attractives des verres métalliques (club de golf, transformateurs, miroir, téléphone, clé USB et montre	52

CHAPITRE II

Figure II.1	balance	55
Figure II.2	Schéma représentent Four à arc, utilisés pour l'élaboration des alliages	57
Figure II.3	Photos d'échantillons élaborés par Four à arc de l'alliage à base de Zr(a)	57
_	Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅ (b) Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ (c) Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ta ₅	
Figure II.4	(a)Schématisation du dispositif de coulée sur une roue tournante avec de	58
	creuset de melt-spinning(b) image du dispositif expérimental de	
	formation de rubans	
Figure II.5	Photographie du liquide arrivant sur la surface de la roue tournant à	60
_	grande vitesse, pour différentes vitesses de rotation (M. Kramer, Ames	
	Laboratory, Ames, Etats-Unis)	
Figure II.6	Photos d'échantillons élaborés par Trempe sur roue (Melt spinning) de	61
	l'alliage à base de Zr (a) $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ (b) $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$	
	(c) $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$	
Figure II.7	(a) Schéma en coupe du dispositif d'injection ;(b) machine	62
Figure II.8	Différentes formes de moules en cuivre utilisés pour produire les verres	63
	métalliques massifs	
Figure II.9	Photos d'échantillons élaborés par Injection dans un moule en cuivre	64
_	(Copper mold casting) Injection dans un moule en cuivre (Copper mold	
	casting) de l'alliage à base de Zr (a) Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅ (b)	
	$Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5(c)Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$	
Figure II.10	polissage MECAPOL P 230	65
Figure II.11	Schéma représentatif d'un diffractomètre	66
Figure II.12	Diffractomètre INEL	67
Figure II.13	Schéma de principe de base de DSC	69
Figure II.14	Calorimétrie différentielle à balayage NETZSCH DSC 200 PC	70
Figure II.15	Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM7600F	71
Figure II.16	Schéma de principe d'un Microscope électronique à balayage	72
Figure II.17	canon à émission thermoélectronique	73
Figure II.18	Schéma d'un double condenseur	74
Figure II.19	Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux	76
	interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon	
Figure II.20	Schéma du dispositif de compression à température ambiante	77
Figure II.21	Duromètre Vickers Zwick/ZHV10	79
Figure II.22	Principe de la mesure de dureté par la méthode Vickers	80

CHAPITRE III

Figure III.1	Cliché de diffraction de XRD de $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ta et Ti) de	86
	l'alliage mère	
Figure III.2	Clichés des diffractions aux rayons X de la section des barreaux de 2mm	87
	de diamètre des compositions Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅ , Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ et	
	$Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ respectivement.	

Figure III.3	Cliché des diffractions aux rayons X de la surface des rubans des	89
	compositions $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ et	
	$Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ respectivement.	
Figuro III 4	Clichés des diffractions aux rayons V de la surface, des rubans et de la	01
Figure III.4	clicités des diffractions aux rayons A de la sufface des rubais et de la section des barreaux de 2mm de diamètre des compositions(a)	91
	$Zr_{c0}Nh_cCu_{10}Ni_0Al_{10}$ (h) $Zr_{c0}Ti_cCu_{10}Ni_0Al_{10}$ (c) $Zr_{c0}Ta_cCu_{10}Ni_0Al_{10}$	
Figure III 5	photo vue de la partie lingotière du dispositif expérimental d'élaboration	91
i iguite iii.e	des verres métalliques.	71
Figure III.6	Analyse par diffraction des rayon-X effectuées sur la partie cylindrique et	92
U	partie conique pour Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ta ₅ .	
Figure III.7	Analyse par diffraction des rayon-X effectuées sur la partie cylindrique et	93
_	partie conique pour Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅ .	
Figure III.8	Analyse par diffraction des rayon-X effectuées sur la partie cylindrique et	94
	partie conique pour Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ .	
Figure III.9	Photo de la coulée	95
Figure III.10	Représentation le type de jet utilisé (goutte à goutte)	96
Figure III.11	Spectres de diffraction des rayons X du ruban Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅ pour	97
D ' D 10	les deux faces : (a) Côté libre, (b) Côté roue.	0.0
Figure III.12	Spectres de diffraction des rayons X du ruban $Zr_{59}Cu_{18}N_{18}Al_{10}Ta_5$ pour	98
Eigung III 12	les deux faces : (a) Cote fibre, (b) Cote roue.	00
Figure III.15	spectres de diffraction des rayons A du ruban Zr59Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ 115 pour les deux faces : (a) Côté libre (b) Côté roue	99
Figure III 14	Courbe DSC des composés $Zr_{co}Cu_{10}Ni_{0}Al_{10}X_{c}$ (X=Nh Ta Ti) montrant	101
i iguio ini.i i	une cristallisation en deux étapes effectuées sur la partie cylindrique	101
Figure III.15	Courbe DSC des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta) montrant	103
U	une cristallisation en deux étapes effectuées sur la partie supérieure	
Figure III.16	Courbe DSC de composé Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ synthétisés par la trempe	105
	sur cuivre en moule refroidi effectué sur la partie cylindrique à différents	
	taux de chauffage.	
Figure III.17	Thermogramme DSC des rubans des compositions Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ X ₅	108
	(X=Nb,Ta,Ti) obtenus après trempe sur roue melt-spinning, avec une	
D' HI 10	vitesse de chauffage10°C/mn.	100
Figure III.18	Courbe DSC de composer $Zr_{59}Cu_{18}N_{18}AI_{10}I_{15}$ synthetises par la trempe	109
Figure III 10	sur roue men-spinning, à différents taux de chauffage.	112
Figure III.19	specifies des KX des échantinons massifis effectuées sur la partie cylindrique du composite $Zr_{so}Cu_{so}Ni_{so}Al_{so}X_{so}(X=Nh Ta Ti)$	112
Figure III 20	Courbe de déformation en compression d'un alliage ZreaCutoNioAltoNbe	114
Figure III 21	Observation en microscopie électronique à balavage d'un alliage	115
1 18010 111.21	$Zr_{59}Nb_5Cu_{18}Ni_8$ Al ₁₀ après rupture lors de l'essai en compression(a)	110
	Image d'une partie latérale montrant l'émergence des rivières de	
	cisaillement(b) faciès de rupture ductile avec une structure en veines	
	cisaillées.	
Figure III.22	résultat EDS d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ à partir de la surface de	117
	rupture dans la figure III.21 à deux points différents. (a) point A(b) point	
	B.	
Figure III.23	Diagramme des interactions d'un électron avec un échantillon solide	118
	Microanalyse : émission des électrons (a) ; AES : émission d'électron	
	Auger (b).	

Figure III.24	spectres Auger d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ pour les deux régions différentes 1 et2.	120
Figure III.25	Énergies caractéristiques des électrons Auger	121
Figure III.26	Courbe de déformation en compression d'un alliage Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ta ₅	122
Figure III.27	Observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8$ Al_{10} après rupture lors de l'essai en compression(a) Observation MEB de l'interface entre les surfaces A et B (b) Faciès de type "veines" en électrons secondaires.	124
Figure III.28	résultat EDS d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ à partir de la surface de rupture dans la figure III.26.	125
Figure III.29	spectres Auger d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ pour deux régions différentes.	127
Figure III.30	Courbe de déformation en compression d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$	129
Figure III.31	Observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ après rupture lors de l'essai en compression(a)et (b).	131
Figure III.32	résultat EDS d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ à partir de la surface de rupture dans la figure III.29 à deux points différents. (a) point A(b) point B.	133
Figure III.33	spectres Auger d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ pour deux régions différentes.	135
Figure III.34	Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ sous forme cylindrique observé en microscope optique.	137
Figure III.35	Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté	138
Figure III.36	Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ sous forme cylindrique observé en microscope optique.	139
Figure III.37	Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté	140
Figure III.38	Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ sous forme cylindrique observé en microscope optique	141
Figure III.39	Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté	142
Figure III.40	Compression à température ambiante pour les différentes nuances de verres bases Zr élaborées.	143

LISTE DES TABLEAUX

N° des	Titres	Pages
Tableaux		

CHAPITRE I

Tableau I-1	Principales propriétés mécaniques et température de transition vitreuse pour des gammes d'alliages amorphes dont l'élément	35
	principale (base) est indiqué	

CHAPITRE II

Tableau II.1Les caractéristiques du verre métallique étudié à base de Zr	57
--	----

CHAPITRE III

Tableau III.1	liste des verres métalliques à base de zirconium sous forme massif avec l'angle de diffraction	88
Tableau III.2	Caractéristiques structurales des verres métalliques à base de zirconium préparés par Trempe sur roue.	90
Tableau III.3	Températures caractéristiques mesurées à 10°c/min pour des alliages synthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectuées sur la partie 1 (cylindrique).	
Tableau III.4	Températures caractéristiques mesurées à 10°c/min pour des alliages synthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectuées sur la partie 2	104
Tableau III.5	Températures caractéristiques mesurées à différents taux de chauffage pour l'alliage Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ synthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectuées sur la partie1 (barreau)	105
Tableau III.6	Températures caractéristiques mesurées à 10°c/min pour des alliages synthétisés par Trempe sur roue (Melt spinning) effectuées sur des échantillons sous forme ruban.	106
Tableau III.7	Températures caractéristiques mesurées à différents taux de chauffage pour l'alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ synthétisés par la trempe par la trempe sur roue melt-spinning.	110
Tableau III.8	les propriétés mécaniques des matériaux actuels comparés avec base d'Al et Zr d'alliage non cristallin	114
Tableau III.9	Compositions chimiques de verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ à deux points de surface A et B.	117
Tableau III.10	tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région1.	121
Tableau III.11	tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région2.	121

Tableau III.12	les propriétés mécaniques des matériaux actuels comparés avec	123
	base d' Zr et Fe d'alliage non cristallin	
Tableau III.13	Compositions chimiques de verre métallique Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ta ₅	126
	à un point de surface A.	
Tableau III.14	tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures	128
	d'abrasion sur la région1.	
Tableau III.15	tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures	128
	d'abrasion sur la région1.	
Tableau III.16	les propriétés mécaniques des matériaux actuels comparés avec	130
	base d' Zr d'alliage non cristallin.	
Tableau III.17	Compositions chimiques de verre métallique Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ à	132
	deux points de surface A et B.	
Tableau III.18	tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures	136
	d'abrasion sur la région1.	
Tableau III.19	tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures	136
	d'abrasion sur la région2.	

TABLE DES MATIERES

Matière

Introduction générale

Chapitre I : Généralités

Introduction	6
I.1 Historique et synthèse des verres métalliques ou alliages métalliques amorphes	7
I.2 Structure atomique de l'état amorphe	8
I.3 Notions de base sur la formation d'un verre métallique	
I.3.1Cristallisation de l'état liquide et sa suppression	12
I.3.2 Caractéristiques de l'état vitreux	18
I.3.3 Propriétés thermiques et thermodynamiques de l'état vitreux	19
I.4 Aspect cinétique de la vitrification	22
I.4.1 Aptitude à l'amorphisation (Glass Forming Ability GFA)	24
I.5 Notion de volume libre et relaxation structurale	26
I.6 Modèles structuraux des matériaux amorphes	28
I.7 Propriétés mécaniques des BMG	30
I.8 Comportement mécaniques des verres métalliques	32
I.8.1 Modèles de déformation	33
I.8.2 Élasticité	35
I.8.3 Déformation hétérogène	37
I.8.3.1 Analyse de la rupture	38
I.8.3.2 Critère de fragilité	39
I.8.3.3 Amélioration de la ductilité des verres métalliques	40
I.8.4 Déformation homogène	42
I.8.4.1 Modèles rhéologiques	42
I.8.4.2 Viscosité	43
I.8.4.2.1 Relation entre la viscosité et la vitesse de déformation	43
I.8.4.2.2 Relation entre la viscosité et la température	45

pages

1

I.8.5 Régime Transition homogène/hétérogène	47
I.9 Propriétés des matériaux amorphes	47
I.9.1 Propriétés de transport	47
I.9.1.1 Diffusion atomique	47
I.9.1.2 Propriétés thermiques	47
I.9.1.3 Propriétés acoustiques	49
I.9.1.4 Propriétés électriques	49
I.9.2 Propriétés magnétiques	50
I.9.3 Propriétés chimiques (Résistance à la corrosion	51
I.10 Les alliages a base de Zirconium	51
I.11 Applications des verres métalliques	52
I.12 Conclusion du chapitre	53

Chapitre II : Procédure expérimentale

Introduction	56
II.1 Techniques d'Elaboration	56
II.2 Caractérisation des éléments de départ	57
II.3. balance	57
II.4. Four d'arc électrique (Arc Melting)	58
II.5. Élaboration de rubans par Trempe sur roue (Melt spinning)	60
II.5.1 Procédure expérimental	62
II.6. Élaboration d'échantillons massifs par Injection dans un moule en cuivre (Coppe	er mold
casting)	63
II.6.1 Procédure expérimental	65
II.6.2 Polissage des sections de barreaux	66
II.7 Techniques de caractérisations structurales	67
II.7.1 Diffraction des rayons-X	67
II.7.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	70
II.7.2.1 Principe de base de l'analyse Calorimétrie différentielle à balayage (DS	SC) 71
II.7.3 Microscope électrique à balayage (MEB)	72
II.7.3.1 Colonne électronique	75
II.7.3.1.1 Canon à électrons	75

II.7.3.1.2 Système de lentilles électroniques	76
II.7.3.2 Chambre « objet »	76
II.7.3.3 Ensemble de Détecteurs	77
II.7.3.3.1 Détection des électrons secondaires	77
II.7.3.3.2 Détection des électrons rétrodiffusés	77
II.7.3.3.3 Détection des électrons Auger	77
II.7.3.3.4 Détection des photons X	77
II.7.3.4 Interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon	77
II.8 Techniques de caractérisation mécanique	79
II.8 .1 Essai de compression	79
II.8 .2 Essais de dureté	80
II.9 Conclusion du chapitre	83

Chapitre II : Résultats et Discussions

Introduction	
III .1 Etude par diffraction des rayons-X	
III .1.1 L'alliage de départ (L'alliage mère)	
III .1.2 Echantillons massifs et rubans (Alliages amorphes)	86
III .1.2 .1 Alliage amorphe massif : sous forme cylindrique	86
III .1.2 .2 Alliages amorphes sous forme rubans	88
III .1.2 .3 comparaison entre les échantillons massifs et rubans	90
III .1.3 Caractérisations de la géométrie de la lingotière utilisée	91
III .1.3.1 Observation de la coulée	95
III .1.4 Caractérisations les deux faces du ruban (Côté libre, Côté roue)	96
III .2 Températures caractéristiques et indices de GFA	100
III.2 .1 Verres métalliques massifs (VMM): forme cylindrique	102
III.2 .2 Verres métalliques massifs (VMM): forme conique	103
III.2 .3 Verres métalliques sous forme rubans	105
III .2.4 Comparaison entre les échantillons massifs et rubans	110
III .3 Cinétique de la cristallisation	110
III .3.1 Analyse structurale	111

III .4 Propriétés mécaniques dans l'état amorphe	113
III .4.1 propriétés macroscopiques (essais de compression)	113
III .4.2 Essais de dureté	137
III .4.3 Effet de l'adition Nb, Ta et Ti dans le système Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ X ₅	142
III.5 Conclusion du chapitre	144

Conclusions générales	146
ANNEXES	151
Références	166

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les verres métalliques sont des matériaux très récents, car bien que les matériaux à l'état amorphe existent dans la nature sous forme d'obsidienne (d'origine éruptive) et soient fabriqués par l'homme depuis 5000 ans (sous forme d'oxydes), le domaine des matériaux métalliques amorphes était encore inexploré il y a 50 ans. Les premiers verres métalliques ont été découverts entre 1957 et 1960 par des équipes américaine, allemande et russe [1,2]. En raison de leur vitesse critique de trempe élevée (10^4 à 10^6 K/s), seuls des rubans d'une épaisseur maximale d'environ 0,1 mm ont pu tout d'abord être élaborés. Cependant, la matière à l'état amorphe était déjà connue depuis longtemps puisque c'est l'état structural des verres usuels élaborés par refroidissement naturel de mélanges d'oxydes fondus, mais c'était la première fois que l'état amorphe était obtenu par refroidissement de composés essentiellement métalliques comme Au₇₅Si₂₅. Les propriétés de ces nouveaux matériaux ont été rapidement identifiées et leur originalité a initié un grand nombre de recherches fondamentales et appliquées [3].

Plus récemment, on découvrit que certains alliages amorphes pouvaient être élaborés avec des vitesses critique inférieure à 10³K/s, dans les systèmes Pd-Ni-P et Pd-Cu-Si pour lesquels des diamètres de 0,3 et 3 mm, respectivement, par trempe à eau ont pu être obtenus [4,5]. En 1984, ils ont été élaborés sous forme massive pour des alliages de palladium [6,7].Puis, à partir de 1988, un nombre croissant de systèmes amorphisables sous forme massive ont été découverts. La percée réelle est intervenu par le travail de deux groupes, celui de A.Inoue à Tohoku[8,10] et de W.L.Johnson à Caltech[11,13] qui proposèrent des formules avec des métaux moins chers, donc mieux adaptés à des applications industrielles. Tout d'abord dans les systèmes base Mg, puis base Zr, base Fe, base Co, etc. Pour un système Pd-Ni-Cu-P, l'épaisseur maximale vitrifiable est de 72 mm. Pour les systèmes base Zr, entre 25 et 30 mm selon leur composition. Pour ces derniers systèmes, les vitesses critiques de trempe sont de l'ordre0, 1K/s.

Depuis les années 90, la recherche de nouvelles compositions a permis d'augmenter les dimensions des échantillons produits et a ravivé l'intérêt suscité par cette nouvelle gamme de matériaux, en particulier l'étude de leur comportement mécanique. À température ambiante, les verres métalliques ont une résistance mécanique macroscopique particulièrement élevée (rupture entre 1 GPa pour l'alliage Au₅₅Cu₂₅Si₂₀ jusqu'à 4,2 GPa pour le verre $Fe_{53}Cr_{15}Mo_{14}Er_1C_{15}B_6$), un pourcentage de déformation élastique d'environ 2% mais pas ou peu de ductilité.

L'absence de plasticité apparente à l'échelle macroscopique pour la plupart des verres constitue un obstacle pour de réelles applications. Elle constitue aussi un fort intérêt sur un plan plus fondamental car les mécanismes à l'origine de la déformation plastique n'ont pas encore été déterminés. Les techniques utilisées pour les matériaux cristallisés, telles que la diffraction des rayons X ou la microcopie électronique à transmission, donnent peu de renseignements dans le cas des amorphes, à cause de l'absence d'ordre à longue distance qui ne permet pas de déceler les déplacements atomiques qui se sont produits lors de la déformation. Il est aussi difficile de bien interpréter les comportements mécaniques puisque les facteurs pouvant influencer le comportement du verre métallique, principalement la ductilité, ne sont pas encore tous établis.

La commercialisation a commencé sous forme de ruban, pour des transformateurs ou comme renforts de bétons armés, et récemment pour les verres massifs, comme articles de sport (raquettes de tennis, clubs de golf, batte de baseball) [14], éléments pour composants électroniques haute fidélité, etc.

Dans ce thème de recherche , nous nous somme intéressés à déterminer l'influence des éléments d'additions par les deux modes de préparation des alliages amorphes à base de Zr dans le système Zr -Cu -Al -Ni -X (X=Nb,Ti,Ta) sous forme de rubans élaboré avec la méthode la trempe sur roue (melt spinning) et sous forme du massif avec la méthode de la trempe sur cuivre en moule refroidi (copper mold casting).

L'étude démontre que l'effet de Nb,Ti et Ta sont également semblables, les conditions de préparation ont un effet sur la formation de verre, comme, la température, la pression et le taux de refroidissement qui considère un paramètre important pour améliorer l'état amorphe.

La comparaison entre le ruban et le même alliage sous forme cylindrique indique que les deux types d'échantillons sont caractérisés par la formation de la phase amorphe confirmée par diffraction de rayon X. On s'intéressera ensuite à leurs propriétés mécaniques qu'un verre massif, aussi bien à température ambiante.

Ce mémoire, composé de trois chapitres, sera structuré de la façon suivante:

Nous commençons par un chapitre bibliographique sous forme d'une revue générale sur les

verres métalliques, leurs structures caractéristiques et les différents aspects mis en jeu dans leur formation. Cela nous conduit à évoquer l'aspect physique, cinétique et thermodynamique de la transition liquide-verre ainsi que les critères généraux de la facilité ou l'aptitude à la formation de verres (GFA, Glass Forming Ability) à partir d'un alliage liquide. Ces détails nous seront utiles dans l'élaboration de nos échantillons de verre métallique. La suite de notre étude bibliographique sera consacrée à la description quantitative et qualitative du comportement mécanique général des verres métalliques, sous différents types de sollicitations, observé jusqu'à présent. On évoquera les notions de ductilité et fragilité mécanique des verres métalliques, les critères décrivant le début de leur écoulement ainsi que les modèles microscopiques de la déformation (homogène et hétérogène). Nous poursuivons ce chapitre par une discussion de la fragilité des verres métalliques et les perspectives d'atteindre une bonne ductilité dans des composites à base de matrice amorphe. Les propriétés de transports et magnétiques, de ces verres ont ensuite été étudie, ce qui a permis d'évaluer leur intérêt pour des applications choisies.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées. Tout d'abord, les méthodes de production des verres métalliques à base de zirconium sont décrites, puis les techniques de caractérisation, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X et enfin la microscopie électronique en transmission. Les essais mécaniques sont ensuite présentés. En premier lieu les essais de compression, qui permettent de caractériser les propriétés élastoplastiques des verres, puis les essais de dureté sont mis en œuvre et complétés par des observations des faciès de rupture au moyen des images de microscopie électronique à balayage, l'empreinte carrée observée par microscope optique.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux par déférentes techniques de caractérisation. Elles permettent de s'assurer du caractère amorphe des échantillons élaborés à la fois sous forme ruban et sous forme massive, de connaître leurs températures caractéristiques (Tg et Tx), d'obtenir des informations sur la cristallisation puis de la caractériser. Il a ainsi été possible de comparer les propriétés du verre massif et celles du verre sous forme ruban. Les principales techniques utilisées ont été la calorimétrie différentielle `a balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX). D'autres techniques ont été utilisées tels que les propriétés mécaniques des verres métalliques massifs basent

zirconium ont été étudiées à température ambiante(en étudiant des grandeurs telles que la limite élastique, la déformation élastique maximale, la dureté et la plasticité).

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

CHAPTIRE : I Gènèralitès sur les verres mètalliques

Chapitre I

Généralités

Introduction

Ce chapitre introduit les connaissances de base des verres métalliques ou alliages métalliques amorphes. Il a pour but de présenter les phénomènes, les concepts et la terminologie nécessaires à la compréhension de la suite du mémoire, dans laquelle nous intéressons principalement à ses caractéristiques (structure et propriétés).

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

En a premier temps, nous nous évoquons l'historique et synthèse des verres métalliques ou alliages métalliques amorphes, après nous ferons quelques rappels qui relié fortement de ce type de solide, tels que le diagramme de Temps-Transformation-Température (TTT), fonction de distribution radiale qui est présentée par les courbes g(r), ensuite leurs structures caractéristiques et les différents aspects mis en jeu dans leur formation. Cela nous conduit à évoquer l'aspect physique, cinétique et thermodynamique de la transition liquide-verre ainsi que les critères généraux de la facilité ou l'aptitude à la formation de verres (GFA, Glass Forming Ability) à partir d'un alliage liquide.

Ces détails nous seront utiles dans l'élaboration de nos échantillons de verre métallique. Le chapitre se poursuit par évoqueront les notions de ductilité et fragilité mécanique des verres métalliques, les critères décrivant le début de leur écoulement ainsi que les modèles microscopiques de la déformation (homogène et hétérogène).

Enfin, il semble important d'expliqué les propriétés des matériaux amorphes (propriétés de transport, propriétés magnétiques, résistance à la corrosion).

I.1 Historique et synthèse des verres métalliques ou alliages métalliques amorphes :

En 1959, Duwez et Klement ont démontré pour la première fois la possibilité d'obtenir un alliage métallique amorphe par trempe rapide à partir de l'état liquide [15]. Ils ont ainsi obtenu le premier verre métallique à partir d'un alliage binaire Au₈₀Si₂₀, d'une épaisseur de 10 μ m grâce à une vitesse de refroidissement supérieure à 10⁶ K·s⁻¹. Ces techniques de trempe sur roue ne permettaient alors de produire que des rubans d'épaisseurs très faibles.

En 1969, un alliage de 77.5% palladium, le cuivre de 6%, et le silicium 16.5% se sont avérés pour avoir le taux de refroidissement critique entre 100 K/s à 1000 K/s [16].

En 1976, H. Liebermann et C. Graham a développé une nouvelle méthode de fabriquer les rubans minces du métal amorphe sur à roue de rapide-rotation surfondue [17]. C'était un alliage de fer, nickel, phosphore et bore. Le matériel, connu sous le nom de Metglas, a été commercialisé dans le début des années 80 et employé pour les transformateurs low-loss de distribution d'énergie (Transformateur amorphe en métal). Metglas se compose de fer de 80% et le bore de 20%, a La température de curie de 373 °C et une magnétisation de saturation de température ambiante de 125.7 milliteslas.

Au début des années 80, lingots vitreux avec 5 millimètres le diamètre ont été produits à partir de l'alliage du palladium de 55%, l'antimoine 22.5% menez, et 22.5%, par gravure a l'eau-forte extérieure suivie avec les cycles de chauffage-refroidissement [18,19]. Employer oxyde de bore flux, l'épaisseur réalisable a été grimpée jusqu'à un centimètre. La recherche dedans Université de Tohoku et Caltech alliages à plusieurs composants rapportés basés sur le lanthane, le magnésium, le zirconium, le palladium, le fer, le cuivre, et le titane, avec le taux de refroidissement critique entre 1 K/s à 100 K/s, comparables aux verres d'oxyde.

Le début des années 1990 fut un tournant dans l'élaboration des verres métalliques massifs avec le développement de nombreuses nouvelles compositions. L'équipe d'Akihisa Inoue, de l'université de Tohoku, a largement contribué à la découverte de nombreux systèmes amorphisables, avec entre autres dans l'ordre chronologique : les bases magnésium [20], les bases zirconium [21], les bases Fer [22] ou encore les bases Palladium [23]. Pour ces systèmes, les vitesses critiques de trempe ont pu être abaissées à 0,1 K.s⁻¹ et cet abaissement ont permis d'augmenter considérablement les diamètres critiques maximaux des échantillons (jusqu'à plusieurs centimètres comme on peut le voir sur la figure I.1). En 1992, le premier alliage amorphe commercial, Vitreloy 1 (41.2% Zr, 13.8% Ti, 12.5% Cu, Ni de 10%, et 22.5% Be), a été développé chez Caltech, comme partie de Ministère de l'Énergie et LA NASA recherche de nouveaux matériaux aérospatiale. Plus de variantes suivies [24].

En 2004, deux groupes ont réussi à produire l'acier amorphe en bloc, un à laboratoire de national d'Oak Ridge, l'autre à Université de la Virginie. Le groupe d'Oak Ridge se réfère à leur produit en tant qu'aciers vitreux. Le produit est non magnétique à température ambiante et l'acier sensiblement plus fortement que conventionnel, bien qu'un long procédé de recherches et de développement demeure avant l'introduction du matériel dans le public ou les militaires emploient [25,26].



Figure I.1: Année pour laquelle a été atteint pour la première fois l'épaisseur maximale de différents systèmes et compositions de verres métalliques dans leur état amorphe.

Il existe plusieurs méthodes de préparation des alliages métalliques amorphes [27, 28,29]: trempe rapide, pulvérisation cathodique, déposition électrolytique, implantation ionique, irradiation, diffusion a l'état solide. La plus utilisée est la trempe rapide sur roue. C'est également celle qui a permis de produire les échantillons étudiés dans ce travail.

La production s'est principalement développée à partir de la trempe sur roue. Dans les premiers temps, le « splat-cooling » fut utilisé. Par cette méthode d'élaboration de nombreuses compositions amorphisables ont été identifiées. La découverte de la méthode de préparation par « melt-spinning », méthode de production en continu, a favorisé le développement des travaux de recherche, en mettant des échantillons à la disposition des laboratoires. Cette méthode de trempe rapide ayant été appliquée à de nombreux alliages, de nouvelles compositions amorphisables, de nouvelles phases, cristallines où microcristallines ont été identifiées. À partir de la fin des années 80, un grand nombre de compositions dans différents systèmes sont découvertes par injection dans un moule métallique généralement en cuivre (copper mould casting). La plupart de ces élaborations sont issues des travaux d'Inoue et al. Notamment dans les systèmes Mg [30], Zr [31], La [32] et Fe [33]. Les phases icosaédriques ont été découvertes dans les alliages Al-Mn traités par trempe rapide.

I.2 Structures atomiques de l'état amorphe

On peut généralement présenter la matière suivant ses trois états qui dépendent des conditions de températures et de pression : l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. Dans l'état gazeux, les atomes sont éloignés les uns des autres, la matière est désordonnée que ce soit à courte distance (dimensions proches de la taille des atomes) ou à longue distance (dimensions très supérieures à la taille des atomes). Dans l'état liquide, les atomes sont plus rapprochés. Il n'existe pas d'ordre à longue distance, mais à courte distance un arrangement prend forme, typiquement aux premiers voisins. Généralement à l'état solide, et particulièrement dans le cas des métaux, les atomes sont arrangés sur un réseau qui se répète dans les trois dimensions de l'espace sur une longue distance. On parle alors, pour cet état condensé, d'état cristallin (figure.2.a).

L'état solide peut aussi exister sans présenter d'ordre à longue distance. Comme dans l'état liquide, un ordre à courte distance existe toujours et il est souvent dicté par la composition chimique des différents éléments. On dit que la structure est amorphe (Figure I.2.b). Si cette structure amorphe est obtenue lors de la solidification d'un liquide, on parle de verre qui présente alors le phénomène de transition vitreuse.





Figure I.2: a) Structure cristalline et b) amorphe

Un verre métallique est donc un alliage qui, lors de sa solidification, n'a pas cristallisé et possède une structure amorphe. De ce fait, un cliché de diffraction ne présente pas de pics caractéristiques des distances interréticulaires du cristal. La figure I.3 présente ainsi le diagramme de diffraction aux rayons X d'un verre métallique base zirconium(Vitreloy1). On peut y repérer des bosses de diffraction caractéristiques de l'ordre à courte distance et de la distance moyenne entre atomes premiers voisins. C'est cette technique de caractérisation qui est la plus fréquemment utilisée pour valider ou invalider l'état structural d'un verre métallique.



Figure I.3 : Cliché de diffraction X de l'état amorphe du Vitreloy1 [34]

Par ailleurs, les techniques de diffraction de neutron et de rayons-X sont souvent utilisées pour déterminer la structure à l'échelle atomique à l'aide de la fonction de distribution radiale (RDF : Radial Distribution Function), $F(r)=4\pi r^2 \rho(r)$ obtenu par des transformations de Fourrier où $\rho(r)$ est le nombre d'atomes par unité de volume à la distance 'r' d'un atome de référence (voir figure I.4). Cette fonction représente le nombre d'atomes situés dans une sphère de rayon "r" centrée sur l'atome d'origine. Elle a une valeur 0 pour r inférieur au rayon atomique du plus petit atome constituant et tend vers $4\pi r^2 \rho_0$ où ρ_0 est la densité atomique moyenne du matériau. représentation Elle fournit une moyenne de la structure en indiquant la distance probable pour trouver les premiers, seconds, ... atomes voisins ainsi que leur nombre [35].



Figure I.4. Schéma illustratif d'une structure amorphe et la fonction de distribution radiale correspondante ρ (r) [36].

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

$$S(Q) = \frac{I(Q) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2}$$
(I-1)

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

$$\langle \mathbf{f}^2 \rangle = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{c}_{\mathbf{i}} \mathbf{f}_{\mathbf{i}}^2 \quad \text{et} \quad \langle \mathbf{f} \rangle^2 = \left(\sum_{\mathbf{i}} \mathbf{c}_{\mathbf{i}} \mathbf{f}_{\mathbf{i}} \right)^2$$
(I.2)

où c_i et f_i sont respectivement le pourcentage atomique et le facteur de diffusion atomique des atomes de type i [35].

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

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) = \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty [S(Q) - 1] \sin(Qr) \cdot QdQ \quad (I.3)$$

où Q est le module du vecteur d'onde, différence entre ceux des vecteurs d'onde incident et diffracté. Q est donné par $Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$, θ est l'angle de dispersion, λ la longueur d'onde des rayons-X et g(r) est appelée la fonction de distribution de paires (PDF). Elle peut être dérivée de l'équation I.3 comme :

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

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

I.3 Notions de base sur la formation d'un verre métallique

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

I.3.1 Cristallisation de l'état liquide et sa suppression

Lorsque le liquide se trouve dans un état hors équilibre en dessous de sa température de fusion, l'alliage doit subir une transformation du premier ordre vers l'état cristallin. Des germes cristallins se forment par la création d'interfaces liquide germe avec un coût énergétique considérable. Les atomes, en vibration thermique continue, doivent franchir une barrière thermodynamique [37].

Si l'on considère un germe sphérique de rayon "r", on peut exprimer les termes thermodynamique par :

$$\Delta G_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g \tag{I-5}$$

et

$$\Delta G_{sup} = 4\pi r^2 \sigma_{LC} \tag{I-6}$$

où Δg correspond à la différence d'enthalpie libre volumique entre les deux phases (grandeur négative), et σ_{LC} à l'énergie d'interface (grandeur positive). Ainsi, la variation d'enthalpie libre nécessaire pour la formation d'un germe sphérique sera la résultante des deux termes :

$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta g + 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{LC}}$$
(I-7)



Figure I.5 : Enthalpie libre de germination homogène

La figure I.5 représente les deux termes de l'équation (I.7) et la résultante en fonction du rayon du germe. La variation d'enthalpie libre présente un maximum pour un rayon critique $\mathbf{r}^* = -\frac{2\sigma_{LC}}{\Delta g}$. Les germes de rayons inferieur à \mathbf{r}^* ne sont pas thermodynamiquement stables et auront tendance à se redissoudre dans le liquide. Au contraire, pour $\mathbf{r} > \mathbf{r}^*$ l'accroissement du volume diminue l'enthalpie libre globale et entraîne une plus grande stabilité ; autrement dit, les germes de rayon supérieur

au rayon critique vont se développer . La valeur maximale de l'enthalpie qui correspond à r* est donnée par :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\text{LC}}^3}{\left(\Delta g(T)\right)^2} \tag{I-8}$$

D'après la théorie classique de germination, la fréquence de germination définie par le nombre de germes formés par cm³ par seconde est exprimée par [38]:

$$I_{\text{hom}}(T) = I_{0V} e^{\frac{-\Delta G_A}{k_B T}} e^{\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}}$$
(I-9)

Le pré-exponentiel I_{0V} (~1033 germes.cm⁻³.s⁻¹) est égal à n_V (k_BT/h), où n_V correspond au nombre d'atomes par unité de volume, k_B est la constante de Boltzmann (= 1.38×10^{-23} J.K⁻¹), T est la température et h la constante de Planck. La première exponentielle correspond à la barrière cinétique au mouvement des atomes à travers l'interface liquide cristal, et ΔG_A représente l'énergie d'activation pour le transport d'un atome à travers cette interface .la deuxième exponentielle fait référence à la barrière d'enthalpie libre critique de l'équation I.8.

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

La figure.I.6 schématise un germe (C) sous forme de calotte sphérique de rayon "r" sur un substrat (S). Dans ce cas, la variation de l'enthalpie est exprimée par :

$$\Delta G_{\text{h\acute{e}t}} = \frac{1}{3}\pi r^3 \Delta g (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) + 2\pi r^2 \sigma_{\text{LC}} (1 - \cos\theta) + \pi r^2 (\sigma_{\text{CS}} - \sigma_{\text{LS}}) \sin^2\theta \quad (\text{I-10})$$

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

$$\sigma_{\rm LS} = \sigma_{\rm CS} + \sigma_{\rm LC} \cos\theta \tag{I-11}$$



Figure I.6 : Schéma descriptif d'un germe sous forme de calotte sphérique sur un substrat

En utilisant l'équation I.8 on peut calculer la barrière d'enthalpie libre pour la germination hétérogène :

$$\Delta G_{h\acute{e}t}^{*} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{LC}^{3}}{\left(\Delta g(T)\right)^{2}} f(\theta) = \Delta G_{hom}^{*} f(\theta) \qquad (I-12)$$

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

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

$$I_{h\acute{e}t}(T) = I_{0S} e^{\frac{-\Delta G_A}{k_B T}} e^{\frac{-\Delta G_{hom}^*}{k_B T} f(\theta)}$$
(I-13)

Ici, I_{0S} (~1025 germes.cm⁻².s⁻¹) est égal à $n_S(k_BT/h)$, où n_S correspond au nombre d'atomes à l'interface par unité de surface.

D'après l'équation I.12 $\Delta G_{h\acute{e}t}^* \leq \Delta G_{hom}^*$, puisque $|f(\theta)| \leq 1$. Cette réduction de la barrière énergétique nécessaire pour former le germe cristallin de taille critique en contact avec l'inoculant tel qu'une particule d'oxyde[39], favorise la germination hétérogène. Cela implique que l'obtention de VMMs nécessite un "nettoyage" du liquide tel que le traitement des éléments constituants et de l'alliage liquide par fusion à haute

température pour dissoudre les particules l'oxyde et d'éventuel composés à hautes températures de fusion, ou le traitement de fluxage(Fluxing) [40].

Ces traitements sont censés défavoriser la germination hétérogène ce qui permet la surfusion et donc l'amorphisation.

Sous l'hypothèse d'une transformation polymorphe tridimensionnelle par germination homogène d'une phase cristalline de la même composition que la phase liquide, et au début de cette transformation, la fraction volumique cristallisée en fonction du temps au cours d'un recuit isotherme est donnée par l'expression de Johnson-Mehl -Avrami-Kolmogorov (MJAK) [41-43] :

$$X \approx \frac{\pi}{3}I(T). U^{3}(T). t^{4}$$
 (I-14)

Ou I est la fréquence de germination (Equation. I.9) et U la vitesse isotherme de la croissance cristalline donnée par [44]:

$$U = \frac{fk_{B}T}{3\pi a_{0}^{2}\eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{r}\Delta H_{f}}{RT}\right) \right]$$
(I-15)

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

L'équation I-14 nous permet de dessiner les courbes Temps-Temperature-Transformation (courbes TTT) pour X<<1.On choisie une fraction volumique transformée et on calcule la température et le temps nécessaires pour arriver à cette fraction. De façon classique, la valeur X $\leq 10^{-2}$ est choisie pour caractériser le début de la transformation [45]. Pour une réaction donnée, la cinétique montre généralement une forme en "C" puisque le taux de transformation est maximal à des températures intermédiaires qu'il est réduit à des températures élevées par une force motrice thermodynamique de transformation plus petite qui réduit à fréquence de germination I, ainsi qu'à des températures inférieures en raison de la faible mobilité atomique qui détermine la vitesse de croissance U.

La figure I.7 représente la courbe TTT de l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ correspondant à un taux de transformation de 5×10⁻³ [46]. Cette courbe nous permet d'évaluer la vitesse de refroidissement critique R_c pour éviter la cristallisation.



Figure I.7 : *Courbe TTT de Pd*₄₀*Cu*₃₀*Ni*₁₀*P*₂₀ [45]

De façon approximative, R_c est donnée par la pente de la tangente qui passe par le point de fusion pour t = 0 [47] :

$$R_{c} \approx \frac{T_{l} - T_{n}}{t_{n}}$$
(I-16)

ou T_1 est la températures de fusion et T_n et t_n les coordonnées du "nez" de la courbe TTT. Le nez de la courbe de la figure I.7 est à (50 secondes, 680K) et le taux de refroidissant critique de cet alliage est donc de l'ordre de 1.5 K.s⁻¹.

Le sens physique de R_c est la vitesse critique minimale à laquelle il faut refroidir le liquide fondu pour éviter la cristallisation. Pour les métaux purs, cette vitesse critique atteint 10^{10} K.s⁻¹ [48] ce qui est presque quatre ordres de grandeur plus élevée que les vitesses de refroidissement accessibles par trempe du liquide.

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

I.3.2 Caractéristiques de l'état vitreux

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

Considérons le volume spécifique d'un alliage surfondu à l'état liquide. Son état est donné par le point "a" sur le diagramme V(T) de la figure I.8. Au cour du refroidissement, le volume diminue progressivement le long du segment "a-b-c" suivant le coefficient de dilatation/contraction thermique de l'état liquide où le point "b" correspond à T_1 , température du liquidus.



Figure I.8: Diagramme Volume spécifique-Température de solidification du métal liquide

À cette température, une quantité de cristaux sont thermodynamiquement en équilibre avec le liquide. Pour une vitesse de refroidissement élevée et une bonne aptitude à l'amorphisation, la cristallisation par la germination homogène se produit si (i) il y a un grand nombre de germes présents dans la masse, combiné avec (ii) une vitesse de croissance cristalline suffisamment grande. Un rétrécissement du volume accompagne généralement la transformation du premier ordre qui est la cristallisation, et les cristaux formés continuent ensuite de refroidir le long de la ligne de contraction du cristal jusqu'au point "e". Si la cristallisation n'a pas eu lieu en dessous de T_1 , principalement à cause d'une vitesse de refroidissement élevée, le liquide se trouve dans l'état hors équilibre dit "sous-refroidi" le long du segment "b-c-f" qui est l'extrapolation de la ligne "a-b-c" et aucune discontinuité dans le diagramme V-T n'est observée. Avec le refroidissement, les atomes deviennent de moins en moins mobiles et la viscosité du système rapidement. À une température suffisamment basse, les amas d'atomes augmente ne peuvent plus se réarranger assez rapidement pour atteindre le volume spécifique $V_{l}(T)$ fixé par le coefficient de dilatation/contraction thermique du liquide surfondu. Alors la ligne V(T) fait un départ lisse de "b-c-f" et suit une ligne quasi droite (approximativement parallèle à la droite "d-e") jusqu'au "g" point pour un refroidissement rapide, ou jusqu'à "h" pour un refroidissement relativement lent. La matière dans la partie quasi droite de la ligne $V_v(T)$ correspond à l'état vitreux.

La région entre le début de déviation de la courbe du volume spécifique $V_1(T)$ du liquide sous-refroidi et l'achèvement à l'état solide vitreux $V_v(T)$ est celle de la « région de transition vitreuse ». On doit souligner que dans la mesure où la transition vitreuse n'est pas du premier ordre, V(T) ne montre pas de discontinuité au cours du refroidissement et la température fictive en dessous de laquelle la structure du liquide sous-refroidi est gelée en verre est obtenue par l'intersection de l'extrapolation des courbes $V_1(T)$ et $V_v(T)$. Le début de la région vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement. Un refroidissement relativement lent permet à la structure de s'arranger pour que le volume spécifique suive "b -c-f" un peu plus loin, d'où le fait que le verre au point "h" aurait un volume inférieur (une densité atomique plus élevée) et une température fictive inférieure à celle d'un verre refroidi rapidement au point "g".

I.3.3 Propriétés thermiques et thermodynamiques de l'état vitreux

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le verre n'est qu'un liquide qui a perdu les degrés de translation de ses constituants et que la transformation du liquide en verre métallique passe par deux températures caractéristiques, la température de fusion T_1 et la température fictive T_f . En revanche, lorsque l'on chauffe un verre métallique à partir de la température ambiante jusqu'à la fusion, un autre comportement est observé.

Avec la dilatation thermique pendant le chauffage, le volume spécifique du système
évolue suivant la ligne $V_v(T)$ du solide vitreux (figure I.8).en fonction de la vitesse de chauffage, cette dilatation du volume permet un réarrangement géométrique et topologique (appelé la « relaxation structurale ») vers un état solide plus stable et qui se manifeste par l'abaissement du volume spécifique pour rejoindre la ligne $V_l(T)$ du du liquide sous-refroidi à une certaine « température de transition vitreuse » T_g .



Figure I.9 : Diagramme DSC d'un verre métallique

Aux T > Tg, les atomes retrouvent leur liberté de translation et le matériau devient visqueux. Avec le démarrage de la cristallisation à T_x , le volume spécifique recommence à baisser vers celui de l'état cristallin ainsi que la mobilité atomique, jusqu'à l'élimination totale de la phase amorphe remplacée par un ou plusieurs réseaux ordonnés. À partir de cette étape, le volume suit de segment "e-d" jusqu'à la fusion (figure I.8, Page 18).

Pratiquement, la technique de l'analyse thermique différentielle est utilisée pour examiner les transformations au cours du chauffage. Un phénomène endothermique correspondant à la transition vitreuse se produit à Tg. Ce phénomène correspond à une augmentation de la chaleur spécifique $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pv}$ où C_{pl} et C_{pv} sont les chaleurs spécifiques du liquide et du verre respectivement, et la forme exacte de la transition dépend de la vitesse de chauffage [49]. À plus haute température (T_x) intervient un phénomène exothermique qui correspond à la cristallisation (figure I.9). L'intervalle en température entre la transition vitreuse à T_g et la cristallisation à T_x est appelé la « région du liquide surfondu » ΔT_x .

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

Lorsque que les cinétiques le permettent, une transition du premier ordre s'effectue à température constante. La cristallisation, comme la fusion, est une transition de phase du premier ordre, traduite discontinuité des grandeurs par une thermodynamiques telles que le volume V, l'entropie S et l'enthalpie H. Par contre. le changement de ces variables est continu à la température de transition vitreuse vitreuse (changement des pentes à T_g), et ce sont les dérivées des grandeurs thermodynamiques qui subissent une discontinuité à T_g (figure I.10) [35] telles que $\alpha_{th} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}$, la chaleur spécifique $C_{p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p}$ la dilatation thermique et la compressibilité $B = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T}$.

La métastabilité est un état rendu stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. L'état vitreux est un exemple de la métastabilité puisqu'à la température ambiante, la transformation vers l'état stable (cristallisation) est pratiquement non observable.

À plus haute températures, la vitesse de transformation de phase est augmentée et le verre se transforme en cristal.



Figure I.10 : Schéma descriptif de la variation de la chaleur spécifique et l'entropie d'un alliage en fonction de la température [50].

I.4 Aspect cinétique de la vitrification

Expérimentalement, le paramètre clef de la formation du verre métallique est la viscosité η ou son inverse, la mobilité atomique. Comme le montre le schéma de la figure I.10, à l'état liquide, la viscosité d'un métal a des valeurs inférieures à l'unité. Lorsque l'alliage fondu est trempé pour éviter la cristallisation, la viscosité augmente rapidement en dessous de T₁. À des températures près de T_g, la configuration atomique devient gelée(accompagnée de la baisse d'entropie configurationnelle) à cause de la haute viscosité qui empêche le réarrangement structural. Cette transition vitreuse d'origine cinétique se manifeste par un changement discontinu des pentes de courbes de contraction thermique tels que montré dans la figure I.8(Page 18) et une discontinuité de la pente logarithmique de la viscosité $\eta(T)$ dans la figure I.8.

Les atomes n'ont alors plus le temps de se réarranger, il reste dans une structure atomique correspondant à celle du liquide figé par la trempe à Tg. Cet état vitreux non relaxé appelé « verre isoconfigurationnel » correspond à une densité atomique et un taux de défauts et de volume libre caractéristique de son état de liquide sous-refroidi.

La viscosité η et le coefficient de diffusion atomique D(T) sont liés par la relation de Stokes-Einstein $D = k_B T/(3\pi\eta l)$, où l est le diamètre atomique moyen et k_B la constante de Boltzmann. Davies [51] a donné une expression de la fréquence de germination du cristal Iv par unité de volume à l'état stationnaire (pour un temps transitoire de formation du germe négligeable).



Figure I.11 : La viscosité en fonction de la température réduite lors de la solidification

Dans cette expression la fréquence est le produit d'un terme thermodynamique qui dépend de la probabilité d'une fluctuation pour vaincre la barrière de germination pour atteindre la taille critique (voir Équation I-8, Page14) et d'un terme cinétique qui dépend de la diffusion atomique(et ainsi de la viscosité) :

$$I_{v} = \frac{A_{v}}{\eta(t)} \exp\left(-\frac{\Delta G^{*}}{k_{B}T}\right) = A'_{v}D(T)\exp\left(-\frac{\Delta G^{*}}{k_{B}T}\right) \qquad (I-17)$$

Le premier terme exponentiel décroît rapidement avec le sous-refroidissement dans la gamme $T_{r0} < T_r < 1$ pendant que le deuxième terme exponentiel croît dans la même gamme. Donc, le taux de germination maximal se produit au sous-refroidissement intermédiaire. D'après l'équation I-17, le taux de germination est plus faible pour les valeurs plus élevées de la température de VFT réduite. Turnbull [52], utilisant l'approximation $T_g = T_0$ et la température de transition vitreuse réduite $T_{rg} = T_{0r}$ trouve que la fréquence de la germination homogène devient faible pour $T_{rg} \ge \frac{2}{3}$. Les mesures de la viscosité sur les verres métalliques massifs [53] montrent que la température de VFT est substantiellement plus petite et elle atteint, par exemple pour le $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ (Vit1), seulement 60% de la température de transition vitreuse. Le paramètre de fragilité paramètre de fragilité est approximativement 20 et la viscosité à T₁ est de l'ordre de 1 Pa.s. Cette valeur est mille fois plus grande que celle des métaux liquides purs. L'application de la théorie de Turnbull aux plus grandes valeurs de δ ($\delta \approx 5$ [52]) montre que la formation du verre métallique peut être accomplie pour $T_{rg} \approx 0.6$. Un comportement type "liquide fort" dans un verre métallique réduit le taux de germination et de croissance des cristaux, et donc contribue grandement à l'aptitude à l'amorphisation.

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

I.4.1 Aptitude à l'amorphisation (Glass Forming Ability GFA)

Nous avons vu que, du point de vue technologique, il est impossible de vitrifier un métal pur. En effet, tous les verres métalliques connus sont constitués de deux ou trois éléments au minimum. Dans les années 1970-2000, deux indicateurs de la GFA étaient couramment utilisés [54, 55] :

$$\Delta T_x (= T_x - T_g)$$
 et $T_{rg} (= T_g/T_l)$

où T_g est la température de transition vitreuse, T_x celle de cristallisation et T_1 celle de fusion (liquidus). Cependant, avec le développement de nouvelles compositions de verres métalliques, les deux indicateurs montrent des corrélations peu satisfaisantes [56-58]. En observant une variation de volume quasi-nulle lors de la cristallisation des liquides amorphisables, Yavari a démontré l'importance de la grande compacité de l'alliage liquide pour les cinétiques de l'amorphisation : un petit changement de volume lors de la solidification est une propriété générale des alliages ayant une bonne GFA [46,56-58].

Par ailleurs, Desré [59] a évalué l'influence du nombre de constituants sur la cristallisation en calculant la probabilité d'existence de fluctuations de composition nécessaires pour la germination. La probabilité pour que ces fluctuations se produisent est réduite d'un facteur 10 avec l'ajout d'un nouveau constituant. De son côté, Inoue [60] a proposé trois critères pour la formation d'un verre métallique :

- 1. L'alliage polyconstitué doit être composé d'au moins trois éléments.
- 2. Les principaux éléments doivent avoir une différence de taille atomique au-delà de 12%.
- 3. Les principaux éléments doivent avoir une enthalpie de mélange négativent.

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

Thermodynamiquement, pour avoir une meilleure GFA, il faut que la transformation liquide-cristal possède une énergie libre motrice faiblement négative.

Le deuxième principe de la thermodynamique formule cette énergie par $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T.\Delta S(T)$, ce qui nécessite une enthalpie de fusion ΔH faible et une entropie de fusion ΔS élevé. La formule de l'entropie de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega_E$, où k_B est la constante de Boltzmann et Ω_E le nombre d'états microscopiques, prouve que la multiplication de constituants de l'alliage fait augmenter le terme entropique et, par conséquent baisse l'énergie libre de transformation en valeur absolue. Par ailleurs, la multiplication de constituants de tailles différentes augmente la compacité de la structure amorphe et diminue le terme enthalpique [56].

Topologiquement, avec un choix approprié des rapports de rayons atomiques des éléments, la densité de l'empilement atomique aléatoire serait augmentée dans le liquide. Par exemple dans les alliages amorphisables à base d'aluminium, Lisboa et al. [61] ont étendu le modèle d'instabilité topologique d'Egami et Waseda [62] en introduisant un paramètre appelé "lambda" calculé à partir des rayons atomiques des éléments de l'alliage. Pour un alliage dont la composition est $AlB_{cB}C_{cC}D_{cD}...Z_{cZ}$ le paramètre λ est défini par :

$$\lambda = \sum_{i=B}^{Z} c_i |(r_i/r_{Al})^3 - 1| \tag{I-18}$$

où c_i et r_i sont respectivement le pourcentage atomique et le rayon atomique des éléments B à Z. Selon le critère proposé la structure est amorphe pour $\lambda > 1$, et nanocristalline pour $\lambda \le 1$. Plus généralement, le modèle d'empilement efficace de clusters (efficient cluster packing) de Miracle [63] est basé sur le fait que les meilleurs systèmes pour former un verre ont habituellement une plus haute densité typiquement 98-99% de la densité de l'état cristallin de la même composition. À son tour, une chaleur de mélange négative produit un ordre chimique à courte distance [64]. La combinaison d'une grande différence de taille atomique et d'une chaleur de mélange négative favorise la formation d'amas (clusters) moins mobiles et donc augmente la viscosité, réduit la diffusivité et enfin facilite la vitrification.

I.5 Notion de volume libre et relaxation structurale

L'idée de volume libre revient depuis longtemps. Il y a presque un siècle depuis qu'il a été reconnu que la viscosité d'un liquide dépend de son volume spécifique. L'équation de Doolittle [65] était l'équation novatrice pour toutes les théories de volume libre :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{bv^*}{v_f}\right) \tag{I-19}$$

Où b est une constante de l'ordre d'unité, v* et v_f sont le volume occupé et le volume libre Par atome respectivement. Mais le succès de Cohen et Turnbull [66] à quantifier ce concept, a rendu cette idée largement applicable. Un liquide est une matière condensée et un atome est piégé dans la "cage" d'atomes avoisinants sauf s'il y a assez d'espace vide (plus grand que v*) à côté et que l'atome peut sauter dans cet espace. Alors, le coefficient d'autodiffusion dans le liquide est donné par une expression semblable à l'équation de Doolittle :

$$D = D(v^*) \int_{v^*}^{\infty} p(v) dv = D(v^*) \exp\left(-\frac{\delta v^*}{v_f}\right) \qquad (I-20)$$

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

Cette notion de volume libre permet de relire le scénario de la formation de l'état vitreux de la manière suivante : lorsque le liquide est refroidi, le volume de la matière diminue d'une manière analogue à celle présentée sur la figure I.8 (Page 18). La transition liquide-verre se produirait lorsque le volume libre diminue en dessous d'une valeur critique " V_f " de telle sorte que la mobilité atomique devienne insuffisante pour changer la configuration du liquide de façon continue dans l'échelle du temps expérimental.

Récemment, Yavari et al. [67] ont présenté une mesure quantitative de volume libre dans plusieurs alliages de verres métalliques par acquisition in-situ des spectres de diffraction de rayons-x en transmission. rayons-x en transmission. Le principe est d'utiliser la relation d'Ehrenfest [68, 69] obtenue de la formule de Debye pour l'intensité I(Q) et le carré du facteur de structure $F(Q)^2$. Les valeurs mesurées de volume libre d'excès sont de l'ordre de 0.2 à 0.3 %. Elles correspondent à la densification des rubans mesurée par un dilatomètre [70], et sont cohérentes avec l'interprétation de la transition vitreuse en terme de volume libre [49].

D'autre part, l'évolution structurale des amorphes au cours des traitements thermiques a fait l'objet de différentes études [71-73]. Cette évolution n'est pas parfaitement comprise. Elle est généralement associée à un réarrangement atomique, ou une diminution du volume libre piégé lors de la trempe et une modification des positions des atomes (ordre chimique et ordre topologique). Un certain nombre de propriétés des verres métalliques et la tendance générale de leurs changements sont dus à la relaxation structurale [74]. Le changement le plus fondamental est une légère densification de l'ordre de quelques dixièmes de pour cent [75] qui néanmoins produites importantes modifications des cinétiques de transport atomique par les paramètres tels que la viscosité et la diffusivité qui sont très touchées, et les changements atteignent plusieurs ordres de grandeur [76].

Les études calorimétriques permettent cependant d'acquérir une bonne connaissance Phénoménologique de cette évolution [77, 78]. La relaxation lors d'un recuit donne lieu à une densification et dégage une chaleur dite de relaxation "AHr" mesurable par calorimétrie différentielle à balayage. Ce phénomène exothermique est sans doute lié à la disparition de zones de contraintes internes d'un certain renforcement d'ordre chimique mais surtout d'une disparition du volume libre piégé lors d'une trempe. À l'échelle atomique, ces unités de volume libre constituent des zones de contraintes de type «tension", "dilatation" ou "cisaillement" local mais il y a aussi des zones où trop d'atomes ont été contraints dans des volumes plus faibles que le volume moyen par atome, ce qui crée des zones de contraintes de type "compression".

Au cours des recuits en dessous de la température de transition vitreuse on perd une partie de l'enthalpie et du volume libre (figure I.12) piégé lors de la formation du verre, et le verre se relaxe progressivement vers l'état d'équilibre métastable du liquide surfondu. Si nous poursuivons le traitement thermique plus longtemps ou à une température plus proche de la température de cristallisation T_x , la phase vitreuse disparaît au profit de cristaux.



Figure I .12 : Représentation schématique de la structure atomique d'un verre métallique formé de cinq atomes. (a) structure contenant du volume libre (en pointillé) générée par la trempe (pour rendre la figure plus lisible, le volume libre dessiné a été arbitrairement exagéré) ; (b) relaxation du volume libre par traitement thermique ; (c) cristallisation après traitement proche de la température de cristallisation (T_x) ou pour des temps plus longs.

De nouvelles études de la relaxation structurale ont été faites par mesures du volume libre d'excès au cours des d'excès au cours des cycles de chauffage au moyen de la diffraction de rayons-x en transmission au synchrotron de l'ESRF à Grenoble [79].

Du point de vue des applications, la relaxation structurale peut mener à la fragilité et ainsi être considérée comme un inconvénient. Par exemple, les bonnes propriétés magnétiques sont obtenues qu'après un recuit de relaxation ce qui rend la phase amorphe fragile et difficile à manipuler ultérieurement [80].

I.6 Modèles structuraux des matériaux amorphes

Le modèle de Bernal [81], bien que destiné initialement aux liquides, fut le premier à être proposé pour les verres métalliques. Dans ce modèle, la structure amorphe est construite à l'aide de sphères dures collées les unes contre les autres pour former l'assemblage le plus compact possible d'un réseau dense et aléatoire (Dense Random Packing DRP). Les quatre premières sphères constituent un tétraèdre et les autres vont s'ajouter pour donner une structure de plus en plus compliquée [82, 83]. Cela fait apparaître des cavités dans la structure amorphe, connues sous le nom de 'cavités canoniques' ou de 'Bernal' (voir figure I.13).



Figure I.13 : Les cinq cavités canoniques du modèle de sphères dures(Bernal) [84]

Un peu plus tard, avec le développement des moyens informatiques, plusieurs algorithmes ont été mis au point pour construire et simuler des amas de sphères dures de différentes formes et densités (DRPHS: Dense Random Packing of Hard Sheres) [85, 86, 87, 88].Les modèles dits de 'sphères dures' correspondent plus ou moins bien avec la fonction de distribution radiale obtenue par les expériences de diffusion. Un exemple est celui de l'alliage binaire amorphe Ni-P [89]. Néanmoins, les densités obtenues par le biais de ces modèles sont inférieures aux valeurs expérimentales d'autant plus qu'elles diminuent avec la taille de l'amas construit [85, 86]. Ces problèmes ont été résolus en intégrant des potentiels interatomiques plus ou moins 'moux' permettant aux sphères dures de s'interpénétrer; on parle de modèles de relaxation. Dans ce cas, l'ordre local est gouverné par une chimie locale un peu plus tard, avec le développement des moyens informatiques, plusieurs algorithmes ont été mis au point pour construire et simuler des amas de sphères dures de différentes formes et densités (DRPHS: Dense Random Packing of Hard Sheres) [85, 86, 87, 88].Les modèles dits de 'sphères dures' correspondent plus ou moins bien avec la fonction de distribution radiale

obtenue par les expériences de diffusion. Un exemple est celui de l'alliage binaire amorphe Ni-P [89]. Néanmoins, les densités obtenues par le biais de ces modèles sont inférieures aux valeurs expérimentales d'autant plus qu'elles diminuent avec la taille de l'amas construit [85, 86]. Ces problèmes ont été résolus en intégrant des potentiels ou moins 'moux' interatomiques plus permettant aux sphères dures de s'interpénétrer; on parle de modèles de relaxation. Dans ce cas, l'ordre local est gouverné par une chimie locale tenant compte de la nature des éléments d'alliage [90, 91, 92]. Sadoc [93] a utilisé un algorithme de potentiel attractif pour l'alliage Ni-P et obtenu des valeurs de densité plus réalistes.

Un autre type de modèles sont introduits pour décrire la structure des amorphe; ce sont les modèles dits 'microcristallins'. Ils décrivent les verres et les liquides comme un assemblage de petits cristaux désordonnait les uns par rapport aux autres. Ainsi, ils utilisent les propriétés physiques des composés amorphes et cristallins correspondants.

I.7 Propriétés mécaniques des BMG

Il est maintenant établi que les verres métalliques possèdent une combinaison unique de très haute résistance mécanique et de dureté élevée due à une forte élasticité de l'ordre de 2%. La disponibilité des données sur les propriétés mécaniques des verres métalliques a permis à Ashby et Greer [94] de les inclure dans la construction des cartes de sélections couvrant plus de 1500 types de matériaux, et de comparer quantitativement leurs propriétés basées sur différents indices de performance d'Ashby. Ils montrent que les verres métalliques occupent des positions bien distinctes comme on le voit sur la figure I.14. Nous pouvons retenir de cette carte que les verres métalliques sont les matériaux qui se rapprochent le plus de leurs limites de la résistance théorique (μ /30 où μ est le module de cisaillement [95]).

Ceci étant, la présence d'une large région de liquide surfondu dans laquelle la déformation se fait par écoulement visqueux Newtonien facilite la mise en forme des verres métalliques. Ceci constitue un avantage économique car il peut permettre d'éviter le coût associé à l'usinage à des températures bien inférieures à T_f . Cette plage de superplasticité a été également exploitée pour l'accomplissement de nombreuses applications telles que l'assemblage, la soudure (voir figure I.15).

L'absence de défauts (absence de joints de grains) et l'homogénéité chimique des verres métalliques lui confèrent une bonne résistance à la corrosion.



Figure I.14 : La limite élastique en fonction du module de Young pour différents types de matériaux [94]



Figure I.15 : Assemblage par procédé électromécanique de deux barres de verre métalliques [96].

I.8 Comportement mécaniques des verres métalliques

Les verres métalliques massifs présentent généralement deux modes de déformation associées à des propriétés mécaniques très différentes. Le passage de l'un à l'autre est très dépendant de la température mais il l'est aussi de la vitesse de déformation appliquée. Généralement, à température ambiante (à basse température, c'est-à-dire pour, T < 0,8Tg) les verres métalliques présentent des contraintes à rupture très élevées (jusqu'à plus de 2 GPa pour les verres base Zr) associées à des déformations élastiques particulièrement importantes (plus de 3 %). Macroscopiquement, ils montrent un comportement fragile (rupture sans déformation plastique préalable) mais on relève la présence de bandes de cisaillement, caractéristiques d'une activité plastique locale : ainsi, ce mode de déformation est appelé mode hétérogène.

À haute température (T > 0,8Tg) le matériau peut suivre un mode homogène de déformation, pour lequel les bandes de cisaillement disparaissent totalement, et tout le matériau participe à la déformation. Le verre peut subir dans ce mode-là des déformations allant jusqu'à plus de 10 000% en traction ([97]) (voir figure I.16).



Figure I.16 : Courbes contrainte-déformation a) effet de la vitesse de déformation, tiré de [98],b) effet de la température (on voit aussi l'apparition d'oscillations de la contrainte pour les plus hautes vitesses de déformation) [99].

I.8.1 Modèles de déformation

Initialement, Spaepen [100] s'est inspiré du modèle de la diffusion dans les liquides de Turnbull pour aborder la déformation dans les verres. Ce modèle (unanimement reconnu aujourd'hui comme peu pertinent) est fondé sur l'idée qu'un atome peut se déplacer sous l'effet d'une contrainte, de sa position atomique vers une zone de volume libre car, d'une part les liaisons atomiques métalliques peuvent être facilement coupées puis reformées et, d'autre part, l'atome est peu sensible à son environnement chimique, ce qui n'est pas le cas pour les composés ionocovalents. Ce processus de déformation est schématisé sur la figure I.17.a.



Figure I.17: Représentation (multiélémentaire) schématique de la base du modèle atomique de déformation de Spaepen (a). Illustration du mécanisme élémentaire de la diffusion et de l'écoulement plastique proposé par Spaepen (b) [101].

Ce modèle se base en grande partie sur les modèles de diffusion atomique de fluage/diffusion des matériaux cristallins. La déformation se décrit alors comme résultant de sauts atomiques dans des trous proches de la taille des atomes (figure I.17.b). L'expression de la vitesse de cisaillement viscoplastique selon ce modèle est donnée par :

$$\dot{\gamma} = 2\nu C_f \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\tau \Omega}{2k_B T}\right), \tag{I-21}$$

avec v la fréquence de Debye (10^{13} Hz), C_f la concentration en défauts d'écoulement, ΔG^m la barrière énergétique que doit franchir un atome (J.mol⁻¹), Ω un volume d'activation (m³), τ la contrainte de cisaillement et k_B la constante de Boltzmann.

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

Utilisant la même description structurale mais s'inspirant du mode de déformation dans les polymères, Argon [102] a proposé un modèle dans lequel un processus élémentaire, la déformation en cisaillement, est produit par le réarrangement d'un ensemble d'atomes. Ce « paquet », ou cluster élémentaire d'atomes appelé communément STZ pour shear transformation zone, subit, sous l'effet du cisaillement, une distorsion inélastique d'une configuration de faible énergie vers une configuration identique, passant par une configuration activée de volume et d'énergie plus élevés. La STZ n'est pas un défaut structural de la matière (comme l'est la dislocation dans les cristaux), mais apparaîtra temporairement à l'état activé sous l'effet de la contrainte.

Il est difficile de démontrer expérimentalement qu'une relaxation partielle du volume libre se produit lors du processus de transformation. Sur la figure I.18, nous avons schématisé le processus de déformation inélastique de la STZ avec, sur le dessin du milieu, le passage par l'état thermiquement activé. Les dessins de gauche et de droite représentent des états identiques (à la relaxation de volume libre éventuelle).



Figure I.18 : Modèle de la zone de transformation en cisaillement (STZ) proposé initialement par Argon [102]. Dans son modèle original, les sphères représentant les atomes sont identiques

I.8.2 Élasticité

Avant de détailler les modes de déformation homogène et hétérogène, il est intéressant d'examiner la déformation élastique (avant la déformation hétérogène < Tg) pour laquelle les verres font l'objet d'une attention particulière. L'absence de défaut du type dislocation résulte en une plasticité localisée, initiée par les STZ, à des niveaux de contrainte assez proches de la contrainte théorique de rupture. Le tableau I.1 donne les ordres de grandeur de contraintes à rupture pour différents alliages, allant de 650 MPa à 4,2 GPa. Comme les modules d'Young, E, sont ceux d'alliages métalliques donc relativement faibles allant de 30 à 195 GPa, il en résulte un domaine de déformation élastique très étendu. Pour l'ensemble des verres métalliques, Johnson rapporte que la déformation élastique est de l'ordre de 2 % [103]. Ces alliages peuvent ainsi stocker une très grande quantité d'énergie élastique.

Alliage de base	Module d'Young E (GPa)	Contrainte à rupture σ_y (GPa)	Température de transition vitreuse Tg(K)	Déformation élastique Maximale σ _y /E
Ce	30,3	0,65	359	0,0125
La	41,9	0,85	430	0,0203
Mg	49.1	0,98	426	0,02
Au	89,7-93	1,7-1,75	452-604	0,0167-0,019
Pd	89,7-93	1,7-1,75	452-604	0,0167-0,019
Pt	96	1,4	490	0,0150
Zr	84,7-101,7	1,58-2,2	613-733	0,0187-0,0216
Cu	83,5-113	1,4-2,2	696-787	0,0168-0,0217
Ni	109-183,7	3,37-3,85	791-885	0,0203-0,0219
Fe	195	4,2	860	0,0215

Tableau I-1 : Principales propriétés mécaniques et température de transition vitreusepour des gammes d'alliages amorphes dont l'élément principal (base) est indiqué ([103])

Dans le tableau I-1, les alliages sont classés par modules d'Young croissant montrant une tendance à l'accroissement de la contrainte à rupture, mais pas de réelle tendance sur l'évolution de la déformation élastique maximale. La température de transition vitreuse (T_g) caractérisant les alliages est également rapportée, montrant le lien avec le module élastique et donc l'énergie de la liaison atomique.

Il existe des alliages pour lesquels le coefficient de Poisson (v) est très faible par exemple, $\nu = 0,28$ pour Fe₆₁Mn₁₀Cr₄Mo₆Er₁C₁₅B₆, et d'autres très élevé, par exemple, $\nu = 0,434$ pour Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni₅P_{22,8}.



Figure I.19 : Maximum de densification sous l'effet d'une forte pression hydrostatique en fonction du coefficient de Poisson Cg est défini par le rapport entre le minimum du volume théorique occupé par les atomes et le volume effectif correspondant du verre [104]

En règle générale, le coefficient de Poisson est pour la plupart des verres métalliques de l'ordre de 0,35-0,4 et donc plus élevé que pour les alliages cristallins. Rouxel et al. [104] ont montré une corrélation entre la densification (abaissement de masse volumique relative) sous l'effet d'une forte pression hydrostatique et le coefficient de Poisson (figure I.19) pour différents verres, des oxydes aux métalliques. Ces auteurs relient cette constatation à la structure du verre en question. Comme on peut le voir sur la figure I.19, SiO₂ est formé de l'assemblage non périodique de polyèdres de Si et de O rigides. Les

atomes sont liés par des liaisons ionocovalentes fortes et orientées, laissant des espaces entre atomes.

Sous l'effet d'une forte pression (supérieure à 25 GPa), les atomes peuvent se rapprocher en comblant l'espace entre eux et le verre se densifie. Sous l'effet d'une contrainte axiale, les atomes se rapprochent, produisant peu de déformation élastique latérale d'où un faible coefficient de Poisson. À l'opposé, le verre métallique est formé de clusters denses dont la structure est proche de celle du liquide surfondu. Le faible espace entre atomes lui confère une très faible compressibilité et la déformation axiale sera fortement transmise latéralement. Le verre métallique est peu compressible, possédant une structure proche du liquide qui est dense, quasi incompressible et dont le coefficient de Poisson est de l'ordre de 0,5.

I.8.3 Déformation hétérogène

La courbe contrainte-déformation à température ambiante d'un verre métallique présente généralement les caractéristiques suivantes (figure I.20.a) :

- Une contrainte à rupture très élevée (de 800 MPa à 4000 MPa en fonction des compositions), associée à une valeur de module d'Young d'environ 20% inférieure à son équivalent cristallin (figure I.20.b). Il en résulte un large domaine de déformation élastique (environ 2%) et donc une grande capacité de stockage d'énergie élastique dans le matériau, comme le soulignent les aires sous les courbes de contrainte-déformation tracées sur la figure I.20.a.
- Au-delà de la limite d'élasticité, on observe généralement peu ou pas de déformation plastique sur les courbes contrainte-déformation. La déformation plastique se localise dans des bandes de cisaillement et la propagation d'une de ces bandes à travers tout le matériau conduit alors à la rupture totale du matériau. L'observation du faciès de rupture montre néanmoins une certaine plasticité localisée, avec la présence de "veines" et de "gouttelettes", signes que le matériau a pu localement "fondre" pendant la déformation plastique (figure I.20) [105,106].



Figure I.20 : Schéma donnant l'allure générale d'une courbe contrainte-déformation d'un verre métallique massif, comparée à celle d'un matériau cristallin ayant un comportement plastique parfait (a). Relation entre le module d'Young et la limite à rupture en traction pour différents verres métalliques et alliages cristallins traditionnels(b) [107].

I.8.3.1 Analyse de la rupture :

La déformation hétérogène des verres métalliques se caractérise par une rupture suivant un plan incliné à environ 45° par rapport à l'axe de sollicitation et par un faciès de rupture présentant généralement des veines signent d'un adoucissement dans le matériau.

L'origine de cet adoucissement, menant à la localisation de la déformation dans des bandes de dimensions très fines (jusqu'à 10 nm), a longtemps été un sujet de controverses. La question qui se pose étant de savoir si la localisation est d'origine thermique ou due à un changement structural d'ordre local. Les travaux de Lewandowski et Greer ont permis d'estimer l'élévation de température dans les bandes de cisaillement à plusieurs milliers de degrés en quelques nanosecondes lors de leur propagation [108]. Cette élévation très importante de la température n'est pas surprenante si on considère que l'énergie emmagasinée par le verre métallique lors de la déformation (figure I.21 .a) est restituée sous forme de chaleur dans ces bandes de cisaillement très fines. Les auteurs suggèrent donc que la localisation est d'origine structurale, puisque l'élévation de température a lieu

après la localisation, des mesures de dynamique moléculaire ont permis par la suite de le confirmer [109].



Figure I. 21 : Image MEB du faciès de rupture en compression du Vitreloy 1 montrant la présence de "veines" (a) et image MEB-FEG (FEG : Field Emission Gun) montrant la présence de "gouttelettes" solidifiées de Vitreloy 1 (b) [106].

On note généralement une influence du type de sollicitation (traction ou compression) sur la rupture des verres métalliques. Des différences sont observées sur les faciès de rupture ; les contraintes à rupture diffèrent et l'angle de rupture, entre la direction de sollicitation et le plan de la surface de rupture, est inférieur à 45°en compression et supérieure à 45°en traction [110]. Cette déviation par rapport à l'angle de cisaillement pur semble révéler une sensibilité à la pression de la rupture des verres métalliques.

I.8.3.2 Critères de fragilité :

Il existe des verres métalliques qui ne suivent pas ce mode de rupture par propagation de bandes de cisaillement, comme les bases Fer [111] ou les bases magnésium [112], et pour lesquels la rupture se fait par fragmentation. L'observation des faciès de rupture des morceaux fragmentés ne montre plus de "veines" mais un faciès de type"rivière", similaire à la rupture par clivage obtenu dans le cas de matériaux cristallins. Lewandowski et al. ont proposé un critère de fragilité reliant deux paramètres intrinsèques au matériau, le module de cisaillement (μ) et le module d'élasticité (B), permettant de prédire le comportement fragile des verres métalliques. D'après ce critère, un verre métallique ayant un rapport μ /B élevé aura une rupture par fragmentation [113,114]. La

transition entre la ténacité (faciès de rupture de type "veine") et la fragilité (faciès de rupture de type "rivière") d'un verre métallique peut également être suivie avec le coefficient de Poisson ($v = (3 - 2\mu/B)/(2\mu/B + 6)$). Lewandowski et al. ont observé pour un ensemble de verres métalliques que cette transition se faisait pour une valeur de v aux alentours de 0,32 (figure I.22) [113].

I.8.3.3 Améliorations de la ductilité des verres métalliques :

La rupture des verres métalliques est due à l'initiation et à la propagation rapide de bandes de cisaillement. La déformation plastique se localise ensuite dans une bande de cisaillement principal qui se propage à travers tout le matériau et conduit à sa rupture. Un des moyens d'améliorer la ductilité consiste à agir sur la propagation de ces bandes en les ralentissant et en évitant ainsi la rupture brutale. On peut, par exemple, mettre des obstacles en introduisant des particules cristallines dans la matrice amorphe [115, 116,117]. Fan et al. ont montré que la cristallisation de nanocristaux in situ dans un verre métallique $Zr_{53}Ti_5Ni_{10}Cu_{20}Al_{12}$ par traitement thermique pouvait accroître sa ductilité, du moins jusqu'à un certain volume de particules.



Figure I. 22 : Corrélation entre l'énergie de rupture et le coefficient de Poisson pour différents verres métalliques. Ce tracé met en évidence la transition entre un verre métallique tenace et fragile [113].

Ces nanocristaux permettent une multiplication des bandes de cisaillement retardant la rupture et augmentant ainsi la déformation plastique macroscopique [115]. Hufnagel et al. Ont introduit quant à eux différents pourcentages de particules de tantale dans un verre métallique $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{90-x}Ta_xAl_{10}$ durant la phase d'élaboration [116].



Figure I.23: Bandes de cisaillement rencontrant des particules de tantale dans un verre $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{86}Ta_4Al_{10}$. Les flèches indiquent la déviation de ces bandes après interaction avec les particules de tantale [116].

Ils ont montré que ces particules cristallines permettaient de dévier les bandes de cisaillement et de créer des embranchements de ces bandes (figure I.23).

Il est également possible d'agir sur la composition du verre métallique afin d'obtenir des nuances qui présentent une certaine ductilité après élaboration. Schroers et al. ont élaboré un verre métallique base-Pt présentant 20% de déformation plastique résultant de la formation de multiples bandes de cisaillement lors de la déformation. Ils relient ce comportement au fait que leur verre métallique possède un coefficient de Poisson élevé (environ 0,42) qui permettrait de limiter la localisation de la déformation [118]. Plus récemment, Liu et al. et Zhang et al. ont élaboré de nouvelles compositions de verres métalliques base-Zirconium qui semblent présenter une ductilité importante à température ambiante [119, 120]. Liu et al. ont obtenu jusqu'à 160% de déformation plastique dans le cas d'un verre ZrCuNiAl [119]. Zhang et al. ont quant à eux montré que l'augmentation du pourcentage de zirconium du verre métallique entrainaît une baisse de la dureté et induisait ainsi un changement de comportement de la propagation de la bande principale de cisaillement (celle entraînant la rupture du matériau). Dans leur cas, l'amélioration de la ductilité se fait donc en favorisant la localisation de la déformation dans une bande de cisaillement mais la propagation lente de cette bande permet alors de retarder la rupture [120].

I.8.4 Déformation homogène

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

I.8.4.1 Modèles rhéologiques

Pour le domaine homogène, le modèle actuellement le plus utilisé dans la littérature est le modèle dit des volumes libres, qui est constitué en première approximation du produit de trois termes : une concentration en défauts (ou zones de cisaillement), un terme d'activation thermique et un terme en sinus hyperbolique de la contrainte, qui provient du biais introduit dans l'énergie d'activation par le travail de la contrainte.

Historiquement, cette forme de relation entre contrainte et vitesse de déformation a été proposée par Spaepen en 1977 [121] sur la base de la théorie des volumes libres de Cohen, Turnbull et Grest [122,123]. Toutefois, l'interprétation physique que Spaepen proposait de ce formalisme est à présent largement battue en brèche et la proposition faite par Argon en 1979 [124], qui débouche sur une loi de la même forme, est à présent l'approche la plus souvent considérée comme crédible. Concrètement, on pourra écrire la relation contrainte/vitesse de déformation en cisaillement comme suit :

$$\dot{\varepsilon} = c_f v \exp\left(-\frac{\Delta F_0}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau V}{kT}\right)$$
(I-21)

avec c_f concentration en défauts d'écoulement,

v fréquence de Debye,

 ΔF_0 énergie d'activation de la STZ,

 τV travail de la contrainte, avec $V = \gamma \Omega$.

Sur cette base, on peut alors déduire une évolution de la viscosité η ($\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$), qui s'écrira donc :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_0} \sinh\left(\frac{\tau V}{kT}\right) \tag{I-22}$$

I.8.4.2 Viscosités

Lorsque la température dépasse environ $0,7 \times Tg$, les verres métalliques présentent un régime de déformation homogène. Dans ce mode, ils peuvent subir des déformations extrêmement importantes (expérimentalement, on a pu atteindre plus de 20 000 % de déformation en traction et, en compression, la seule limite atteinte pour le moment est la force à appliquer qui devient rédhibitoire lorsque la section de l'éprouvette devient trop grande -on dépasse alors sans aucun problème 100 % de déformation).

Dans ce mode de déformation, le paramètre pertinent pour caractériser la rhéologie des verres métalliques est la viscosité. On observe tout d'abord que la viscosité diminue progressivement lorsque la température augmente. Il est traditionnel pour les verres en général, de décrire cette variation de la viscosité suivant la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (loi VFT) qui s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right) \tag{I-23}$$

où D* est le paramètre de fragilité.

On qualifie de « forts » les verres qui présentent un D* élevé et dont la viscosité varie faiblement avec la température (typiquement, pour la silice, $D^* = 150$), ce qui permet des mises en forme aisées par les verriers.

I.8.4.2.1 Relation entre la viscosité et la vitesse de déformation :

En régime permanent, la viscosité des verres métalliques peut être évaluée à température constante en fonction de la vitesse de déformation, comme le montrent les mesures de la figure I.24 réalisées sur le Vitreloy $1(Zr_{41, 2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5})$. Deux types de régimes de déformation homogène sont communément observés :

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

- Un régime non-Newtonien, pour des vitesses de déformation élevées et/ou des températures faibles, pour lequel la viscosité diminue quand la vitesse de déformation augmente.



Figure I.24: Viscosités en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures autour de la transition vitreuse du Vitreloy $I(Zr_{41, 2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5})$. À titre indicatif est donnée la courbe correspondant à une contrainte de 1800 MPa (limite à rupture du Vitreloy 1, supposée indépendante de la vitesse de déformation) [106].

La transition entre ces deux régimes a été observée pour de nombreux verres métalliques [125; 126].Ces courbes de viscosités suggèrent que l'évolution de la viscosité avec la vitesse de déformation a la même allure pour toutes les températures. Il est en effet possible de regrouper toutes ces mesures de viscosités pour former une « courbe maîtresse». Une des approches pour obtenir cette courbe maîtresse, décrite entre autres par Kato et al. et Kawamura et al. consiste à tracer la viscosité normée par la viscosité Newtonienne en fonction du produit de la vitesse de déformation et de la viscosité Newtonienne [125; 126]:

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\alpha}{\dot{\varepsilon}\eta_N}\right)^\beta\right) \tag{I-24}$$

En ajustant la valeur des paramètres α et β , on peut ainsi faire passer toutes les valeurs de viscosités par une même courbe (figure I.25). La transition entre ces deux régimes se fait pour une valeur de $\eta_N \dot{\epsilon}$ constante, suggérant que quelle que soit la température le passage

d'un écoulement Newtonien vers un écoulement non-Newtonien (et vice versa) se fera pour une même valeur de contrainte d'écoulement.



Figure I.25: Courbe maîtresse du Vitreloy 1 obtenue d'après l'approche de Kato et al. [106]

I.8.4.2.2 Relation entre la viscosité et la température :

En augmentant la température, la viscosité tend à diminuer (figure I.26). L'évolution de la viscosité avec la température est en général bien décrite par une loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (équation I.25) :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right),\tag{I-25}$$

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

Un verre « fort » possède un indice de fragilité faible et sa viscosité varie peu avec la température. C'est le cas de la silice pur qui possède un paramètre de fragilité D* proche de 150. Cette propriété est notamment utilisée par les verriers pour la mise en forme des verres d'oxydes. Les verres métalliques ont le plus souvent un D* intermédiaire entre un

verre « fort » et un verre « fragile » (environ 23 pour le Vitreloy 4), ce qui permet d'envisager leur mise en forme de façon similaire aux verres d'oxydes.



Figure I.26: Variation de la viscosité en fonction du rapport Tg/T pour différents types de verres minéraux ou organiques. Les courbes des verres métalliques du Vitreloy 1 et du Vitreloy 4 représentées ici, se situent entre celle d'un verre fort, tel que SiO2, et un verre fragile, tel que l'o-terphenyl [53].

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

$$\eta_N = \eta_0 \exp(\frac{\Delta H}{RT}),\tag{I-26}$$

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

Les valeurs d'énergies d'activation trouvées sont par exemple de l'ordre de 400-500 kJ.mol⁻¹ dans le cas de verres métalliques base-Zirconium [127; 128].

I.8.5 Régime Transition homogène/hétérogène

Le mode hétérogène, comme cela a déjà été évoqué, se caractérise par une déformation plastique macroscopique faible, voire, le plus souvent, nulle. La transition entre le mode homogène pour lequel il est possible d'atteindre des déformations plastiques extrêmement grandes et le mode hétérogène est principalement contrôlée par la vitesse de déformation et la température d'essai. Comme on peut le voir sur les courbes présentées sur la figure I.16, la transition du mode homogène vers le mode hétérogène se fait à des vitesses de déformation critique d'autant plus élevées que la température est haute. Cette transition apparaît ainsi comme un phénomène thermiquement activé, autour de 0,7 Tg.

I.9 Propriétés des matériaux amorphes

I.9.1 Propriétés de transport

I.9.1.1 Diffusion atomique

Les mécanismes de diffusion atomique ne sont pas complètement compris en raison de l'absence d'une véritable description de la structure atomique des alliages amorphes. Il est donné pour la diffusion de Be dans une amorphe base Zr, type Vitreloy, hypertrempé contenant donc du volume libre. En dessous de Tg (~ 620 K) le facteur pré-exponentiel (fréquence de saut), ainsi que l'énergie d'activation, sont faibles rendant compte d'un désordre important comme dans le cas des joints de grains dans les polycristaux. Au-dessus de Tg, le volume libre relaxe, la structure tend vers un état plus ordonné plus « proche » du cristal et le facteur pré-exponentiel, ainsi que l'énergie d'activation, augmentent.

I.9.1.2 Propriétés thermiques

La capacité thermique massique Cp, la diffusivité thermique α , et la conductivité thermique k, caractérisent, respectivement, la capacité à stocker, à dissiper, et à transférer la chaleur. Ces propriétés sont particulièrement importantes pour les amorphes, intervenant dans la capacité à l'amorphisation et donc, à l'élaboration. Ces grandeurs sont reliées par :

avec ρ masse volumique. $\kappa = \rho C_{\rm p} \alpha$ (I-27)

Dans le but de mieux comprendre l'intérêt potentiel des verres métalliques, un diagramme conductivité thermique (κ) – résistivité électrique (ρ) a été tracé figure I.27.



Figure I.27: Diagramme illustrant la résistivité électrique et la conductivité thermique des métaux et alliages cristallisés, des verres oxydes, des thermoélectriques de référence et de quelques alliages amorphes.

Le désordre atomique dans les amorphes produit de la diffusion des électrons et des phonons et, donc, des diffusivité et conductivité thermiques environ deux fois plus faibles compare 'es aux alliages cristallins. La variation de ces grandeurs avec la température est similaire aux alliages cristallins [129].

Pour $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23} \alpha = 2x10^{-6}m^2s^{-1}a 300 \text{ K}$ et $\alpha = 3,5 \times 10^{-6}m^2s^{-1} a 650 \text{ K}$ dans le domaine surfondu. k =5Wm⁻¹K⁻¹ à 300 K et k =15Wm⁻¹K⁻¹ à 650 K dans le domaine surfondu, valeur correspondant à une structure cristalline.

Le Cp = 0,4 J.g⁻¹K⁻¹ à 300 K à Cp = 0,75 J.g⁻¹K⁻¹ à 650 K.

I.9.1.3 Propriétés acoustiques

Les verres métalliques se caractérisent par des pertes acoustiques importantes même à température ambiante. Une atténuation des ondes longitudinales est rapportée de l'ordre de 0,06 dB.ms⁻¹ à 100 Mhz [130]. Les fréquences de phonons en modes longitudinal et transversal sont assez bien décrites par des modèles simples [131].

I.9.1.4 Propriétés électriques

La résistivité des matériaux amorphes est plus élevée que celle des matériaux cristallins et plus proches de celle des métaux liquide. À la température ambiante, les valeurs sont généralement de l'ordre de 100-300 $\mu\Omega$.cm [132] (10 $\mu\Omega$.cm pour le fer pur).La résistivité à basse température est également importante.

Le coefficient de température est faible, souvent inférieur à 10^{-4} K⁻¹. Cela est attribué à la diffusion des électrons de conduction par les atomes dans la structure désordonnée.

Certaines compositions présentent un coefficient de température négatif [133].l'exploitation résistivité importante des verres métalliques permet la son par effet Joule (figure I.15) sans cristallisation [134]. Ce procédé assemblage est prometteur au niveau industriel en permettant la réalisation de formes complexes.

Dans le cas des échantillons amorphes, la résistivité mesurée est celle du ruban. Cette dernière a été comparée aux résultats obtenus sur un échantillon massif. Un échantillon de Vitreloy $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ commercial a donc été utilisé, et sa résistivité a été mesurée sur un échantillon massif et sur un ruban de même composition. Les résultats sont présentés figure I.28 avec les incertitudes sur la mesure. Les valeurs obtenues pour l'échantillon massif sont cohérentes avec la littérature tandis que les valeurs obtenues sur le ruban sont légèrement plus importantes mais restent du même ordre de grandeur.



Figure 1.28: Courbes de mesures de résistivité électrique du Vitreloy $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ obtenues sur un ruban amorphe de 20 μ m d'épaisseur et de 2 mm de large

I.9.2 Propriétés magnétiques

Les amorphes magnétiques sont ceux qui ont trouvé le plus grand nombre d'applications à ce jour, pour les aimants (magnétiques durs) et, surtout, dans les domaines de l'électronique et de l'électrotechnique (magnétiques doux). Généralement, les verres métalliques contenant entre 70 et 90 % de métaux de transition (Fe, Co, et Ni) sont ferromagnétiques doux avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante.

En l'absence de réseau cristallin, on peut supposer qu'il n'y a pas d'anisotropie magnétique dans ces alliages amorphes. Cependant, en raison des conditions de préparation, les rubans de ces alliages ont toujours une anisotropie plus ou moins locale. Cette anisotropie peut être réduite par simple traitement thermique, ou orientée par traitement thermique sous champ ou sous contrainte [135, 136]. En l'absence de joints de grains et de précipités et avec une anisotropie magnétique très réduite (des perméabilités élevées), ces matériaux soumis à des champs magnétiques alternatifs

produisent des pertes faibles et sont utilisées comme circuits magnétiques dans de nombreuses applications [137]. Ce ferromagnétisme doux fait que ces verres métalliques sont également très utilisés comme capteurs ultrasensibles.

I.9.3 Propriétés chimiques (Résistance à la corrosion)

La particularité de l'homogénéité chimique et de l'absence des joints de grains dans les alliages métalliques amorphes dote ces alliages d'une résistance élevée à la corrosion. Cette qualité rajoutée à une haute dureté constitue une combinaison de propriétés très intéressantes dans un métal avec des applications potentielles potentielles des verres métalliques dans le domaine biomédical [138,139]. Cependant, cette résistance e st très influencée par la composition chimique de l'alliage [140, 141].

Les études, conduites par les techniques potentiostatiques et poténtiocinétiques, montrent que la résistance à la corrosion de ces alliages est très liée à leur composition chimique. Les alliages Ni-P amorphes résistent beaucoup mieux à la corrosion que les alliages Fe-P ou que les alliages Zr-Cu ou Ti-Cu [142], [143].

I.10 Les alliages à base de Zirconium

Le zirconium est un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40. La masse volumique du zirconium 6.49 g.cm⁻³ est en effet moins faible au celle de cuivre 8.69 g.cm⁻³ et celle du Palladium 12 g.cm⁻³. Cette comparaison, les rend potentiellement intéressants pour toutes les applications. Les alliages de zirconium présentent en plus des propriétés intéressantes, telles que des propriétés mécaniques. À température ambiante l'alliage à base zirconium possède des contraintes spécifiques élevées jusqu'à plus de 2 GPa (propriétés ramenées à la masse volumique). À des déformations élastiques particulièrement importantes (plus de 3 %). Macroscopiquement, ils montrent un comportement fragile (rupture sans déformation plastique préalable) mais on relève la présence de bandes de cisaillement, d'une activité plastique locale : ainsi, ce mode de déformation est appelé mode hétérogène.

Les alliages à base zirconium sont des matériaux importants dans l'industrie nucléaire due à une résistance élevée à la corrosion. Cependant, ces dispositifs intéressants remarqués a cause d'une comparaison avec d'autre alliages à titre d'exemple les alliages à base de magnésium qui ne sont pas généralement utilisés dans la technologie ou les applications structurales (on trouve également quelques applications dans l'industrie aérospatiale) en raison de leur faible résistance à la corrosion et une résistance mécanique assez faible tableau I.1 page 35.

I.11 Applications des verres métalliques

Nous pouvons citer quelques exemples d'application des verres métalliques dans la fabrication de clubs de golf, de raquettes de tennis, de battes de baseball, et de ressorts pour des pistons de soupapes dans l'industrie automobile. Il est important dans ce type d'applications que le matériau puisse emmagasiner et restituer un maximum d'énergie élastique dans un volume minimal. Un matériau est considéré comme performant si son rapport (σ^2_E/E) est grand.

Dans le cas des verres métalliques, le rapport (σ^2_E/E) est plus grand que pour les autres matériaux existants. Les verres métalliques sont aussi exploités pour la fabrication de transformateurs, d'aimants doux, de têtes de lecture pour disques magnétiques, ou d'antivols, car ils présentent des champs coercitifs faibles, des perméabilités fortes, et globalement, de faibles pertes énergétiques durant le cycle aimantation/désaimantation. Enfin, leur aspect brillant et leur dureté élevée font d'eux d'excellents matériaux pour la fabrication des miroirs de projecteur, ou d'objets de bijoux qui nécessitent une bonne qualité de surface et un polissage parfait. Nous citerons par exemple leur utilisation dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables et de clés USB (figure I.29)



Figure I.29 : Quelques objets commercialement disponibles qui exploitent certaines propriétés attractives des verres métalliques (club de golf, transformateurs, miroir, téléphone, clé USB et montre

I.12 Conclusion du chapitre

Ce chapitre bibliographique nous a permis de passer en revue certaines caractéristiques des verres métalliques, qui font l'objet de cette étude. Les principales caractéristiques à retenir sont :

• Structure des verres métalliques : Absence d'ordre atomique à longue distance et insertion d'un volume supplémentaire par rapport à l'état le plus dense appelé volume libre. Cette description simplifiée sert de base aux théories sur les mécanismes de déformation.

• Deux grandeurs propres à chaque composition sont essentielles à la compréhension du comportement du verre en température :

- T_g : la température de transition vitreuse
- T_x : la température de cristallisation.

Lors d'un recuit vers Tg, la relaxation structurale réduite le volume libre, ce qui modifie le comportement mécanique du verre. De plus, lors de la transition vitreuse, le verre passe d'un comportement fragile macroscopiquement à une déformation homogène semblable à un écoulement visqueux.

Lorsque la température est supérieure à la température de cristallisation, la matière se réorganise pour une structure plus stable : l'état cristallin.

Ces données permettent d'estimer la stabilité thermique d'un verre.

• présentent une transition vitreuse et une Zone de Liquide Surfondu (ZLS) définie par : $\Delta T = T_x - T_g$, avec Tg la température de transition vitreuse et Tx la température de cristallisation. Ces températures dépendent des paramètres cinétiques de mesure et du verre métallique étudié.

◆ Les verres possèdent deux régimes de déformation. Le premier est dit hétérogène, pour les basses températures (typiquement T << Tg) et/ou les hautes vitesses de déformation.

Dans ce régime, le matériau ne présente pas de plasticité macroscopique. La déformation est alors localisée dans des bandes de cisaillement et la limite élastique peut atteindre 2 GPa dans le cas des verres base Zr. À plus haute température($T \ge Tg$) et/ou faible vitesse de déformation, le matériau se déforme de manière homogène : il n'apparaît pas de bandes de cisaillement et la déformation plastique se généralise à tout le matériau, qui peut subir des déformations plastiques très importantes. Dans ce second mode, l'analyse en viscosité

des verres montrent qu'ils possèdent deux régimes : l'un qualifié de newtonien (faible vitesse de déformation et haute température), pour lequel la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation, et l'autre, non-newtonien (forte vitesse de déformation et basse température), pour lequel la viscosité diminue quand la vitesse de déformation augmente.

♦ Le cisaillement d'un volume initial d'atomes, appelé STZ pour Shear Transformation Zone, forme en se propageant une bande de cisaillement, qui lorsqu'elle traverse l'échantillon conduit à sa rupture. Le comportement mécanique des verres dépend intrinsèquement du véritable volume de ces STZ.

- Le dernier aspect discuté, les alliages à base zirconium qu'il serait intéressant d'étudier :
- possèdent des propriétés spécifiques intéressantes.
- •Une résistance mécanique élevée (1,5 à 2 GPa)
- leur déformation plastique à température ambiante de l'ordre de 2,2%.
- Une absence ou une faible déformation plastique due à la localisation de la déformation dans de fines bandes de cisaillement.

•Les caractéristiques structurales des alliages à base zirconium, homogénéité chimique, absence de joints de grains et de précipités incitaient à penser qu'ils seraient dotés d'une résistance à la corrosion particulière, plus importante que celles des matériaux cristallins.

CHAPTIRE : II PROCÉDRE EXPERIMENTALES
Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour chaque étape et les techniques de caractérisation que nous avons utilisées. Pour la synthèse de nos alliages étudiés sa comporte trois méthodes. Le four d'arc (arc furnace), la trempe sur roue (melt spinning) et la trempe sous vide en moule refroidi (copper mold casting). L'échantillon obtenu de départ des différentes compositions par le four d'arc (arc furnace) est appelé échantillon « mère ». La fabrication des verres métalliques étudiés dans ce travail s'effectue par la méthode de trempe rapide sur roue (élaboration de rubans) la plus utilisée dans les laboratoires du fait de sa simplicité de mise en œuvre et la trempe sous vide en moule refroidi (élaboration de massifs).Nous achevons ce chapitre par la présentation des diverses techniques utilisées pour la caractérisation telle que le différentiel la calorimétrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy, SEM), la microscopie optique (MO) et enfin, les essais mécaniques effectués sont introduits, à savoir des essais de compression, essais de dureté.

II.1 Techniques d'Elaboration

Nos échantillons ont été élaborés au dipartimento di chimica laboratoire IFM (préparation des verres métalliques massifs sous forme cylindrique et conique), laboratoire INRIM (préparation des rubans d'une épaisseur 30µm université de Torino-Italie). Tous les éléments ont été choisis avec une pureté élevée, 99.8% au minimum pour une composition donnée, le processus d'élaboration commence par la préparation de l'alliage polyconstitué. L'importance de cette étape vient de son influence directe sur la qualité du produit final et ses propriétés.

Les métaux sous forme massive sont nettoyés de toute trace d'oxyde visible à l'œil par abrasion de la surface. Les compositions sont obtenues en prélevant les quantités

voulues dans des proportions stoechiométriques. Les morceaux métalliques sont ensuite lavés dans de l'alcool à 95° dans un bac à ultrasons pendant une à deux minutes puis pesées de nouveau. Ensuite, ils sont placés dans l'enceinte du four sous atmosphère contrôlée, libre d'oxygène. Cette étape de préparation se fait le plus rapidement possible, pour éviter au maximum la réoxydation des métaux. Enfin, l'ensemble d'éléments d'alliage est mélangé par fusion dans un Four d'arc électrique (Arc Melting).

II.2 Caractérisation des éléments de départ

Dans notre travaille, nous avons choisi un alliage à base de Zr avec la composition $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta). Les caractéristiques des éléments de base des verres métalliques sont rassemblées au tableau II.1.

Élément	% atomique	Pureté%	Forme	Point de fusion
Zr	59	99.8	morceaux	1852 °C
Nb	5	99.99	morceaux	2468°C
Ti	5	99.84	morceaux	1668 °C
Та	5	99.99	morceaux	2996°C
Cu	18	99.99	morceaux	1083 °C
Ni	8	99.95	morceaux	1453 °C
Al	10	99.99	morceaux	660 °C

Tableau II.1 : Les caractéristiques du verre métallique étudié à base de Zr.

II.3. balance

Les morceaux de $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) avec des puretés élevées (> 99 %) sont pesées par une balance électrique (OHAUS, précision 0, 0001 g) (figure II.1), pour atteindre la composition stœchiométrique recherchée.



Figure II.1: balance

II.4. Four d'arc électrique (Arc Melting)

Un four d'arc électrique est un système qui chauffe les matériaux chargés par une gamme de fours d'arc électrique dans la taille de grande unité d'approximativement une capacité de tonne employée dans des fonderies pour la production de la fonte, environ moins de 50 grammes dans laboratoires un schéma du dispositif est présenté figure II.2. Bien que, les alliages de départ aient été préparés à partir de l'élément pur (avec puretés de 99 % à 99.9 %). Avant la fonte les éléments ensemble, chaque lingot a été fondu plusieurs fois pour obtenir une bonne homogénéité. On applique une forte tension électrique entre des électrodes et le métal à faire fondre. Cette tension fait jaillir un arc électrique pouvant engendrer une température allant de 1800°C à 3600°C et qui fait ainsi fonder le métal. Pour préparer l'alliage de départ, se consiste en :

- Un système à vide composé d'un rotatif et une turbopompe moléculaire, capable d'atteindre un vide jusqu'à 10⁻⁴ mbar;
- Une pièce cylindrique, équipée de tenailles dans déplacer les échantillons quand le vide est atteint;
- Une électrode d'un alliage à base de tungstène soutenu par un appui de cuivre, électriquement isolé ;
- Un générateur actuel pour la production d'arc électrique jusqu'à 20 400 A ;
- Un plat de cuivre, rafraîchi par flux d'eau avec les creusets de forme et la taille différente, où les éléments sont fondus ;

Une entrée pour le gaz Ar (argon 99.999 pur a été utilisé) pour éliminer l'oxygène de la pièce fondante avec plusieurs fois de nettoyage ;

L'échantillon obtenu par ce procédé est appelé échantillon (mère) ou (Master alloys) figure II.3. L'échantillon (mère) est généralement cristallisé, il est alors nécessaire de le refondre afin de le tremper pour obtenir un verre métallique.



Figure II.2: Schéma représentent Four à arc, utilisés pour l'élaboration des alliages



Figure II .3 : Photos d'échantillons élaborés par Four à arc de l'alliage à base de Zr(a) $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10} Nb_5$ (b) $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10} Ti_5$ (c) $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10} Ta_5$.

Deux techniques de trempe sont alors possibles dans notre travail. Soit une technique d'hypertrempe (vitesse de refroidissement plus rapide): la trempe sur roue, soit une trempe plus lente: coulée dans un moule en cuivre refroidi.

II.5. Élaboration de rubans par Trempe sur roue (Melt spinning)

La technique pratiquée est appelée Planar Flow Melt Spinning (en français « flot planaire»), et permet de produire des rubans minces de 15 à 80 micromètres d'épaisseur. C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de la simplicité de mise en œuvre.

L'élaboration des rubans est effectuée en utilisant un procédé de jet libre (melt spinning). Cette technique consiste à projeter un petit volume de l'alliage en fusion sur une roue en cuivre ou en inox mis en rotation rapide. Les étapes de fusion et de trempe sont réalisées sous atmosphère d'argon. Le dispositif employé est montré à la figure II .2 . La vitesse de rotation de la roue a été fixée pour tous les échantillons à 90-100 tr/s, ce qui représente une vitesse d'éjection des rubans de ~40 m/s, correspondant à une vitesse de refroidissement de l'ordre de $10^5 - 10^6$ K/s [34]. L'alliage est fondu dans un creuset, puis éjecté à travers une buse à l'aide d'une pression. Le jet liquide forme, au contact avec la surface de la roue, une couche rapidement solidifiée qui se détache en forme de ruban éjecté par force centrifuge. Melt spining consiste en différentes parties: four d'induction, creuset et système d'injection, la roue et système de commande de pression, comme indiqué dans figure

II.4 L'optimisation de ces paramètres pour le jet est un travail essentiel pour obtenir des rubans lisses et contrôler la qualité du produit final.



Figure II.4 : (a)Schématisation du dispositif de coulée sur une roue tournante avec de creuset de melt-spinning(b) image du dispositif expérimental de formation de rubans.

<u>Creuset</u>: Les creusets utilisés constituent principalement de l'alumine, quartz ou le graphite. L'élection de ces matériaux est basée sur leurs compatibilités chimiques avec l'alliage fondu, la résistance au choc thermique, conductivité thermique basse et peu de porosité. Quand le fondre complète, l'alliage est éjecté en appliquant la pression dans le creuset.

La roue : Il faut choisir un matériau qui absorbera la chaleur du ruban aussi rapidement que possible, c'est-à-dire haute conductivité thermique, en permettant la flaque à humide de la roue et forme le ruban. La texture superficielle de la roue et la propreté ont influencé sur la qualité de produit et la forme. L'homogénéité de la flaque dépend de la rugosité ou des imperfections de la surface de la roue.

La distance entre le creuset et la roue : La distance entre le creuset et la roue doit assurer une laminaire et flux stable. Longues distances que l'optimum on peut provoquer des turbulences dans la flaque, tandis que des distances trop courtes peuvent causer le contact entre la flaque et le creuset.

Atmosphère de chambre : La production du ruban peut effectuer sous-vide, l'atmosphère aérienne inerte, ou le gaz réactif selon les propriétés chimiques et physiques de la charge. Les alliages susceptibles à l'oxydation peuvent être jetés sous vide ou gaz inerte.

<u>*Pression d'éjection*</u>: L'éjection du fondant du creuset est accomplie par la pressurisation du gaz. Bien qu'un gaz inerte soit généralement utilise.

La vitesse de la Roue: L'augmentation de la vitesse de la roue mène à la formation de rubans plus minces et donc, à la vitesse de refroidissement plus hauts. Le temps de contact de solidifier le matériau sur la roue a l'importance décisive dans la fabrication de rubans amorphes. Si le ruban détache du disque trop bientôt, la cristallisation et la décomposition de phase peuvent arriver.

Lors de la trempe rapide, la goutte de liquide se présente sur la roue tournant à grande vitesse comme présenté figure II.5 pour différentes vitesses de rotation. La face du ruban en contact avec la surface de la roue est appelée par la suite « face roue » ou « côté roue», l'autre surface est appelée « face libre » ou «côté libre ».

Plus la vitesse de rotation est élevée, moins la surface de contact entre le jet et la roue est large. Des études ont montré que différents types de microstructure sont produits à différentes régions ou couches du liquide en cours de trempe et que la valeur de la vitesse de rotation influence la distribution de ces microstructures. Sur la surface en contact avec la roue, une vitesse de trempe plus élevée est supposée, de même qu'une plus grande surfusion conduisant à une vitesse de germination plus élevée et une structure plus fine [144,145].



Figure II.5 : Photographie du liquide arrivant sur la surface de la roue tournant à grande vitesse, pour différentes vitesses de rotation (M. Kramer, Ames Laboratory, Ames, Etats-Unis).

II.5.1 Procédure expérimental

Dans ce travail, le jet de composés Zr-Cu-Ni-Al-X (X=Nb, Ti et Ta) a été réalisé au via Quarello université de Torino-Italie. Les rubans $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) ont été obtenus par la trempe sur roue (figure II .6). Les paramètres utilisés pour le jet sont les suivants :

- ✤ Vitesse de la roue : 24 m/s
- Matériau de creuset : quartz
- ✤ l'atmosphère utilisée : (Ar) inerte
- ✤ Température d'injection : d'environ 1300 °C
- ✤ Pression d'éjection : 7.5*10⁻⁵ mbar



Figure II .6 : Photos d'échantillons élaborés par Trempe sur roue (Melt spinning) de l'alliage à base de Zr (a) Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Nb₅ (b) Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Ti₅ (c) Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Ta₅.

II.6. Élaboration d'échantillons massifs par Injection dans un moule en cuivre (Copper mold casting):

Des échantillons massifs ont été préparés via la technique d'injection de moule en cuivre en injectant un alliage fondu directement dans un moule par un sur pression comme indiqué dans la figure II.7(a). Pour jeter l'alliage fondu, de moules en cuivre, qui a une cavité de forme de conique ou cylindrique, a été utilisé. Le cuivre a été choisi comme un moule à cause de sa haute conductivité thermique. De plus, la cavité en forme conique ou cylindrique de ces moules fournit des épaisseurs différentes le long de la longueur de spécimens. La vitesse de refroidissement généralement d'ordre $10^2 - 10^3$ K/s et donc seulement quelques alliages métalliques, avec la haute capacité pour former un verre (glass forming ability (GFA)), peut-être jetée par cette méthode, les obtenant avec une structure amorphe. Cependant, la machine de jet consiste en bobine inductive, four pour fonder l'alliage de départ et le moule en Cu avec la forme désirable. Un creuset de quartz avec un trou est placé dans le centre de bobine, l'alliage de départ est mis à l'intérieur du creuset. Une fois que l'alliage de départ est fondu, une surpression d'un gaz inerte est appliquée à l'intérieur du creuset, qui laisse l'alliage fondu injecter dans le moule en Cu à partir le trou.



Figure II.7 : (a) Schéma en coupe du dispositif d'injection ;(b) machine

Le moule en Cu présente un petit canal qui permet aux gaz résiduels de s'échapper du creuset pendant le jet, le moule est parfaitement nettoyé pour garantir une bonne qualité superficielle des échantillons. Parmi des machines de jet est le Topcast, cette machine est un four commercial fabriqué pour le jet d'alliages précieux. La première tentative à produire les verres métalliques massifs a été réalisée avec cette machine. Cette machine à des avantages principaux était : moins chère, Interface amicale et facile d'être programmé pour réaliser plusieurs coups.

Par conséquent, ce dispositif consiste en deux chambres: la chambre supérieure dans laquelle se trouvent la bobine et le creuset de quartz ou d'alumine (AlO₃), chambre inférieure qui contient le moule en Cu: Toutes les deux chambres peuvent évacuer jusqu'à 10^{-1} mbar en utilisant une pompe à vide et par la suite rempli ou ont rougi avec Ar pur. Le jet peut être performé par la ressource de différentes pressions à toutes les deux chambres en utilisant un stoppeur de bore nitride qui peut être soulevé automatiquement. Dans ce système le four contrôlé par un thermocouple qui calcule la température désirable. Cependant, une fois que le thermocouple est placé 5 mm loin du creuset, la lecture de température diffère de la température réelle dans l'échantillon figure II.7(b).

On obtient des barreaux ou coniques, en fonction de la géométrie de la lingotière utilisée, et qui sont, lorsque l'injection est réussie, brillants et résistants (figure II.8). Pour satisfaire la condition d'une vitesse de refroidissement critique de vitrification, le moule peut être refroidi par une circulation d'eau ou d'azote liquide. Il reste cependant généralement des bavures et quelques petits manques matières sur l'extérieur des barreaux.



Figure II.8 : Vus schématiques d'un moule sous forme conique ou cylindrique

Dans des alliages contenant les petites quantités de l'yttrium, l'oxydation été critique, créant une couche d'oxyde qui a évité le processus de fonte même à la température maximale de 1650 °C. De plus, la distance de 8 cm du bec au moule de cuivre peut fournir un manque de centre quand les creusets ont de petits défauts dans leur bec. Le jet de métaux comme Al, Ag et Cu dans un moule de cuivre forme conique pour évaluer différentes vitesses de refroidissements associés à différentes dimensions de grain [146].

II.6.1 Procédure expérimental

Dans ce travail, le jet de composés Zr-Cu-Ni-Al-X (X=Nb, Ti et Ta) a été réalisé au dipartimento di chimica laboratoire IFM université de Torino-Italie. Les verres métalliques massifs $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) ont été obtenus par l'injection dans un moule en cuivre (figure II .9). Les paramètres utilisés pour le jet sont les suivants :

- Matériau de creuset : quartz
- ✤ l'atmosphère utilisée : (Ar) inerte

- Température d'injection : entre 1350-1450
- Pression d'éjection : 250-400 mbar



Figure II .9 : Photos d'échantillons élaborés par Injection dans un moule en cuivre (Copper mold casting) Injection dans un moule en cuivre (Copper mold casting) de l'alliage à base de Zr sous forme cylindrique de 2 mm de diamètre(a) Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Nb₅ (b) Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Ti₅(c) Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Ta₅.

II.6.2 Polissage des sections de barreaux

Pour certaines applications, dureté ou observation, des sections de barreaux doivent être polies. Ce polissage est généralement réalisé sans enrobage et les échantillons sont alors collés à la colle cyanoacrylate sur un support permettant de les maintenir parallèles aux tapis de polissage. Deux Etapes sont employées. Une première sur des tapis abrasifs classiques en carbure de silicium de Granulométries différentes, avec comme lubrification de l'eau. Une deuxième est très rapide et peut-être réalisée à l'aide des papiers de grains 800 et 1200. Les verres sont ensuite polis sur des tapis de feutre sur lesquels une suspension diamantée est déposée.

Cette opération est effectuée par polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min (figure II.10).



Figure II.10 : polissage MECAPOL P 230

II.7 Techniques de caractérisations structurales

II.7.1 Diffraction des rayons-X

Nous avons commencé de caractériser l'état amorphe par les résultats de diffractions des rayons X. il y a plusieurs choses à noter au sujet de ces modèles simples. Dans le cristal, l'environnement local autour de chaque atome est le même : Chaque atome a six voisins, tous à la même distance.(dans trois dimensions, chaque atome aurait douze voisins.)Dans le verre, chaque atome a environ six voisins en moyenne, mais quelques atomes ont moins de six tandis que d'autres ont plus. En outre, tous les voisins autour d'un atome donné ne sont pas à la même distance, bien qu'encore une distance moyenne de proche voisin puisse être définie. Les mêmes principes de base s'appliquent à de vrais verres métalliques, mais la situation est plus complexe parce que les verres métalliques ont habituellement plus que ceux aimables à l'atome.

Nous pouvons étudier atomique-mesurons la structure des verres métalliques en utilisant certaines des mêmes techniques employées pour étudier les matériaux cristallins. La technique la plus employée couramment est diffraction de rayon X. En raison de leur nature de vague, les rayons X se diffracteront des plans régulier espacés des atomes dans un cristal, après la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{m} \sin \theta \tag{II.1}$$

 λ : longueur d'onde incidente [Å]

n:ordre de diffraction

θ:angle de diffraction [rad]

 d_m : distance inter réticulaire mesurée pour les plans (h.k.l) [Å]

Les positions du spectre qui se présente sous forme de raies X, donnent avec précision les angles 20 des phases recherchées est représenté à la figure II. 11.



Figure II.11. Schéma représentatif d'un diffractomètre

Pour la détermination précise l'existence de la transition de verre (la formation d'une large crête caractéristique est prévue pour la formation d'une phase amorphe), nous avons utilisé le diffractomètre de modèle INEL avec une anticathode de cuivre (raie K α) $\lambda = 1.54056$ Å; le balayage est compris entre 10 et 120° et un pas de 2 $\theta = 0.015^{\circ}$ (figure II.12).



Figure. II.12: Diffractomètre INEL

D'autre part, la cinétique de la cristallisation, a été mesuré par diffractomètre Panalytical X'pert in situ couplé à une chambre en température (four de la température ambiante jusqu'à la température 1200°C), il est équipé d'un détecteur rapide X'Celerator avec la radiation de CuK α (λ =1.5418 Å). Ces mesures ont été effectuées au niveau de l'institut Jean Lamour Nancy (France). Dans ce travail les phases cristallines ont été identifiées en utilisant les bases de données du logiciel PCPDFWIN (International Centre for Diffraction Data, USA, 1997).

D'autre part, la cinétique de la cristallisation, a été mesuré par diffractomètre Panalytical X'pert in situ couplé à une chambre en température (four de la température ambiante jusqu'à la température 1200°C), il est équipé d'un détecteur rapide X'Celerator avec la radiation de CuK α (λ =1.5418 Å). Ces mesures ont été effectuées au niveau de l'institut Jean Lamour Nancy (France). Dans ce travail les phases cristallines ont été identifiées en utilisant les bases de données du logiciel PCPDFWIN (International Centre for Diffraction Data, USA, 1997).

II.7.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning utilisée pour déterminer Calorimetry) est généralement la thermodynamique des transitions de phase, y compris la cristallisation et la transition vitreuse, mais elle ne aucune information sur les réarrangements atomiques qui se produisent fournit ou sur l'identité et le nombre pendant la transition, de phases. Un calorimètre différentiel à balayage mesure la quantité d'énergie (chaleur) absorbée ou dégagée par un échantillon chauffé, refroidi ou maintenu à une température constante. En outre, la DSC peut être utilisée pour évaluer la gamme de températures et la cinétique du processus de décomposition. Puisque la transition vitreuse est une transition de second ordre, la DSC est utilisée pour mesurer sa température Tg, définie par le début de l'événement endothermique, ainsi que la température de cristallisation T_x (phénomène exothermique) et de fusion T₁ (phénomène endothermique).

II.7.2.1 Principe de base de l'analyse Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'idée d'analyse thermique est basée sur trois facteurs chacun lié à l'autre le temps (t), la température (T) et le flux de chaleur (dQ/dt), la substance subit plusieurs transformations pendant ce traitement représenté par le courbe flux de chaleur en fonction de la température qui inclut deux réactions, endothermique (chaleur absorbée) et exothermique (la chaleur développée). Bien que, dans cette étude, la technique DSC ait été employée comme la technique principale pour déterminer l'existence et la mesure de phase amorphe dans des spécimens de coups. De plus, cette technique a été aussi employée comme un outil pour vérifier l'existence de transition de verre et la cristallisation de l'alliage jeté. Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un verre métallique lorsqu'on le chauffe? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel, DSC pour les intimes. Le verre métallique est chauffé dans un dispositif qui représentait à la figure II. 13 :



Figure II.13 Schéma de principe de base de DSC

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, vous mettez votre échantillon de verre métallique avec une masse environ du 25-30mg. L'autre, que vous laissez vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 10°C /minute (l'instrument est capable de travailler avec une température de fonctionnement maximum de 1600°C).Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Pourquoi les deux récipients n'auraient-ils pas la même température? C'est simple : ils sont différents! L'un contient le verre métallique et l'autre pas...L'échantillon de verre métallique représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

L'analyse des échantillons est suivie au moyen d'un appareil NETZSCH DSC 200 PC (ALFATUS EL HADJAR). Le dispositif est constitué d'une tête de mesure qui supporte deux creusets avec couvercles (1-échantillon et 2-référence) placé dans un four régulé en température et sous atmosphère inerte(figure II.14).



Figure II.14 : Calorimétrie différentielle à balayage NETZSCH DSC 200 PC

II.7.3 Microscope électrique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique puissance d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. L'étude des surfaces de rupture après les essais mécaniques a

été faite avec un microscope électronique à balayage (MEB) marque JEOL JSM7600F, représentés à la figure II.15, à l'université Henri Poincaré Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) Nancy France sous la direction de Pr J. BOUGDIRA.

Ses caractéristiques sont les suivantes:

- champ d'émission 1-30kV,
- résolution nominale inférieure à 2,0nm pour les fortes tensions et inférieure à 8nm à 1kV.
- Equipé d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons Rétrodiffusés, détecteur d'électrons Auger et d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry).



Figure II.15 : Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM7600F

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électron (Figure II.16). Les informations fournies (électron secondaire, électron Rétrodiffusé, électron Auger, rayon X,...) peuvent varier d'un point à l'autre de la surface, d'où la nécessité de faire l'étude en plusieurs de là surface.



Figure II.16 : Schéma de principe d'un Microscope électronique à balayage

Typiquement, comme le schématise la figure II.16, un microscope électronique à balayage est constitué de :

- Une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide à un niveau minimum de10⁻³ Pa.
- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon
- Un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible.
- Un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique, généralement du type compatible PC, l'imagerie étant numérique.

II.7.3.1 Colonne électronique

II.7.3.1.1 Canon à électrons

Générateur et accélérateur d'électrons, il est habituellement composé d'une cathode missive, portée à un potentiel négatif, d'une électrode (le Wehnelt), légèrement plus négative que la cathode, et d'une anode au potentiel zéro ; un système auxiliaire permet l'alignement mécanique et électromagnétique avec l'axe de la colonne.

La source d'électrons la plus usuelle est obtenue en chauffant à haute température (environ 2 800 K) un filament de tungstène en forme de pointe (« épingle à cheveux ») (figure II.17). Par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau d'électrons qui est focalisé localement (cross-over) par l'action répulsive du Wehnelt ; ce cross-over, dont le diamètre d_{co} est d'environ 20 à 50 µm, constitue la source apparente d'électrons. Chauffage du filament



 a) principe du canon à émission thermoélectronique (d_{co} est le diamètre du *cross over*)



(b) comparaison entre une cathode en W et une pointe LaB₆ Figure II.17: canon à émission thermoélectronique

II.7.3.1.2 Système de lentilles électroniques

Généralement, une colonne électronique comporte trois lentilles électromagnétiques. L'ensemble des deux premiers condenseurs, le plus souvent constitué d'un seul bobinage et d'un double système de pièces polaires (figure II.18), a pour rôle essentiel de former une image réglable très réduite de la source (plus exactement du cross-over) et d'adapter l'intensité de faisceau électronique.



Figure II.18 : Schéma d'un double condenseur

II.7.3.2 Chambre « objet »

Elle permet de disposer les objets à observer et de les déplacer dans les différentes directions. Elle possède généralement:

- deux translateurs horizontaux ;
- un translateur vertical;
- un mouvement de rotation sur elle-même ;
- un mouvement d'inclinaison par rapport à l'axe optique (tilt en anglais).

II.7.3.3 Ensemble de Détecteurs

II.7.3.3.1 Détection des électrons secondaires

Les systèmes de détection sont plus ou moins complexes selon l'équipement mais ils possèdent tous à minima un détecteur d'électrons du type « Everhart et Thornley »

II.7.3.3.2 Détection des électrons rétrodiffusés

Les microscopes électroniques actuels sont souvent équipés d'un détecteur spécifique adapté aux électrons rétrodiffusés.

II.7.3.3.3 Détection des électrons Auger

Détection des électrons Auger permet de caractériser les atomes situés à la surface d'un corps cristallin ou amorphe et de préciser la nature de leurs liaisons.

II.7.3.3.4 Détection des photons X

Pour compléter le dispositif, on peut équiper le microscope d'un détecteur de rayons X pour la microanalyse élémentaire

II.7.3.4 Interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Lorsqu'un faisceau électronique d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (diffusion). Ces interactions conduisent globalement, comme le schématise la figure II.19 aux émissions suivantes :

• Une émission électronique rétrodiffusée, constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, retrouvent la surface et ressortent de la cible (avec une énergie plus ou moins proche de E_0).

• Une émission électronique secondaire, de faible énergie (typiquement de l'ordre de 10 eV) : celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons (principalement de valence) arrachés aux atomes par ionisation.



Figure II.19 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

• Une émission d'électrons Auger, due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation et constituée d'électrons d'énergie caractéristique (c'est-à-dire caractéristique de l'élément chimique excités).

• Une émission de photons très énergétiques (rayons X). Ils forment d'une part un spectre continu issu du freinage (Bremsstrahlung) des électrons incidents dans le champ électrique du noyau et d'autre part une émission caractéristique de chaque espèce d'atomes présents, issue de leur ionisation par les électrons incidents.

II.8 Techniques de caractérisation mécanique

II.8 .1 Essai de compression

Les essais de compression ont été réalisés dans le laboratoire essais mécaniques (ALCELOR-METAL ELHADJAR) Nous obtenons une mesure de la courbe contrainte - déformation ($\sigma = f(\varepsilon)$) à la température ambiante, à l'aide d'une machine hydraulique du type Instron 5581, pilotée par un PC avec exploitation automatique dans le logiciel d'essais test Xpert V7, œuvrant sous un chargement quasi statique. La vitesse de déformation utilisée est de l'ordre de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Des échantillons de verres métalliques et de BMG-composite, de formes cylindriques , ont été découpés et préparés pour satisfaire la norme prédite pour les essais de compression conventionnelles. La longueur de l'éprouvette est égale à deux fois son diamètre si elle est de forme cylindrique, deux fois sa diagonale si elle est de forme rectangulaire. Les faces sont soigneusement polies et parfaitement parallèles, particulièrement celles qui sont perpendiculaires à l'axe de la contrainte appliquée. Le dispositif de compression, illustré par la figure II.20, comprime les éprouvettes entre deux pastilles de carbure de tungstène, pour résister aux contraintes élevées, et permet de confiner les échantillons pour protéger des éclats éventuels.

Les propriétés mécaniques telles que le module Young, la limite élastique, la contrainte à la rupture, la déformation élastique et plastique et la déformation à la rupture sont directement extraites de la courbe conventionnelle de compression après calibrage de la machine. Nous notons que les essais de compression ont été privilégiés aux essais de traction à cause de leurs simplicités surtout au niveau de la préparation des éprouvettes.



Figure II.20 : Schéma du dispositif de compression à température ambiante

II.8 .2 Essais de dureté

Il s'agit des essais les plus couramment pratiqués. Le principe est toujours identique : un pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté. Dans une première approche, on peut relier de manière assez simple la limite d'élasticité R_e avec la surface de l'empreinte : plus l'objet pénétrant s'enfonce, plus la surface S de pression s'agrandit, donc la force *F* étant constante, plus la contrainte diminue. Lorsque la contrainte n'est plus suffisante pour déformer plastiquement le solide à tester, l'objet pénétrant s'arrête, et on a donc : la dureté c'est un moyen de contrôle non destructif, utilisé en contrôle final car il est possible d'obtenir, à partir d'un indice de dureté, une bonne approximation de la résistance à la traction.

Les mesures obtenues ce fait à différent charge par la machine à Duromètre Vickers/Zwick/ZHV 10(ALFAPIPE EL HADJAR) par l'indice HV qui signifie de dureté Vickers (figure II. 21) pilotée par un ordinateur PC avec exploitation automatique dans le logiciel d'essais testXpert V7.01 qui se distingue notamment par sa simplicité d'usage et son adaptabilité aux conditions d'essais les plus variées. Des poids allant de 0.2 à 10 kg (ou jusqu'à 30 kg) et objectifs interchangeables selon agrandissements et plages d'images sont proposés pour les deux versions. L'incertitude qui en résulte, pour la gamme de duretés mesurées, est alors de ± 5 H_V.



Figure II. 21: Duromètre Vickers Zwick/ZHV10

Le principe de mesure de la dureté Vickers (figure II. 22) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est (d) qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

La dureté Vickers HV est le quotient de la charge d'essai F par l'aire de l'empreinte de diagonale moyenne d, c'est-à-dire :

HV =
$$0,102 \frac{2F\sin\frac{136^{\circ}}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$
 (II.1)

- H_V : dureté Vickers
- d₁ et d₂ : mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm)
- F : charge d'essai (N)
- g : accélération de la pesanteur



Figure II. 22: Principe de la mesure de dureté par la méthode Vickers

II.9 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détaillent les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration. Tout d'abord, les méthodes de production des verres métalliques massifs et ruban à base de zirconium sont décrites, puis les techniques de caractérisation, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet une étude de la stabilité thermique des verres, la mesure de leurs températures caractéristiques lors d'un réchauffement, une évaluation de leur qualité structurale ainsi que du taux de cristallisation d'un échantillon et la diffraction des rayons X qui permet de tester la structure de nos alliages. Les essais mécaniques sont ensuite présentés. En premier lieu les essais de compression, qui permettent de caractériser les propriétés élastoplastiques des verres métalliques massifs, puis essais de dureté Vickers HV permet notamment de mesurer de la dureté.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le troisième chapitre.

CHAPTIRE : III RÈSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre III

Résultats et Discussions

Introduction

Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent, les conditions de préparation et les méthodes d'élaboration de nos verres métalliques ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Dans ce chapitre nous présenterons et discuterons les résultats de différents essais réalisés tout au long de ce travail, en passant par la comparaissant entre les échantillons massifs(cylindrique et conique) et l'autre sous forme rubans avec l'ajout Nb, Ta et Ti dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$, en basant sur leur caractérisation structurale, par diffraction de rayons X et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui permettent d'évaluer les températures caractéristiques des verres.

La cinétique de la cristallisation a été caractérisée par DRX en température (HT-XRD) afin d'étudier l'évaluation de la microstructure des verres métalliques (massifs sous forme cylindrique) en fonction de la température.

Nous nous intéressons ensuite à la caractérisation mécanique, principalement par compression, dureté à température ambiante dans des échantillons cylindriques de verres métalliques à base de zirconium.

III .1 Etude par diffraction des rayons-X

III .1.1 L'alliage de départ (L'alliage mère)

Avant de produire un verre métallique, les éléments d'alliage préparé ont subi un traitement thermique jusqu'au le point de fusion via le technique de four d'arc (arc melting). L'opération est répétée plusieurs fois pour chaque lingotière afin d'éviter le plus possible la présence d'oxydes et aussi d'obtenir une bonne homogénéité. Le composé résultant appelé alliage de départ ou alliage mère (master alloy, pour englais). L'alliage mère présente généralement une structure cristalline. Dans notre travail, nous avons choisi un alliage à base de Zr avec la composition Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀X₅ (X=Nb, Ti et Ta).

Figure. III.1 représente le spectre de diffraction de rayon X des multicomposés étudiés ou avec la substitution de 5 at. % des Nb, Ti et Ta par Zr comme suivant : $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$.

On voit clairement que les spectres DRX contiennent des pics de Bragg correspondent à l'apparence des phases cristallines de tous les composés (Zr₂Ni, Zr₂Cu, t-NiZr₂).



Figure III.1: Cliché de diffraction de XRD de $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ta et Ti) de l'alliage mère

III .1.2 Echantillons massifs et rubans (Alliages amorphes)

On ne connaît que l'alliage de départ présente une structure cristalline comme démontrée au paragraphe précédent, afin d'obtenir une structure amorphe (verres métalliques) lingotières de l'alliage mère ont été coupés en des pièces et les mets dans un creuset en quartz ou boron nitride. L'alliage de départ peut subir une haute température et pression, quand il est complètement fondu, l'alliage liquide est éjecté via surpression sur une roue tournante avec une grande vitesse (production des rubans) ou dans un moule en cuivre refroidi avec la forme cylindrique (production des échantillons massifs).

III .1.2 .1 Alliages amorphes massif : sous forme cylindrique

Dans le cas des échantillons massifs de 2mm de diamètre sous forme cylindrique, les spectres de rayons X ne présentent aucuns pics de Bragg. L'absence de pics de Bragg et la présence des bosses correspondent à l'état amorphe, autour d'un angle de diffraction (2 θ) de 40, 39 et 39 pour les échantillons Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅, Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ respectivement (figure III.2). Les angles de diffractions comparés aux compositions d'alliages à base de zirconium sont donnés par le tableau III.1, comme reporté dans d'autres études.



Figure III.2: Clichés des diffractions aux rayons X de la section des barreaux de 2mm de diamètre des compositions Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅, Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ et Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅ respectivement.

Verres métalliques	Angle de diffraction (20)	Diamètre (Ø)	Référence
$Zr_{55}Cu_{25}Ni_5Al_{10}Nb_5$	38.5°	5mm	[Q. Wang-2006]
$Zr_{62.55}Cu_{17.55}Ni_{9.9}Al_{10}$	38°	2mm	[Ping-Jun Tao-2008]
$Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$	38°	2mm	[Ping-Jun Tao-2008]
Zr ₅₅ Al ₁₀ Cu ₃₀ Ni ₅	38°	3mm	[K. Soda-2005]
$Zr_{55}Al_{10}Cu_{35-x}Ni_x(x=0et 5 at \%)$	38°	2mm	[T. Fukami-2004]
$Zr_{64.5}Ni_{15.5}Al_{11.5}Cu_{8.5}$	39°	3mm	[M. Iqbal-2006]
$Zr_{65-x}Ta_{x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ (x = 0, 2 et 5 at %)	38.5°	3mm	[L. Liu-2007]
$Zr_{52,5}Ni_{14,6}Al_{10}Cu_{17,9}Ti_5$	39°	3mm et 5mm	[J.RAGANI-2011]
$Zr_{52,5}Ni_{14,6}Al_{10}Cu_{17,9}Ti_5$	39°	3mm	[He et al. 2000]

Tableau III.1 : liste des verres métalliques à base de zirconium sous forme massif avecl'angle de diffraction

Les résultats d'études par diffraction des rayons-X de nos échantillons $(Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5, Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5 \text{ et } Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5)$ sont en bon accord avec le tableau III.1 pour l'angle de diffraction mesurée et sont beaucoup comparable à nos alliages.

III .1.2 .2 Alliages amorphes sous forme rubans

Nous avons commencé par caractériser l'état amorphe de rubans de largeur 5 mm et d'épaisseur d'environ 30 μ m. Les résultats de diffactions des rayons X de la figure III.3 montrent aucun pics de Bragg indiquant l'absence d'ordre à longue distance (caractéristiques d'un ordre à courte distance). Les anneaux de diffusion correspondent à l'état amorphe est centrée sur 20 =40, 39 et 39 pour les échantillons Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅, Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ et Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅ respectivement.



Figure III.3: Clichés des diffractions aux rayons X de la surface des rubans des compositions Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅, Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ et Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅ respectivement.

Tableau III.2 compare les résultats de difractions X aux compositions d'alliages à base de zirconium pour les rubans avec nos échantillons préparée par la méthode de Trempe sur roue (Melt spinning).

Verres métalliques	Angle de diffraction (2θ)	Référence
$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$	40°	[A.A. Kündig-2005]
$Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8Ta_{6.4}$	42°	[G. He-2003]
$Zr_{52.25}Cu_{28.5}Ni_{4.75}Al_{9.5}Ta_5$	41°	[G. He-2003]
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Nb_5$	39°	[J. Saida-2002]

Tableau III.2 : Caractéristiques structurales des verres métalliques à base de zirconiumpréparés par Trempe sur roue.

En effet, on constate d'après le tableau III.2 qu'il résume les différentes valeurs d'angle de diffraction des verres métalliques sous forme rubans. La comparaison directe de ces valeurs avec nos échantillons reste très comparable.

III .1.2 .3 comparaison entre les alliages amorphes massifs et rubans

La figure III.3(nous avons rassemblé les courbes des échantillons massifs et rubans) présente les courbes de diffraction-X des verres métalliques des compositions $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta). Les spectres de diffractions obtenues ont la même forme, une large crête(les halos observés) autour d'un angle de diffraction de 40, 39 et 39 pour les échantillons $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ de forme massive et ruban respectivement, aucune structure cristalline de diffraction pointue identifiable. Confirmant que les deux types des échantillons possèdent les structures amorphes.



Figure III.4: Clichés des diffractions aux rayons X de la surface des rubans et de la section des barreaux de 2mm de diamètre des compositions(a) $Zr_{59}Nb_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ (b) $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ (c) $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$.

III .1.3 Caractérisations de la géométrie de la lingotière utilisée

La mise en forme de la pièce est effectuée par coulée en moule de cuivre placé à l'intérieur d'une lingotière, il est nécessaire de remplir totalement le moule et de refroidir suffisamment rapidement la pièce. Ces moules présentent une forme géométrique conique et cylindrique vissées entre elles qui sert d'intermédiaire avec la lingotière. La figure III.5 présente la partie lingotière du dispositif utilisé.



Figure III.5: photo vue de la partie lingotière du dispositif expérimental d'élaboration des verres métalliques.
Pour le verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ réalisées par injection dans un moule en cuivre est analysé par diffraction des rayons-X effectuées sur la partie cylindrique et partie conique, Figure III.5.





La figure III.6 représente les spectres obtenus pour les différentes parties, partie cylindrique et partie rompue conique. Au cours de cette étape (partie inferieure) étudie, on observe une phase totalement amorphe avec un large halo centré autour de $2\theta = 39^{\circ}$.

En effet, alors que dans cette partie ne présente aucun pic de diffraction, ce que justifie un bon refroidissement (refroidissement rapide) qui donne un état amorphe. Durant cette deuxième étape (partie conique), on observe l'apparition de nombreux pics de

cristallisation plus fréquente. Ces pics ont été en partie indexés par des cristaux de type Zr₂Cu, Zr₂Al et Zr₂Ni dans ce cas les atomes s'arrangent d'ordre à longue distance. On constate également de l'existence des pics de Bragg dans cette partie, témoignant d'une mauvaise vitesse de trempe du liquide surfondu qui générer de cristallisation dans les verres (liquide surfondu n'a pas refroidi convenablement avec une vitesse critique R_c n'étaient pas minimale à laquelle on évite la cristallisation).



Figure III.7: Analyse par diffraction des rayon-X effectuées sur la partie cylindrique et partie conique pour Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅.

Pour le verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ analysé par diffraction de rayons-X effectuées sur la partie cylindrique et partie conique, figure III.7. La figure III.7 représente les spectres obtenus pour les différentes parties, partie inferieure et partie supérieure. Au cours de cette étape (partie inferieure) étudie, on observe une phase totalement amorphe due à la vitesse de trempe suffisamment très rapide avec un large halo centré autour de $2\theta = 40^{\circ}$. Vers la deuxième étape (partie supérieure), nous montrons une apparition de nombreux pics de cristallisation plus fréquente. Ces pics ont été en partie indexés par des cristaux de type Zr_2Cu et Zr_2Ni .



Figure III.8: Analyse par diffraction des rayon-X effectuées sur la partie cylindrique et partie conique pour Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅.

Pour le verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$, l'analyse en diffraction de rayons-X a été réalisées sur la partie cylindrique et partie conique, figure III.8. La figure III.8 représente les spectres obtenus pour les différentes parties, partie inferieure et partie supérieure. Au de

cours de cette étape (partie inferieure) étudie, on observe une phase totalement amorphe avec un large halo centré autour de $2\theta = 39^{\circ}$.Dans la partie supérieure, nous avons pu indexer les cristaux formés, les cristaux formés sont trop nombreux et trop variés. Les raies ont pu être indexées par des cristaux du type Zr_2Cu et Zr_2Ni .

III .1.3.1 Observation de la coulée

Visuellement, l'observation de la coulée n'apporte pas toutes les informations nécessaires à la compréhension du phénomène. La figure III.9 présente une photo du jet réalisée à partir d'un film à 25 images par seconde [147].



Figure III.9 : Photo de la coulée

Dans ce cas (figure III.9), la déviation du jet par rapport à l'axe de coulée est évitée cependant il est difficile d'observer le régime d'écoulement.

L'utilisation d'une caméra rapide, 500 images par seconde, a offert la possibilité de déterminer le comportement de l'alimentation en liquide du moule. En effet, le régime d'écoulement (figure III.10) passe du goutte- à-goutte. De plus, les temps de coulée ont pu être déduits du film 524 ms dans ce cas.

En complément, le régime goutte à goutte a pu être décrit de manière quantitative. La coulée s'est effectuée en 10 gouttes de rayon moyen 0,31 cm.

La vitesse moyenne à la sortie du creuset a été évaluée à 0,34 m/s et la vitesse moyenne d'entrée du liquide dans le moule a été évaluée à 0,86 m/s.

Parallèlement à l'observation de la coulée, la mesure des températures au cours des essais peut être réalisée par l'intermédiaire de deux thermocouples positionnés à l'intérieur du moule. Ces thermocouples de type K, diamètre 0,25 mm, couplés à un enregistrement des données avec une période de 5 ms, assurent une réponse très rapide.



Figure III.10 : Représentation le type de jet utilisé (goutte à goutte) [147]

III .1.4 Caractérisations les deux faces du ruban (Côté libre, Côté roue)

La mise en forme de ruban ce fait à partir de la goutte de liquide se présente sur la roue tournant à grande vitesse. La face du ruban en contact avec la surface de la roue est appelée par la suite « face roue » ou « côté roue», l'autre surface est appelée « face libre » ou «côté libre ». Ces deux cotés (côté roue, côté libre) rapportent une étude, la diffraction de rayon-x est un paramètre très important d'interpréter les résultats obtenus sur les deux faces d'un même ruban.



Figure III.11:Spectres de diffraction des rayons X du ruban $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ pour les deux faces : (a) Côté libre, (b) Côté roue.

Dans l'exemple présenté figure III.11, le ruban $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ à étudier est analysé sur les deux faces. Les résultats obtenus sur les deux faces d'un même ruban sont très différents, avec en particulier la présence de bosses correspond à l'état amorphe, autour d'un angle de diffraction (2 θ) de 40° sur la face côté libre (figure III.11(a)). Le ruban sur la surface côté roue donne des pics cristallins plus fréquents. Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type Zr_2Cu et Zr_2Ni (figure III.11(b)).



Figure III.12:Spectres de diffraction des rayons X du ruban $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ pour les deux faces : (a) Côté libre, (b) Côté roue.

La même étude est effectuée pour le ruban $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$. Cet exemple souligne une autre différence entre les deux faces du ruban. Le spectre de diffraction côté libre du ruban ayant un large pic corresponde à l'état amorphe, autour d'un angle de diffraction (2 θ) de 39° figure III.12. (a). Par contre les mesures de diffraction des rayons X réalisées, sur la face rouée indiquent également la présence de germes cristallins (quelques pics) figure III.12. (b). Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type Zr₂Cu et Zr₂Al.



Figure III.13:Spectres de diffraction des rayons X du ruban $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ pour les deux faces : (a) Côté libre, (b) Côté roue.

Une étude comparative est achevée pour les deux faces de ruban $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$. La comparaison des spectres fait conclure que les deux faces sont différentes. L'absence de raies de diffraction et la présence de halos diffus sur un diffractogramme RX pour la face côté libre qui corresponde a l'état amorphe, autour d'un angle de diffraction (20) de 39° figure III.13. (a). La détection de germes cristallins détectés majoritairement sur la face côté roue figure III.13. (b). Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type Zr_2Cu , Zr_2Al et Zr_2Ni .

Les résultats de diffraction des rayons X montrent que la face roue contiennent plus souvent des germes cristallins que la face libre. La différence entre les deux faces de rubans produit par trempe ultra-rapide sur roue a déjà fait l'objet de publications [148-150].

La détection de germes cristallins détectés majoritairement sur la face roue des rubans peut-être reliés aux observations de défauts de trempe de type pore (la taille des pores varie entre quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) et cavité (la taille des cavités varie entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres). Ces défauts de trempe ont été expliqués par des poches d'air ou de gaz(les cavités et les pores pourraient avoir comme origine une bulle de gaz: entre le liquide et la surface de la rouée pour les pores et à l'intérieur du liquide pour les cavités.) coincées entre la surface de la roue et le liquide au moment de la trempe, induisant ainsi une vitesse de trempe localement plus faible permettant l'apparition de germes cristallins. La majorité des rubans étudiés présentent des défauts de surface sous la forme de pores ou de cavités. Ceci confirme l'influence de l'état de surface de la roue.

III .2 Températures caractéristiques et indices de GFA

De plus, on a pu déterminer l'influence des éléments d'additions Nb, Ti et Ta sur l'aptitude à la vitrification(GFA) par les deux modes de préparation des alliages amorphes à base de Zr dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ti,Ta) sous forme de rubans élaborés avec la méthode la trempe sur roue (melt spinning) et sous forme du massif avec la méthode de la trempe sur cuivre en moule refroidi (copper mold casting) en utilisant calorimétrie à balayage (DSC) qui mène pour identifier les conditions de traitements thermiques appropriées.

III.2 .1 Verres métalliques massifs (VMM): forme cylindrique

Les températures caractéristiques de l'amorphe sont obtenues par DSC avec une vitesse de chauffage égale à 10°c/min (Figure III.14). Comme montré dans figure III.14, effectuées sur la partie cylindrique deux événements de cristallisation indiquent la formation de deux types de phases cristallines. En outre, la première crête de cristallisation est pointue et basse et la deuxième crête de cristallisation est pointue et haut pour Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅, par contre est inversible pour Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅, d'autre part la courbe de scan en DSC pour Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ donne deux crêts bas. Des composés Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀X₅ (X=Nb,Ta,Ti) présentent un phénomène bien visible des températures de transition vitreuse suivi par un domaine de liquide surfondu. Ces résultats acquis par analyse thermique DSC confirment également les mesures par diffraction de XRD obtenu pour la partie inferieure des composés (structure entièrement amorphe).



Figure III.14 : Courbe DSC des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) montrant une cristallisation en deux étapes effectuées sur la partie cylindrique.

Les températures caractéristiques sont indiquées par des flèches par analyse thermique DSC. Cette dernière technique permet en plus d'avoir la température de transition vitreuse

 (T_g) , la température de cristallisation (T_x) , la région de la température surfondue ($\Delta T=T_x-T_g$), température de fusion T_m et du liquide T_l . Ces données ainsi que le calcul de deux indices de GFA, $\gamma = T_X/(T_g+T_l)$, facteur représentatif de l'aptitude à la vitrification et la température de transition réduite $T_{rg} = T_g/T_l$, sont rassemblés dans le tableau III.3.

Composition %	$T_g(^{\circ}c)$	$T_{x1}(^{\circ}c)$	$T_{x2}(^{\circ}c)$	$T_m(^{\circ}c)$	$T_l(^{\circ}c)$	$\Delta T(^{\circ}c)$	T _{rg}	γ
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅	347	392	488	867	952	45	0.36	0.30
$Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$	342	400	430	876	957	58	0.36	0.30
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅	361	403	454	841	909	42	0.40	0.32



Dans le tableau III.3 la comparaison directe de ces températures confirment que les valeurs de T_g et T_x sont presque très proches sauf la valeur de T_g pour le verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ n'est moins élevé. D'autre part, il est important de noter que, les valeurs T_m et T_1 assez faible pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ par rapport $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$. Les deux dernières colonnes de ce tableau montrent respectivement les valeurs de T_{rg} et γ des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) obtenues dans les meilleures conditions sont relativement proches.

Le paramètre de la température réduite de transition vitreuse $T_{rg} = T_g/T_1$ est lié aux taux de germinations homogènes dans un liquide en surfusion. Plus T_{rg} est grand, plus T_g est proche de T_1 , et donc plus la viscosité du liquide entrant en surfusion est grande.

Ces résultats confirment que l'approche développée dans le cadre de cette étude permet d'estimer avec succès le domaine de vitrification des alliages à base de zirconium. Quasiment toutes les compositions synthétisées dans le domaine prédit par l'approche ont été obtenues amorphes (ΔT est grand et plus un verre est stable vis-à-vis de la cristallisation).

Dans cette étude, la comparaison de ces températures avec celles de la littérature reste délicate. D'une part, les vitesses de chauffe employées sont souvent différentes et sont plutôt comprises entre 20 et 40K/min. D'autre part, la façon de mesurer T_g (T_g^{onset} ou $T_g^{inflection}$ par exemple) varie aussi d'un auteur à l'autre et n'est parfois pas renseignée.

III.2 .2 Verres métalliques massifs (VMM): forme conique

Dans cette étude, nous avons mené une analyse d'une partie élaborée par un moule en cuivre sous forme conique. La vitesse de refroidissement et les conditions de moulage peuvent influer sur la (GFA) des verres métalliques massifs obtenus qui impliquent d'ajustement de la composition tous prés de l'eutectique et baisser leur température de liquidus.



Figure III.15 : Courbe DSC des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta) montrant une cristallisation en deux étapes effectuées sur la partie supérieur.

La figure III.15 montre les courbes DSC de cristallisation des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta) pris de la partie supérieure. Deux pics exothermiques de cristallisation ont été observés des températures T_{X1} et T_{X2} et des températures de transition vitreuse T_g . On peut constater, dans les courbes DSC pour les échantillons massifs des compositions $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta) n'ont pas été obtenues totalement amorphes après Copper mold casting. En effet, l'intervalle de transition vitreuse $\Delta T = T_X$ - T_g est 27, 34 pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ respectivement, ces verres métalliques effectués sur la partie supérieure possèdent un petit large ΔT témoignant d'une mauvaise vitesse de trempe du liquide surfondu qui génère de cristallisation dans les verres. La comparaison des valeurs trouvées ΔT de la partie supérieure entre ΔT de la partie inferieure montre que l'intervalle de transition vitreuse à une valeur plus faible dans le cas de la partie supérieure et pourrait indiquer une vitesse de refroidissement plus lente lors de l'élaboration. On remarque de plus la température de fusion T_m et de liquide T_1 de la partie2 (Tableau III.4) est augmenté par rapport de la partie1 des compositions $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta), cette augmentation est liée à la cristallisation, qui implique que pour une phase amorphe c'est notamment une plus basse température de fusion T_m aussi bien plus basse température de liquide(partie cylindrique).

Composition %	T _g (°c)	$T_{x1}(^{\circ}c)$	$T_{x2}(^{\circ}c)$	$T_m(^{\circ}c)$	$T_{l}(^{\circ}c)$	$\Delta T(^{\circ}c)$
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅	351	378	449	876	958	27
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ta ₅	346	380	567	891	966	34

Tableau III.4 : Températures caractéristiques mesurées à 10°c/min pour des alliagessynthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectuées sur la partie conique.

Plusieurs vitesses de chauffage ont été utilisées afin de pouvoir détecter toutes les transformations se produisant dans la structure, ce que ne permet pas l'utilisation d'une seule vitesse : 5°C/min, 10°C/min ,15°C/min, 20°C/min et 25°C/min.

Un exemple de la variation de la vitesse de chauffage est donné figure III.16 dans le cas d'un échantillon $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ synthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectué sur la partie inferieure. Dans ce cas, 5 vitesses de chauffages différents ont été choisies: 5, 10, 15,20 et 25°C par minute. La forme des graphes mesurés est très proche. En particulier, la détection la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x et la température T_m de solidus et la température T_1 de liquidus, sont tout apparente pour toutes les vitesses de chauffage (Tableau III.5). On peut constater que les T_g , T_x , T_m et T_1 augmentent avec l'augmentation de taux de chauffage, indiquant que ces transition et cristallisation de verre toutes les deux avoir les effets remarquables de cinétique.



Figure III.16 : Courbe DSC de composé $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ synthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectué sur la partie cylindrique à différents taux de chauffage.

Taux de chauffage (°C/mn)	T _g (°C)	$T_{x1}(^{\circ}C)$	$T_{x2}(^{\circ}C)$	$\Delta T_x(^{\circ}C)$	T _m (°C)	T _l (°C)
5	360	402	452	42	839	908
10	361	403	454	42	841	909
15	364	407	456	43	843	933
20	367	409	458	42	844	948
25	368	413	459	45	846	951

Tableau III.5 : Températures caractéristiques mesurées à différents taux de chauffage pour l'alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ synthétisés par la trempe sur cuivre en moule refroidi effectué sur la partie cylindrique.

III.2 .3 Verres métalliques sous forme rubans

En ce qui concerne les composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) sous forme rubans, les diagrammes de DSC avec une vitesse de chauffage égale à 10°c/min (figure III.17) est menée de T_g marqué ou apparente, suivi de deux événements de cristallisation indique la formation de deux types de phases cristallines. En outre, la première crête de cristallisation est pointue et basse et la deuxième crête de cristallisation est pointue et haut pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, par contre est contraire pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$, d'autre part la courbe de scan en DSC pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ donnes deux crêts bas. Des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) présentent un phénomène bien visible des températures de transition vitreuse suivi par un domaine de liquide surfondu. Ces résultats acquis par analyse thermique DSC confirment également les mesures par diffraction de XRD obtenu pour les différents rubans (structure entièrement amorphe).

Les températures caractéristiques sont indiquées par des flèches par analyse thermique DSC. Cette dernière technique permet en plus d'avoir la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_x), la région de la température surfondue ($\Delta T=T_x-T_g$), température de fusion T_m et du liquide T₁. Ces données ainsi que le calcul de deux indices de GFA, $\gamma = T_x/(T_g+T_1)$, facteur représentatif de l'aptitude à la vitrification et la température de transition réduite T_{rg} = T_g/T₁, sont rassemblés dans le tableau III.6.

Composition %	$T_g(^{\circ}c)$	$T_{x1}(^{\circ}c)$	$T_{x2}(^{\circ}c)$	$T_m(^{\circ}c)$	$T_l(^{\circ}c)$	$\Delta T(^{\circ}c)$	T _{rg}	γ
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Nb ₅	348	394	490	868	952	46	0.36	0.30
$Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$	343	402	432	878	958	59	0.35	0.30
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅	362	405	451	842	915	43	0.39	0.31

Tableau III.6 : Températures caractéristiques mesurées à 10°c/min pour des alliagessynthétisés par trempe sur roue (Melt spinning) effectuée sur des rubans.

Dans le tableau III.6 la comparaison directe de ces températures confirment que les valeurs de T_g et T_x sont presque très proches sauf la valeur de T_g pour le verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ n'est débuté à une température moins élevée, cette différente et dû à plusieurs facteurs. D'une part, la technique et les conditions de mesure employées peuvent différer, et l'emploi de la DSC. D'autre part, il est important de noter que, les valeurs T_m et T₁ assez faible pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ par rapport $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$. Les deux dernières colonnes de ce tableau montrent respectivement les valeurs de T_{rg} et γ des composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) obtenues dans les meilleures conditions sont relativement proches.

Le paramètre de la température réduite de transition vitreuse $T_{rg} = T_g/T_1$ est lié aux taux de germinations homogènes dans un liquide en surfusion. Plus T_{rg} est grand, plus T_g est proche de T_1 , et donc plus la viscosité du liquide entrant en surfusion est grande.

Ces résultats confirment que l'approche développée dans le cadre de cette étude permet d'estimer avec succès le domaine de vitrification des alliages à base de zirconium. Quasiment toutes les compositions synthétisées dans le domaine prédit par l'approche ont été obtenues amorphes (ΔT est grand et plus un verre est stable vis-à-vis de la cristallisation).

Dans cette étude, la comparaison de ces températures avec celles de la littérature reste délicate. D'une part, les vitesses de chauffe employées sont souvent différentes et sont plutôt comprises entre 20 et 40K/min. D'autre part, la façon de mesurer T_g (T_g^{onset} ou $T_g^{inflection}$ par exemple) varie aussi d'un auteur à l'autre et n'est parfois pas renseignée.



Figure III.17: Thermogramme DSC des rubans des compositions $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) obtenus après Trempe sur roue melt-spinning, avec une vitesse de chauffage10°C/mn.

Plusieurs vitesses de chauffage ont été utilisées afin de pouvoir détecter toutes les transformations se produisant dans la structure, ce que ne permet pas l'utilisation d'une seule vitesse : 5°C/min, 10°C/min ,15°C/min, 20°C/min et 25°C/min.

Un exemple de la variation de la vitesse de chauffage est donné figure III.18 dans le cas d'un échantillon $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ sous forme ruban synthétisé par trempe sur roue (Melt spinning). Dans ce cas, 5 vitesses de chauffages différents ont été choisies: 5, 10, 15,20 et 25°C par minute. La forme des graphes mesurés est très proche. En particulier, la détection la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x et la température T_m de solidus et la température T_1 de liquidus, sont tout apparente pour toutes les vitesses de chauffage (Tableau III.7). On peut constater que les T_g , T_x , T_m et T_1 augmentent avec l'augmentation de taux de chauffage, indiquant que ces transition et cristallisation de verre toutes les deux avoir les effets remarquables de cinétique.



Figure III.18 : Courbe DSC de composer Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ synthétisés par la trempe sur roue melt-spinning, à différents taux de chauffage.

Taux de chauffage (°C/mn)	T _g (°C)	$T_{x1}(^{\circ}C)$	$T_{x2}(^{\circ}C)$	$\Delta T_x(^{\circ}C)$	T _m (°C)	T _l (°C)
5	361	403	451	42	840	908
10	362	405	451	43	842	915
15	366	408	453	42	843	944
20	368	410	455	42	844	952
25	369	413	458	44	846	933

Tableau III.7 : Températures caractéristiques mesurées à différents taux de chauffage pour l'alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ synthétisé par la trempe sur roue melt-spinning.

III .2.4 Comparaison entre les échantillons massifs et rubans

La comparaison des valeurs trouvées entre les échantillons massifs effectuée sur la partie cylindrique et ruban obtenu par DSC avec une vitesse de chauffage égale à 10°c/min, montre qu'on peut mettre en évidence des écarts relativement très proches (T_g, T_x T_m et T₁). L'état amorphe est confirmé par analyse thermique pour les échantillons massifs et rubans où deux pics intenses de cristallisation sont visibles, la température de transition vitreuse est clairement décelable. D'autre part, il est important de noter que, l'étendue du liquide surfondu $\Delta T = T_{x1}$ -T_g, la température de transition réduite $T_{rg} = T_g/T_1$ et $\gamma = T_x/(T_g+T_1)$, calculée avec les températures en degré °C, sont quasiment les mêmes pour les deux formes des échantillons qui sont regroupées dans le tableau III.3 et III.6.

III .3 Cinétique de la cristallisation

Il est connu que les alliages amorphes sont thermodynamiquement métastables (état hors équilibre), l'augmentation de la température peut transformer ces alliages à des états cristallins qui sont thermodynamiquement stables (État équilibre). Cependant, la cristallisation des verres métalliques peut être étudiée expérimentalement par des traitements thermiques en utilisant les techniques d'analyse isotherme ou non isotherme. Dans cette étude, la cinétique de cristallisation a été présentée en fonction de la température de recuit dans le système d'alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀X₅ (X=Nb,Ta,Ti) des verres massifs. La cristallisation isotherme a été examinée par diffraction des rayons X couplée avec un four par un chauffage in situ (HT-XRD).

III .3.1 Analyse structurale

L'évolution structurale pendant le chauffage a été étudie par diffraction des rayons X du composé $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ta, Ti) sous formes massives effectuées sur la partie inférieure (Figure III.19). La figure III.19 présente une série de spectres des Rx, à des températures de recuits différentes.

A température ambiante, les spectres de diffraction est apparemment celui d'un amorphe, aucune trace des phases cristallines jusqu'à la première étape de la dévitrification. En début de dévitrification (entre 350°C et 400°C), est liée plupart du temps avec la formation de la phase de quasi-cristalline, aux valeurs de 20 suivantes 38,44; 39,40; 42,51 pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, 31,64; 38,22; 39, 35; 69,04 pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ et 35,54; 36,84; 38,26; 44,73; 66,97 pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$.

À partir de 450°C, les phases quasi-cristallines ont quasiment disparu, qui signifié que la cristallisation est débutée à 450°C, les structures est donc partiellement cristallisée et s'étale jusqu'à 550°C, dans cette gamme de températures le taux de cristallisation augmente et l'échantillon devenu entièrement cristallisé. Les atomes se sont arrangés suivant un ordre à longue distance due à l'agitation thermique qui facilite la mobilité atomique. Les phases apparues sont principalement Zr_2Ni , Zr_2Cu , Zr_2Al , cubique Zr_2Ni , tétragonal Zr_2Ni dans les échantillons $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$.



Figure III.19 : Spectres des Rx des échantillons massifs effectuées sur la partie cylindrique du composite $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti).

III .4 Propriétés mécaniques dans l'état amorphe

Nous diviserons cette partie en deux pour aborder successivement les propriétés macroscopiques (essais de compression) des mesures de module d'Young ainsi que des essais de dureté seront analysés.

III .4.1 propriétés macroscopiques (essais de compression)

Des essais de compression ont été réalises sur des échantillons amorphes massifs effectués sur la partie cylindrique 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).

Cas d'échantillon massif Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅

Le comportement mécanique a été étudié par des compressions uniaxiales en condition quasi statique. Des essais de traction sont rarement présentés car :

* la préparation des échantillons est difficile car le matériau est très dur, fragile et les poudres produites lors de l'usinage très inflammables.

* les mécanismes de déformation font que l'initiation d'une bande de cisaillement conduit inévitablement à la rupture de l'échantillon en traction.

La figure III.20 rapporte une courbe de contrainte et déformation vraies en compression à température ambiante et vitesse de déformation constante $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour un verre massif effectué sur la partie cylindrique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$. La valeur de la limite à rupture est de σ_f =2022 ± 22 MPa, la déformation élastique de 2.02 % suivi d'une petite contrainte en plastique dans la gamme 2.02-2.12%. Le module d'Young de 100 GPA, qui est plus grand que ceux du $Zr_{65}A_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}\cdot Ag_x$ (x=5 and 10 at. %), mais est comparable à celui de l'alliage $Zr_{65}A_{17.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ contenants 85% quasi-cristal , $Zr_{58}Al_9Ni_9Cu_{14}Nb_{10}$ contenant 90% quasi-cristal et $Zr_{66.4}Nb_{6.5}Cu_{10.5}Ni_{8.7}$ Al $_8$ de diamètre de 5 mm . l'élasticité n'est supérieure de plusieurs fois que cela $Al_{63.5}Cu_{24.5}Fe_{12}$ et $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ constituants de phase quasi-cristal de type icosaédrique, ainsi que la valeur mesurée de module de Young est beaucoup inférieure à ceux des quasi-cristal conventionnels comme montrés dans le Tableau III.8 .



Figure III.20 : Courbe de déformation en compression d'un alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅

Matériaux	Phase constituants	Effort élastique limite $\sigma_f(Mpa)$	Déformation élastique limite ϵ_e (%)	Module de Young E (GPa)
Al ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀ [151]	I-phase	520 (rupture)	0.3	200
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ [152]	I-phase	250 (rupture)	0.35	172 [153]
Zr ₆₅ A _{17.5} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Ag ₅ [154]	BMGs	1650 (rupture)	1.95	84.5
Zr ₆₅ A _{17.5} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Ag ₅ [154]	85% quasicristal +15% verre	1200 (rupture)	1.5	90
Zr ₅₈ Al9Ni9Cu14Nb10 [155]	90% quasicristal +10% verre	1800 (rupture)	2.0	92
$\begin{array}{c} Zr_{66.4}Nb_{6.5}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8\\ [156] \end{array}$	BMGs Ø5 mm	1900(rupture)	2.4	82
Zr ₅₉ Nb ₅ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ (ce travail) [157]	BMGs	2022(rupture)	2.02	100

Tableau III.8 : les propriétés mécaniques des matériaux actuels comparés avec base d'Alet Zr d'alliage non cristallin.

Comme cela a déjà été indiqué, quelle que soit la composition du verre métallique massif base Zr étudiée, la rupture qui intervient en compression ne se produit pas par la propagation d'une unique bande de cisaillement. Les fragments obtenus sont nombreux, de tailles très variables et présentant à l'œil des aspects différents.





Figure III.21 : Observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage $Zr_{59}Nb_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ après rupture lors de l'essai en compression(a) Image d'une partie latérale montrant l'émergence des rivières de cisaillement(b) faciès de rupture ductile avec une structure en veines cisaillées.

La figure III.21 présente ainsi, de manière schématique, le profil d'un morceau d'échantillon après compression à température ambiante. L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) figure III.21a révèle, de manière marquée, des rivières de nombre élevé et prédomine dans la surface, qui montre clairement une rupture du type fragile (indiqué par des flèches).

La surface de rupture semble se composer d'un nombre élevé de petites zones de rupture, qui mène à la rupture des échantillons, comme indiqué dans figure III.21b. Elle indique que la rupture des verres métalliques peut se produire en mode de cisaillement ou en mode de coupure, selon les éléments et la microstructure constitutifs en détail. L'observation MEB de la surface I présentée par la figure III.21b révèle un faciès de rupture fréquente pour le verre métallique massif. La structure en veines cisaillées de la surface de rupture indiquée par la région I est caractéristique d'un écoulement visqueux et d'une grande déformation. La région II a été probablement provoquée par une rupture du type fragile qui correspond à la propagation d'une fissure lors de la rupture, cette zone II est lisse dite zone miroir.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) est une méthode qui nécessite un appareillage complémentaire sur un microscope électronique et utilise les interactions électrons matière. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de rayons X, dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés. La détection des rayons X se fait en fonction de l'énergie spectrométrie à dispersion, EDS Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. Ce travail, d'analyse a été réalisé à l'Institut Jean Lamour université Henri Poincaré NANCY France.

De même que pour le précédent échantillon la surface de rupture de verre après l'essai de compression a été analysée au MEB par la détection des rayons X qui se fait en fonction de l'énergie spectrométrie à dispersion, EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. La figure III.22 (a et b) présente les spectres d'analyse par EDS obtenus à deux points de surface A et B. Sur les deux spectres réalisés sur un fragment différent, on retrouve les éléments composant de verre Zr₅₉Nb₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀: Zr, Cu, Al et Nb. Ni est bien présent sur les deux spectres. Par contre, nous considérons pour les spectres d'analyse que l'alliage ne contient pas d'oxygène.les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.9.

Dans les conditions des analyses réalisées, la précision sur les mesures est de l'ordre de ± 1 % at.les deux points A et B des compositions proches (Tableau III.9) des compositions visées et la méthode d'élaboration est satisfaisante.



Figure III.22 : résultat EDS d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ à partir de la surface de rupture dans la figure III.21 à deux points différents. (a) point A(b) point B.

Point	Zr (% at)	Cu (% at)	Al (% at)	Ni (% at)	Nb (% at)
Α	56.86	20.56	11.16	5.70	5.72
В	54.81	16.93	13.36	10.88	4.02

Tableau III.9 : Compositions chimiques de verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ à deux points de surface A et B.

L'analyse par spectrométrie électrons Auger est devenue l'une des plus utilisées pour l'étude des surfaces, permet de caractériser les atomes situés à la surface d'un corps cristallin ou amorphe et de préciser la nature de leurs liaisons.

Le principe de la méthode repose sur un bombardement un matériau par des électrons, ces électrons sont utilisés en microscopie électronique à balayage (MEB). Sous l'effet de l'impact du faisceau d'électrons primaires, un électron d'une couche interne (E_W) est expulsé. Le trou ainsi créé, sera occupé par un électron provenant d'une couche externe (E_X). L'occupation de ce trou s'accompagne d'un transfert d'énergie de cet électron à un électron d'une couche plus externe (E_Y). L'énergie transférée ($E_W - E_X$) provoque l'éjection de l'électron de la couche (E_Y) hors du solide : c'est l'électron Auger ; ou bien cette énergie est émise sous forme de photons x. L'énergie cinétique des électrons Auger est caractéristique de l'élément considéré. Elle est fonction de son numéro atomique Z, du travail de sortie de surface et des trois niveaux mis en jeu lors de l'éjection de l'électron Auger. Cette énergie s'écrit sous la forme.



$$E = \frac{1}{2}mv^2 = (E_{\rm W} - E_{\rm X}) - E_{\rm Y}$$

Figure III.23 : Diagramme des interactions d'un électron avec un échantillon solide Microanalyse : émission des électrons (a) ; AES : émission d'électrons Auger (b).

L'énergie cinétique des électrons Auger est comprise entre 20 eV et 2000 eV. Chaque élément du tableau périodique possède une série de transition Auger qui lui est propre, et peut ainsi être identifié.

Dans ce travail, les échantillons ont été observés par microscopie électronique et analysés par spectrométrie Auger (Institut Jean Lamour Dpt Chimie et Physique des Solides et des Surfaces Faculté des sciences et techniques NANCY FRANCE). Dans la chambre d'analyse, la pression était de 9.10^{-10} mbar. L'énergie des électrons a été fixée à 10 Kv et le courant d'échantillon à 20 nA. Les compositions superficielles ont été mesurées sur des surfaces d'environ $3600\mu m^2$.

L'abrasion ionique a été utilisée pour éliminer les polluants adsorbés sur la surface des échantillons. L'introduction d'argon dans le canon à ions a porté la pression dans la chambre d'analyse à environ 3.10⁻⁷ mbar. L'énergie des ions a été fixée à 3Kv et l'intensité d'émission à 2,5 mA. Le courant d'échantillon mesuré était d'environ 500 nA.

La figure III.24 présente des spectres des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région1 et 2.Le spectre de la région 1 est caractérisée par toutes les transitions Auger possibles du Zr sont observées, MN2, LM5, LM2 et LM1 et les énergies cinétiques dés l'électron Auger respectivement est 149,1680.8, 1841.24, 1926.04 eV. Il est précédé deux pics de Cu à 841.87 et 933.56 eV est notée LM4 et LM2. Nous remarquons que le petit pic Auger de l'Al attendu à 1389.69 est notée KL1.Un pic de carbone et deux pics d'oxygène relativement faible par rapport au zirconium, sont apparu à 271.6eV noté KL1 pour C et 484.31, 510.0 eV noté KL1, KL2 respectivement pour O. les pics d'oxygène sont relativement importants est mesurés, ce qui montre que les fragments à la surface du verre Zr₅₉Nb₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ correspondent à la couche d'oxyde de ZrO2 présente à la surface du verre Zr₅₉Nb₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ après rupture. Concernant le spectre de la région 2 donne presque même résultats sauf l'absence de pic Auger de l'Al et apparussent d'autre transitions Auger du Zr sont détectées, LM4, LM3, et l'énergie caractéristiques des électrons Auger respectivement est 1692.25, 1776.29. Les valeurs sont en accord avec ceux de la littérature (voir la figure III.25) pour les deux régions.

Les résultats des transitions, des énergies cinétiques des électrons Auger et analyses chimiques sont présentées dans le Tableau III.10 et Tableau III.11 pour les deux régions différentes 1 et 2. La présence d'oxygènes a été également observée à différentes régions avec des taux entre 39.9% et 45.4% et pourcentage négligeable par le carbone de 3.3%

et 3.8%. Ces valeurs des taux d'oxygène et de carbone s'expliquent sans aucun doute par une contamination superficielle de l'échantillon.

Le taux d'oxygène mesuré par EDS sur l'alliage $Zr_{59}Nb_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ est proche de 0 qui n'a pas en accord avec les analyses effectuées par spectrométrie Auger. Cette différence due à la contamination qui dans le cas de la spectrométrie Auger conduit à des résultats complètement faussés.



Figure III.24 : spectres Auger d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$ pour les deux régions différentes 1 et 2.

Name	Start	Peak	End KE	Heiaht	FWHM	Area (P)	Area (N)	At. %	F 10kV
	KE	KE	-	CPS	eV	CPS.eV			CRR4
C KL1	257.2	271.6	279.4	4377.4	10.3	57458.1	103528.2	3.8	0.555
O KL1	501.0	510.0	523.5	53460.2	7.3	465102.7	1096940.5	39.9	0.424
Cu LM2	887.5	915.3	929.7	5241.8	11.7	125989.0	186374.3	6.8	0.676
Al KL1	1383.7	1392.2	1403.3	3967.4	10.4	40622.6	188942.5	6.9	0.215
Zr LM2	1796.2	1833.6	1853.9	16625.0	30.0	487257.4	1174114.1	42.7	0.415

Tableau III.10 : tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région1.

Name	Start	Peak	End KE	Height	FWHM	Area (P)	Area (N)	At. %	SF 10kV
	KE	KE		CPS	eV	CPS.eV			CRR4
C KL1	261.4	272.8	285.2	5954.4	8.6	77066.1	138857.9	3.3	0.555
O KL1	501.0	510.0	525.5	90603.5	7.3	804000.5	1896227.6	45.4	0.424
Cu LM2	895.7	917.0	925.5	13236.3	11.4	170776.8	252628.5	6.1	0.676
Zr LM2	1799.7	1834.2	1859.8	29523.9	23.9	784284.3	1889841.8	45.2	0.415

Tableau III.11 : tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion surla région2.



Figure III.25 : Énergies caractéristiques des électrons Auger

Cas d'échantillon massif Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅

La figure III.26 rapporte une courbe de contrainte et déformation vraies en compression à température ambiante et vitesse de déformation constante 5×10^{-4} s⁻¹ pour un verre massif effectué sur la partie 1 Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅. La valeur de la limite à rupture est de σ_f =2041 ± 22 MPa, La rupture peut se produire après une petite déformation élastique de 2.13 %, le comportement pour ce type de sollicitation se rapproche d'une forme plastique dans la gamme 2.13-2.24%. Le module d'Young de 95 GPA. Ces valeurs sont dans la gamme des caractéristiques mécaniques générales des verres métalliques à base zirconium qui est semblable a cela a rapporté pour Zr_{48.5}Cu_{46.5}Al₆(Ø2mm et Ø3mm), Zr₅₃Cu₂₂Ni₉Al₈Ta₈ (Ø2mm),Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al₈Ta_{6.4}(Ø3mm) et Zr_{52.25}Cu_{28.5}Ni_{4.75}Al_{9.5}Ta₅ (Ø3mm) à l'exception de quelques compositions qui présentent des résistances mécaniques spectaculaires allant jusqu'au 3-4 GPa, par exemples dans les alliages à base de Fe comme montré dans le Tableau III.12.



Figure III.26: Courbe de déformation en compression d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$

Composition (at %)	Echantillon	Effort élastique limite σ_f (Mpa)	Déformation élastique limite ε_e (%)	Module de Young E (GPa)
Zr _{48.5} Cu _{46.5} Al ₆ [158]	Ø2mm	1894 (rupture)	7.7	
Zr _{48.5} Cu _{46.5} Al ₆ [158]	Ø3mm	1910 (rupture)	6.4	
Zr ₅₃ Cu ₂₂ Ni ₉ Al ₈ Ta ₈ [159]	Ø2mm	1860(rupture)	2.01	99
Zr _{66.4} Cu _{10.5} Ni _{8.7} A ₁₈ Ta _{6.4} [160]	Ø3mm	1824 (rupture)	1.85	102
Zr _{52.25} Cu _{28.5} Ni _{4.75} Al _{9.5} Ta ₅ [161]	Ø3mm	1909(rupture)	1.99	90
$Zr_{52.25}Cu_{28.5}Ni_{4.75}Al_{9.5}Ta_5\ [161]$	Ø5mm	1821 (rupture)	1.87	103
Fe _{65.5} Cr ₄ Mo ₄ Ga ₄ P ₁₂ C ₅ B _{5.5} [162]	Ø2mm	3230(rupture)	2.03	160
Fe _{65.5} Cr ₄ Mo ₄ Ga ₄ P ₁₂ C ₅ B _{5.5} [162]	Ø2.5mm	3270(rupture)	1.19	170
$[(Fe_{0.8}\text{-}Co_{0.2})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ [163]	Ø2mm	4050(rupture)	0.02	203
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ta ₅ [164] (ce travail)	Ø2mm	2041(rupture	2.13	95

Tableau III.12 : les propriétés mécaniques des matériaux actuels comparés avec base d'Zr et Fe d'alliage non cristallin

Un faciès de rupture après essai de compression sur un cylindre de 2mm de diamètre est rapporté sur la figure III.27. On observe deux zones de rupture différentes (Surface A et Surface B de figure III.27 a) qui menée d'étudier deux types de surface.

*Surface A : rupture ductile

L'observation MEB de la surface A présentée par la figure III.27(a) révélé un faciès de rupture fréquente pour notre échantillon $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀. Ce profil de type "veines" contenu dans un plan à environ 45° de l'axe de compression suggère que la rupture intervient par cisaillement dans un volume de matière visqueuse [165].

*Surface B : rupture fragile

L'observation de la surface B révèle la présente de motifs très différents et montre clairement une rupture du type fragile (figure III.27(a)). La rupture ne se produit pas dans un seul plan mais suivant différentes facettes. Celles-ci peuvent prendre des orientations très différentes entre elles et correspondent chacune à la propagation d'une fissure lors de la rupture de l'échantillon [166] et [167]. Les facettes se composent de deux zones :





Figure III.27: Observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ après rupture lors de l'essai en compression(a) Observation MEB de l'interface entre les surfaces A et B (b) Faciès de type "veines" en électrons secondaires.

zones lisses $\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$ dites zones "miroir" et de zones où se situent des arêtes parallèles entres elles $\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ et des flèches dites zone "rivière".

Dans la region A l'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) qu'une vue agrandie est illustrée par la figure III.27(b). On observe une structure en veines cisaillées de la surface de rupture est caractéristique d'un écoulement visqueux et d'une grande déformation comme indiquées par des flèches. On remarque également sur la surface des gouttelettes d'alliages, confirmant une fusion localisée. La déformation plastique lors de l'écoulement dans la bande de cisaillement produit une élévation de température, mais n'est pas suffisante pour justifier une fusion de l'alliage. Ainsi, bien que la rupture soit fragile d'un point de vue macroscopique, ces observations mettent en avant des signes de plasticité localisée.

Si ont compare ces observations à celles qui sont généralement obtenues dans le cas des verres base Zr, c'est ce type de faciès qui est observé systématiquement dans l'état amorphe sur un unique plan de cisaillement.



Figure III.28 : résultat EDS d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ à partir de la surface de rupture dans la figure III.27.

De même que pour le précédent échantillon la surface de rupture de verre après l'essai de compression a été analysée au MEB par la détection des rayons X qui se fait en fonction de l'énergie spectrométrie à dispersion, EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. La figure III.28 présente le spectre d'analyse par EDS obtenus à un point de surface. Sur le spectre réalisé sur un fragment différent, on retrouve les éléments composant de verre $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$: Zr, Cu, Al et Ta. Ni est bien présent sur le spectre. Par contre, nous considérons pour le spectre d'analyse que l'alliage ne contient pas d'oxygène. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.13.

Point	Zr (% at)	Cu (% at)	Al (% at)	Ni (% at)	Ta (% at)
Α	59.37	17.29	9.96	7.73	5.65

Tableau III.13: Compositions chimiques de verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ à un point de surface A.

Les compositions chimiques à un point de surface A ont conduit à identifier les différents constituants de verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$. Il s'agit principalement de zirconium (59. 37%). Par la suite les autres éléments ainsi que Cu (17.29%), Al (9.96%), Ni (7.73%) et à la fin Ta (5.65%).ces résultats démontrent que sont assez proches des compositions visées et la méthode d'élaboration est satisfaisante.

La figure III.29 présente des spectres des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région1 et 2.Le spectre de la région 1 est caractérisée par toutes les transitions Auger possibles du Zr sont observées, MN2, LM5, LM4, LM2 et LM1 et les énergies cinétiques des l'électron Auger respectivement sont 152 ; 1683 ; 1769 ; 1845 ; 1930 eV. Il est précédé quatre pics de Cu à 735 ; 781 ; 850 et 927 eV est notée LM5, LM4, LM3 et LM2. Nous remarquons que le petit pic Auger de l'Ta attendu à 382 eV est notée LM4 et de l'Al notée KL1 d'énergie cinétique 1390 eV .Un pic de carbone et deux pics d'oxygène relativement important par rapport au zirconium, sont apparu à 275.6eV noté KL1 pour C et 477 ; 501 eV noté KL1, KL2 respectivement pour O. les pics d'oxygène sont relativement importants est mesurés, ce qui montre que les fragments à la surface du verre $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8$ Al_{10} correspondent à la couche d'oxyde de ZrO2 présente à la surface du verre $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8$ Al_{10} après rupture. Concernant le spectre de la région 2 donne presque même résultats sauf la présence d'autres transitions Auger du Ni est détectées, LM5, LM4, LM2 et les énergies caractéristiques des électrons Auger respectivement est 712 ; 781et 850eV et l'absence deux pics de Cu notée LM5, LM3. Les valeurs sont en accord avec ceux de la littérature (voir la figure III.25) pour les deux régions.



Figure III.29: spectres Auger d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ pour deux régions différentes.
Name	Start	Peak	End KE	Height	FWHM	Area (P)	Area (N)	At. %	SF 10kV
				653	ev	CF3.ev			
C KL1	259.3	264.5	269.2	3497.1	4.4	22660.8	40830.3	0.59	0.555
Ta LM4	369.3	382.4	393.4	8285.9	14.0	125244.8	452147.1	6.51	0.277
O KL1	501.0	509.9	524.6	176224.5	7.2	1563958.5	3688581.4	53.09	0.424
Cu LM2	889.8	916.9	927.8	15236.2	10.5	250113.7	369990.7	5.32	0.676
AI KL1	1387.5	1393.3	1399.3	4761.8	8.0	36803.3	171178.3	2.46	0.215
Zr LM2	1805.9	1833.5	1855.6	41067.2	22.1	923604.3	2225552.7	32.03	0.415

 Tableau III.14 : tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur

la région1.

Name	Start	Peak KE	End	Height	FWHM eV	Area (P)	Area (N)	At. %	SF 10kV
	KE		KE	CPS		CPS.eV			CRR4
C KL1	265.5	273.2	279.4	5200.5	7.0	40519.2	73007.5	1.6	0.555
Ta LM4	365.5	381.2	391.1	8929.7	14.1	140376.4	506773.9	10.8	0.277
O KL1	501.0	510.9	527.3	80276.5	7.5	739845.2	1744917.9	37.2	0.424
Ni LM7	697.4	707.8	719.5	6808.4	15.6	92685.1	333399.6	7.1	0.278
Cu LM2	889.3	916.9	931.4	21169.9	12.2	335326.9	496045.7	10.6	0.676
Al KL1	1381.8	1391.3	1398.0	6742.1	9.0	60262.2	280289.4	6.0	0.215
Zr LM2	1813.7	1835.8	1853.5	24337.7	21.0	522593.6	1259261.6	26.8	0.415

Tableau III.15 : tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région1.

Les résultats des transitions, des énergies cinétiques des électrons Auger et analyses chimiques sont présentés dans le Tableau III.14 et Tableau III.15 pour les deux régions différentes 1 et 2. La présence d'oxygènes a été également observée à différentes régions avec des taux entre 53.09% et 37.2% et pourcentage négligeable par le carbone de 0.59% et 1.6%. Ces valeurs des taux d'oxygène et de carbone s'expliquent sans aucun doute par une contamination superficielle de l'échantillon.

Le taux d'oxygène mesuré par EDS sur l'alliage $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ est proche de 0 qui n'a pas en accord avec les analyses effectuées par spectrométrie Auger. Cette différence due à la contamination qui dans le cas de la spectrométrie Auger conduit à des résultats complémentent faussés.

Cas d'échantillon massif Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅

La figure III.30 rapporte une courbe de contrainte et déformation vraies en compression à température ambiante et vitesse de déformation constante $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sont testées de la même façon que précédemment pour un verre massif effectué sur la partie 1 Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅. Cette expérience renseigne aucune trace de plasticité macroscopique n'est visible sur la courbe de compression mais on peut remarquer une amélioration de la contrainte à rupture. La valeur de la limite à rupture est de $\sigma_f = 1860 \pm 22$ MPa, La rupture peut se produire après une petite déformation élastique de 1.9 %. Associé à un module d'Young apparent mesuré vers 97 GPA. La rupture génère principalement la formation de nombreux morceaux de petite taille. . Ces valeurs sont des dans la gamme caractéristiques mécaniques générales des verres métalliques à base zirconium qui est semblable a cela a rapporté pour $Zr_{41,2}$ Ti_{13,8} Cu_{12,5} Ni₁₀ Be_{22,5} , $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$, $Zr_{53,9}Al_{9,8}Ni_{4,9}Cu_{29,4}W_2$ et $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$ comme montré dans le Tableau III.16.



Figure III.30 : Courbe de déformation en compression d'un alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅

Composition (at %)	Echantillon	Effort élastique limite σ_f (Mpa)	Déformation élastique limite ϵ_e (%)	Module de Young E (GPa)
$Zr_{41,2} Ti_{13,8} Cu_{12,5} Ni_{10} Be_{22,5}$ [167]	Ø3mm	1930 (rupture)		99
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀ [168]	Ø2mm	1850(rupture)	2.1	95
Zr ₅₅ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ [169]	Ø2mm	1798.7 (rupture)	2.33	77.4
$Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_{5}[169]$	Ø2mm	1895.6 (rupture)	1.83	110
$Zr_{53.9}Al_{9.8}Ni_{4.9}Cu_{29.4}W_{2}[170]$	Ø3mm	1980(rupture)	2.56	92.2
Zr ₅₉ Cu ₁₈ Ni ₈ Al ₁₀ Ti ₅ [172] (ce travail)	Ø2mm	1860(rupture)	1.9	97

Tableau III.16 : les propriétés mécaniques des matériaux actuels comparés avec base d'Zr d'alliage non cristallin.

Dans la suite de ce travail nous présentons une micrographie d'un faciès de rupture l'ors d'essai de compression sur un cylindre de 2mm de diamètre est analysé par MEB qui rapporté sur la figure III.31. L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) dans la figure III.31(a) révélé, de manière marquée, deux zones de rupture différentes (Surface A et Surface B). La surface A est une surface de fracture provenant la propagation d'une bande (des rivières indiqué par des flèches rouges) de cisaillement primaire et la surface B apparues des bandes de cisaillement secondaires lors de la déformation. Les deux zones montrent clairement une rupture de type fragile. Le faciès de rupture de figure III.31(b) montrent, deux zone de rupture différentes(Surface I et Surface II). Zones lisses 1 dites zones miroir" et de zones II (flèches bleues) où se situent des arêtes parallèles entres elles qui a été formée en plusieurs étapes dites zone "rivière".

Pour l'alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ et comme le montre les figure III.31(a) et (b) qui révèlent une absence total de faciès de type "veines" et coexistent avec d'autres surfaces lisses et rivière montrant des étapes proche d'une rupture fragile.



Figure III.31: Observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ après rupture lors de l'essai en compression(a)et (b).

De même que pour le précédent échantillon la surface de rupture de verre après l'essai de compression a été analysée au MEB par la détection des rayons X qui se fait en fonction de l'énergie spectrométrie à dispersion, EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. La figure III.32 (a et b) présente les spectres d'analyse par EDS obtenus à deux points de surface A et B. Sur les deux spectres réalisés sur une fraction différente, on retrouve les éléments composant de verre $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$: Zr, Cu, Al, Ni et Ti est bien présent sur les deux spectres. Par contre, nous considérons pour les spectres d'analyse que l'alliage ne contient pas d'oxygène.les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.17.

Point	Zr (% at)	Cu (% at)	Al (% at)	Ni (% at)	Ti (% at)
Α	56.50	16.19	9.28	10.84	7.19
В	54.98	20.05	12.25	6.85	5.87

Tableau III.17: Compositions chimiques de verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ à deux points de surface A et B.

Une analyse EDS réalisée sur $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ nous a permis de vérifier la composition chimique de l'alliage obtenu. Les compositions chimiques à deux points de surface A et B ont conduit à identifier les différents constituants de verre métallique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ (tableau III.17). Il s'agit principalement de zirconium (56.50% et 54.98%). Par la suite les autres éléments ainsi que Cu (16.19% et 20. 05%), Al (9.28% et 12.25%), Ni (10.84% et 6.85%) et à la fin Nb (7.19% et 5.87%).ces résultats démontrent que sont assez proches des compositions visées et la méthode d'élaboration est satisfaisante.



Figure III.32 : résultat EDS d'un alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ à partir de la surface de rupture dans la figure III.31 à deux points différents. (a) point A(b) point B.

La figure III.33 présente des spectres des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion sur la région1 et 2.Le spectre de la région 1 est caractérisée par toutes les transitions Auger possibles du Zr sont observées, MN2, LM5, LM2 et LM1 et les énergies cinétiques des l'électron Auger respectivement est 157 ; 1676 ; 1844 ; 1922 eV. Il est précédé trois pics de Cu à 712 ; 826 et 923 eV est notée LM5, LM4 et LM2. Nous remarquons deux pics Auger de l'Ti attendu à 382 et 421 eV est notée LM4 et LM2. Par ailleurs, on' a pu observé trois pics de Ni à 712 ; 762 et 849eV est notée LM5, LM4 et LM2 et aussi un pic d'Al notée KL1 d'énergie cinétique 1381 eV. Un pic de carbone et deux pics d'oxygène relativement important par rapport au zirconium, sont apparu à 277eV noté KL1 pour C 485; 505 eV noté KL1, KL2 respectivement pour O. les pics d'oxygène sont et relativement important est mesuré, ce qui montre que les fragments à la surface du verre Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ correspondent à la couche d'oxyde de ZrO2 présente à la surface du verre Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ après rupture. Concernant le spectre de la région 2 donne presque même résultats sauf l'absence un pic de Ti notée LM2. Les valeurs sont en accord avec ceux de la littérature (voir la figure III.25) pour les deux régions.





Name	Start KE	Peak KE	End KE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	At. %	SF 10kV CRR4
C KL1	257.2	269.8	278.9	12782.8	16.0	186638.9	336286.2	4.6	0.555
Ti LM4	369.2	382.0	391.3	16852.8	12.8	210320.6	759280.1	10.4	0.277
O KL1	501.0	510.9	525.0	106766.8	7.5	947221.6	2234013.3	30.5	0.424
Ni LM7	699.5	711.6	721.4	12082.4	14.2	159565.0	573974.7	7.8	0.278
Cu LM2	883.7	916.8	927.4	53930.0	11.6	859952.7	1272119.3	17.4	0.676
AI KL1	1377.8	1390.5	1401.6	11483.5	13.0	150394.8	699510.8	9.5	0.215
Zr LM2	1805.9	1833.5	1849.8	25588.2	22.1	604000.7	1455423.5	19.9	0.415

Tableau III.18 : tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion surla région1.

Name	Start KE	Peak KE	End KE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	At. %	SF 10kV CRR4
C KL1	257.7	271.1	279.5	5809.9	13.2	75190.4	135478.2	5.3	0.555
Ti LM4	375.2	383.5	395.3	3736.2	12.7	48224.4	174095.1	6.8	0.277
O KL1	501.0	511.0	521.3	47794.8	7.5	426090.7	1004930.8	39.3	0.424
Ni LM7	697.5	707.9	719.4	4127.0	14.4	61039.7	219567.4	8.6	0.278
Cu LM2	897.5	916.9	925.5	13376.5	10.9	175127.3	259064.0	10.1	0.676
AI KL1	1383.6	1391.4	1399.7	3117.8	13.4	37017.6	172174.9	6.7	0.215
Zr LM2	1811.8	1834.3	1847.8	11968.6	21.8	246256.6	593389.5	23.2	0.415

Tableau III.19: tableau quantitatif des pics Auger mesurés après 2 heures d'abrasion surla région2.

Les résultats des transitions, des énergies cinétiques des électrons Auger et analyses chimiques sont présentées dans le Tableau III.18 et Tableau III.19 pour les deux régions différentes 1 et 2. La présence d'oxygènes a été également observée à différentes régions avec des taux entre 30.5% et 39.3% et pourcentage négligeable par le carbone de 4.6% et 5.3%. Ces valeurs des taux d'oxygène et de carbone s'expliquent sans aucun doute par une contamination superficielle de l'échantillon.

Le taux d'oxygène mesuré par EDS sur l'alliage $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ est proche de 0 qui n'a pas en accord avec les analyses effectuées par spectrométrie Auger. Cette différence due à la contamination qui dans le cas de la spectrométrie Auger conduit à des résultats complémente faussés. Ceci indique un degré d'oxydation relativement élevé pour la superficielle de l'échantillon examiné. La formation de cet oxyde de ZrO2 est probablement due à la présence d'oxygène résiduel dans l'échantillon.

III .4.2 Essais de dureté

Des essais de dureté Vickers ont été réalisés sur un Duromètre Vickers Zwick/ZHV10. Pour toutes les essais, des charges de 300g, 1000g, 2000g, 3000g et 5000g ont étais utilisées avec un temps de maintien de 10s pour les composés $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb,Ta,Ti) sous forme cylindrique dans des zones différentes de la surface à analyser. Les échantillons ont tous été polis mécaniquement jusqu'à obtenir un poli miroir par polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min.



Figure III.34 : Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅ sous forme cylindrique observé en microscope optique.



Figure III.35 : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté

Les images de la figure III.34 illustrent l'évolution de l'empreinte de dureté effectuée à température ambiante avec l'augmentation de la charge. Nous constatons l'agrandissement de la taille de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, signifiant l'élévation de la dureté (figure III.35).

Essais de dureté à donné la valeur de 599 HV pour une masse de 3 Kg. La loi de Tabor permet de lier la dureté à la limite élastique par :

$$\sigma = \frac{H}{3} = \frac{5,99}{3} = 1.996 \,\text{GPa}$$

Cette valeur est très proche de celle mesurée par compression. La constante 3 au dénominateur a été déterminée pour les matériaux cristallins mais reste valable pour les verres métalliques.





Figure III.36 : Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅ sous forme cylindrique observé en microscope optique

Des essais de dureté effectuée à température ambiante ont été réalisés pour la composition $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$ pour différentes charges, chaque charge induit un changement de l'empreinte montré dans la figure III.36. Nous constatons l'agrandissement de la taille

de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, signifiant l'élévation de la dureté (figure III.37).



Figure III.37 : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté

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

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

Essais de dureté à donné la valeur de 545 HV pour une masse de 3 Kg. En utilisant la loi de Tabor on devrait alors trouver une contrainte de $\sigma_x = 1,816$ GPa. Il est néanmoins intéressant de noter que cette valeur est relativement proche de celle mesurée par compression et donc que la loi de Tabor peut être grossièrement vérifiée dans le cas de verre métallique Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅.



Figure III.38: Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ta₅ sous forme cylindrique observé en microscope optique

La figure III.38 présente des données expérimentales d'essais de dureté effectués à température ambiante avec différentes charges, fait sur le cylindre amorphe de l'alliage $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$. Il est intéressant de noter que l'agrandissement de l'empreinte est dû à l'augmentation de la charge. Signifiant l'élévation de la dureté (figure III.39).



Figure III.39 : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté

Ensuite, essais de dureté Vickers à donné la valeur de 580 HV pour une masse de 3 Kg. La loi de Tabor permet de lier la dureté à la limite élastique par :

$$\sigma = \frac{H}{3} = \frac{5,80}{3} = 1,933 \text{ GPa}$$

Cette valeur est légèrement inferieur 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.

III .4.3 Effet de l'adition Nb, Ta et Ti dans le système Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀X₅

On peut conclure à titre comparatif que les essais en compression à température ambiante pour les échantillons massifs sous forme cylindrique de 2 mm d'épaisseur après l'addition Nb, Ta et Ti dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$, donne des courbes contraintes/déformation des trois échantillons de chaque composition une contrainte à rupture très élevée et un grand domaine de déformation élastique, l'inconvénient majeur étant l'absence relativement de ductilité. Comme précédemment, une petite trace de plasticité macroscopique est visible sur les courbes de compression pour les verres $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Nb₅ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Ta₅ ce type de comportement observé est de type quasi fragile où la rupture se produit après quelques pourcents de déformation plastique associée d'une génération d'un nombre plus important de bandes de glissement. Par contre l'absence de déformation plastique macroscopique ou la rupture se produit sans écoulement plastique notable pour $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Ti₅ ce type purement fragile. En réalité, lorsque la contrainte peut être localement accommodée, c'est-à-dire lorsque le verre contient suffisamment de volume libre, la matière s'écoule dans une bande de cisaillement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Pour les verres $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Nb₅ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Ta₅, la contrainte à rupture est proche des 2000Mpa et dépasse légèrement 1800 Mpa pour le verre $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Ti₅. Alors que l'ajout de 5% de Nb, Ta fait augmenter la contrainte à rupture, l'ajout de5% de Ti fait chuter celle-ci plus notablement. Pour toutes les compositions testées, les pentes des courbes de compression représentées sur la figure III.40 sont approximativement parallèles entre elles.



Figure III.40 : Compression à température ambiante pour les différentes nuances de verres bases Zr élaborées.

Les modules d'Young mesuré sur les courbes de compression présente que peu de variations entre les différentes compositions. Bien que les incertitudes de mesures permettent de comparer proprement ces valeurs des modules d'Young, on peut tout de même relever une légère augmentation de la rigidité des compositions Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Nb₅, Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Ta₅ et Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Ti₅ (100GPa, 95GPa et 97GPa respectivement) qui montrent des modules d'Young supérieurs à 90 GPa.

Les mesures de dureté et les incertitudes de mesures sur ces valeurs, permettent distinguer une approche entre les différents verres après l'addition Nb, Ta et Ti dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$.

III.5 Conclusion du chapitre

La comparaissant entre l'échantillon massif préparé par la méthode de la trempe sur cuivre en moule refroidi (copper mold casting) et échantillons sous forme rubans élaboré avec la méthode la trempe sur roue (melt spinning) avec l'addition Nb, Ta et Ti dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ ont fait l'objet dans ce chapitre. L'ensemble de ces compositions de verres métalliques de forme rubans et massifs (cylindrique) montre des larges halos sans pics de Bragg par la diffraction de Rx, ceci est caractéristique de l'état amorphe. Par contre les échantillons massifs sous forme conique présentent une structure partiellement cristallisée, Tandis que, les résultats de diffraction des rayons X pour les rubans montrent que la face roue contient plus souvent des germes cristallins que la face libre.

D'autre part, les propriétés thermiques (rubans et massifs avec l'addition Nb, Ta et Ti dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$) sont aussi déterminées par calorimètre différentiel à balayage (DSC) et sont respectivement, la température de transition vitreuse (Tg), la température de cristallisation (Tx), la température du liquidus (T1) et la température de la fusion (Tm). Tout d'abord, les analyses DSC ont montré que les verres élaborés sous forme de cylindres et de rubans possèdent relativement un large intervalle de transition vitreuse et une bonne stabilité thermique. De plus, il semble que les verres métalliques massifs (VMM) forme conique tiennent un petit large ΔT témoignant d'une mauvaise vitesse de trempe du liquide surfondu qui génére de cristallisation dans les verres.

Ensuite nous avons présenté les cinétiques de cristallisation de ces verres métalliques (cylindrique) en fonction de la température de recuit par la technique de diffraction de rayons X en température (HT-DRX). Elle a été effectuée, à partir de la température ambiante jusqu'à 550°C.

Enfin, Nous avons montré à partir des essais mécaniques(compression et dureté) que suivant la nature de l'alliage et le type de sollicitation appliquée, le comportement global peut relativement changer. Cela nous a conduits à évoquer l'effet des éléments d'additions Nb, Ta et Ti dans le système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail effectué au cours des cinq années de thèse dans le laboratoire LEREC département de physique université de Badji-Mokhtar Annaba s'inscrit dans le cadre général de synthèse et caractérisation des verres métalliques amorphes sous forme massive et ruban à base de zirconium.

Dans un premier temps de la thèse, la synthèse des verres massifs et rubans ont été réalisés au sein du laboratoire IFM de l'université de Turin (Italie) par le directeur de la thèse Professeur Badis BENDJEMIL. Il est focalisé sur l'étude des propriétés thermiques et structurales des verres métalliques à base de zirconium sous la forme de rubans et de massifs(cylindrique et conique) afin d'obtenir une bonne capacité à la vitrification (High Glass Forming Ability, HGFA). L'influence des éléments d'additions Nb, Ti et Ta par les deux modes de préparation dans le système Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀X₅ (X= Nb, Ti et Ta) a été étudié. Ainsi que l'effet de vitesse de trempe a été démontré. Nous avons présenté aussi les cinétiques de cristallisation de ces verres métalliques en fonction de la température de recuit par la technique de diffraction de rayons X en température (HT-DRX). Elle a été effectuée, à partir de la température ambiante jusqu'à 550°C. Cette technique a été réalisée au sein du laboratoire Jean LAMOUR de l'université de Nancy –France-.

Les échantillons du système $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) ont été produits essentiellement par deux techniques: la trempe sur roue tournante (melt spinning) pour la production du ruban, et la trempe dans un moule en cuivre refroidi (copper mold casting), pour la production du massif sous la forme cylindrique et conique. Les conditions d'élaboration ont un effet sur la formation de verre métallique, comme, la température, la pression et le taux de refroidissement qui considère un paramètre important pour améliorer l'état amorphe. Confirmer l'état amorphe et la cinétique de la cristallisation, a été respectivement réalisé par DRX et DSC.

Nous avons tout d'abord, élaboré des alliages qui s'appellent alliages mère (mastre alloys) des systèmes $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) par la technique fusion à l'arc en subissant une ou plusieurs traitements thermiques afin d'éliminer les traces d'oxygène. La diffraction de Rx montre que ces alliages ont généralement des structures cristallines. L'indexation des spectres de diffraction des rayons X pour chaque lingot avec ajout de Nb,

Ti et Ta montre l'apparition des pics correspondent aux phases cristallines suivantes : Zr_2Ni , Zr_2Cu et $NiZr_2$ (tétragonale).

Les verres métalliques élaborés par la suite (lingotières de l'alliage mère ont été coupées en des pièces et les mets dans un creuset en quartz) sont sous la forme rubans et massifs avec l'ajout de 5% de Nb, Ti et Ta (Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Nb₅, Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅) et Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀Ti₅) afin d'atteindre des vitesses de refroidissement suffisamment élevées. Les spectres de diffractions obtenues pour les deux types des échantillons (ruban de côté libre et massif de forme cylindrique) montrent des larges halos sans pics de Bragg, ceci est caractéristique de l'état amorphe. Cependant, les trois composés de forme conique montrons une apparition de nombreux pics de cristallisation plus fréquente, témoignant d'une mauvaise vitesse de trempe du liquide surfondu (refroidissement plus lent lors de l'élaboration). Tandis que, les mesures de diffraction des rayons X réalisées, sur la face rouée d'un ruban indique également la présence de quelques pics cristallins à cause des défauts de trempe qui explique la présence des poches d'air ou de gaz qui coinçait entre la surface de la roue et le liquide au moment de la trempe.

D'autre part, les propriétés thermiques sont aussi déterminées par calorimètre différentiel à balayage (DSC) et sont respectivement, la température de transition vitreuse (Tg), la température de cristallisation (Tx), la température du liquidus (Tı) et la température de la fusion (Tm). La capacité à la vitrification (GFA) des verres métalliques sous forme de rubans et massifs effectués sur la partie cylindrique de 2 mm de diamètre peut être prédits par la zone du liquide surfondu ($\Delta T_x=T_x-T_g$), qui possèdent des valeurs relativement larges et une bonne stabilité thermique qui implique quasiment que toutes les compositions synthétisées dans le domaine prédit par l'approche ont été obtenues amorphes. En même temps, les échantillons de la partie conique avec l'ajout de 5% de Nb, Ta dans le système Zr₅₉Cu₁₈Ni₈Al₁₀X₅ tiennent une petite valeur de ΔT (ΔT est grand et plus un verre est stable vis-à-vis de la cristallisation) témoignant d'une mauvaise vitesse de trempe du liquide surfondu qui générer de cristallisation dans les verres métalliques.

La dévitrification des verres métalliques a été réalisée par in situ DRX à haute température. L'augmentation de la température transforme ces verres métalliques de l'état

hors équilibre à l'état équilibre. Des séries des verres métalliques massifs sous la forme cylindrique $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}X_5$ (X=Nb, Ti et Ta) ont été traité à diverse température.

Selon les spectres de rayons X la dévitrification débutera entre 350°C et 400°C qui liée par la formation de la phase quasi cristalline et aussi des phases cristallines, la cristallisation complète se faite à une température de 450°C, Les phases apparues sont principalement Zr_2Ni , Zr_2Cu , Zr_2Al , cubique Zr_2Ni , tétragonal Zr_2Ni dans les échantillons $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Nb_5$, $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ta_5$ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}Ti_5$.

Puis les essais mécaniques (compression et dureté) des verres métalliques massifs cylindriques à base Zr élaborés ont été étudiées à température ambiante. Les résultats d'essais de compression montrent une contrainte à rupture très élevée et un grand domaine de déformation élastique, l'inconvénient majeur étant l'absence relativement de ductilité. Pour les verres $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Nb₅ et $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Ta₅, la contrainte à rupture est proche dés 2000Mpa et dépasse légèrement 1800 Mpa pour le verre $Zr_{59}Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ Ti₅. Alors que l'ajout de 5% de Nb, Ta fait augmenter la contrainte à rupture, l'ajout de5% de Ti fait chuter celle-ci plus notablement.

Dans la suite de ce travail nous présentons une micrographie d'un faciès de rupture l'ors d'essais de compression sur un cylindre de 2mm de diamètre est analysé par MEB, qui révèle, de manière marquée une rupture fragile macroscopiquement, comme pour de nombreuses autres familles de verres métalliques, mais très peu de signes de plasticité (ductilité) localisée sont observés sur les faciès de rupture.

Ainsi, l'étude effectuée en fin de thèse considérée les résultats d'essais de duretés (dureté élevée due à une forte élasticité de l'ordre de 2%.) qui montrent également une augmentation attendue de la dureté étant donné que la charge est variée aussi bien en petites qu'en grandes.

Des différentes perspectives sont ouvertes par ce travail de thèse qui s'articule autour des axes suivants:

Amélioration de la stabilité thermique (la zone de liquide surfondue doit être plus large)

✤ Utilisation une série d'essais mécaniques plus nombreux, qui nécessiterait une plus grande quantité de matière que celle utilisée dans le cadre de cette étude. Cela passerait par des essais de sauts de vitesse de déformation sur une gamme de vitesse de déformation aussi large que possible à hautes températures(four de compression à chaud a été conçu pour permettre de faire des essais de compression pour des températures variantes de 100° C `a 500° C). A partir de cette courbes contrainte/déformation, il est possible de calculer une viscosité apparente pour chaque plateau d'écoulement avec

On peut alors tracer, pour chaque température étudiée, l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation. On distingue deux domaines d'écoulement différents : un domaine Newtonien où la viscosité, à une température donnée, n'est pas dépendante de la vitesse de déformation, et un domaine non-Newtonien où la viscosité varie avec la vitesse de déformation.

- L'étude de compression à froid, puisque la haute limite élastique des verres métalliques ainsi que leur rupture brutale nous pousse à réaliser un système spécifique de compression à froid.
- Concentrés sur la réalisation des verres métalliques présentant macroscopiquement un domaine plastique. Le principe consiste à éviter que la déformation se localise dans une seule bande de cisaillement qui conduit à une rupture globalement fragile.
- L'étude des propriétés chimiques, ainsi que les essais de corrosion.

A1 : Revue bibliographique des termes « amorphe » et « verre »

La définition des termes « amorphe », « verre », fluctue beaucoup dans la littérature. Dans ce qui suit sont listés des exemples avec références bibliographiques ainsi que des « lieux communs » sans références très précises, telle que l'encyclopédie Wikipedia (184-210). La première partie regroupe des définitions générales, la deuxième des définitions plus spécifiques aux matériaux métalliques.

1) Définitions générales

« Les publications les plus anciennes faisant état de la fabrication de verre sont des tablettes d'argile fameuses datant d'environ 650 avant J.C. de la bibliothèque Assur-Bani-Pal (Douglass et Frank, 1972). Ces tablettes sont cependant incomplètement comprises car il n'existe pas de dictionnaire pour expliquer les termes techniques. Les développements les plus anciens pour lesquels il existe une description raisonnablement documentée semble être l'invention du verre au plomb par Ravenscroft autour de 1673-1676 (Moody, 1988, 1989).»

Doremus R.H., 1994.

« Comme formes cinétiquement gelées du liquide, les verres sont caractérisés par un manque total d'ordre cristallin à longue distance et sont les types de solides connus les plus structuralement désordonnés. »

Jeanloz & Williams, 1991, p. 659

« Un solide amorphe est un solide dans lequel il n'y a pas d'ordre à longue distance dans la position des atomes. Les solides dans lesquels il existe un ordre atomique à longue distance sont appelés solides cristallins. La plupart des classes de matériaux solides peuvent être trouvées ou préparées sous une forme amorphe. Par exemple, le verre à vitre ordinaire est une céramique amorphe. De nombreux polymères (comme le polystyrène) sont amorphes. Même des aliments, comme la barbe à papa, peuvent être des solides amorphes.

Les matériaux amorphes sont souvent préparés par trempe rapide d'un matériau liquide. La trempe réduit la mobilité des molécules du matériau avant qu'elles puissent se combiner en un état cristallin thermodynamiquement plus favorable.

Le verre est un solide amorphe. Un matériau est amorphe lorsqu'il ne possède pas d'ordre à longue distance, c'est à dire lorsqu'il n'y a pas de régularité dans l'arrangement des constituants moléculaires à une échelle grande comme plusieurs fois la taille de ces groupes. Un solide est un matériau rigide ; il ne doit pas fluer lorsqu'il est soumis à des forces modérées. »

Doremus R.H., 1994.

« Le terme verre inclue tous les matériaux qui possèdent une structure similaire à celle d'un liquide. Cependant, à température ambiante ils réagissent à l'impact d'une force par une déformation élastique et doivent par conséquent être considérés comme solides. »

Pfaender, 1996.

« Un matériau amorphe (ou de façon synonyme, non-cristallin) peut être défini comme un matériau topo-logiquement désordonné et qui ne possède ni l'ordre de translation à longue distance (périodicité) caractéristique des cristaux, ni l'ordre d'orientation à longue distance caractéristique des quasi-cristaux. Avec cette définition, de tels matériaux peuvent être soit solides soit liquides, et cette distinction est essentiellement simplement due à une différence d'échelle de temps. Un matériau est solide lorsqu'il n'y a pas de mouvement diffusif de translation de longue distance observable pendant la durée de l'expérience. En d'autres termes, le désordre dynamique est absent.

Un verre (ou de façon synonyme, un matériau vitreux) est un solide amorphe possédant une transition vitreuse. Ainsi, par définition, tous les verres sont amorphes, mais tous les solides amorphes ne sont pas nécessairement vitreux. La transition vitreuse est marquée (en fonction de la température) soit par un changement de pente des quantités thermodynamiques extensives (ex. volume ou entropie) ou, de façon équivalente, par une discontinuité des quantités dérivatives (ex. chaleur spécifique ou expansivité thermique). »

Elliott, 1994.

«Un verre est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse. Cette séparation parmi les solides non cristallins entre d'une part les verres et d'autre part les matériaux amorphes constitue une classification logique. »

Zarzycki J., 1991.

« Il se présente naturellement une classification des solides non cristallins en verres avec une structure désordonnée et en solides amorphes avec une énergie plus élevée. Il faudrait aussi mentionner ici que ces groupes ne peuvent pas être nettement différenciés ou plutôt qu'ils ont beaucoup de similitudes. »

Scholze H., 1991.

« Les cristaux parfaits occupent seulement un minimum. Les vitrifiables sont des liquides qui n'arrivent pas à retrouver le minimum d'énergie correspondant au cristal lors du refroidissement. Ils « voyagent » par conséquent à travers le paysage des minima d'énergie lorsqu'ils sont surfondus. Eventuellement le système se bloque dans un des minima et l'on obtient un verre.

Le système se bloque parce que l'énergie vibrationnelle devient insuffisante pour activer le système d'un minimum au suivant. Elever un peu la température permet au système d'explorer lentement les minima voisins et ainsi de restaurer un état d'équilibre. Ceci s'appelle relaxation ou vieillissement selon que l'on parle de liquides, de verres ou de polymères. »

Angell, 1998.

« Il est difficile de faire une distinction entre les solides vraiment amorphes et les solides cristallins dans lesquels la taille des cristaux est très petite (moins que 2 nanomètres). Même les matériaux amorphes possèdent un peu d'ordre à courte distance dans les positions atomiques (sur des échelles de l'ordre du nanomètre). De plus, dans de très petits cristaux, une grande proportion des atomes sont situés à ou près de la surface du cristal ; la relaxation de la surface et les effets d'interface déforment les positions atomiques, en diminuant l'ordre structural. Même les techniques de caractérisation structurale les plus avancées, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission, ont des difficultés à distinguer entre des structures amorphes et cristallines à de telles échelles.

La transition d'un état liquide vers un verre, à une température inférieure au point de fusion d'équilibre d'un matériau est appelée transition vitreuse. D'un point de vue pratique, la température de transition vitreuse est définie empiriquement comme la température à laquelle la viscosité du liquide excède une certaine valeur (communément 1013 Pa.s). La température de transition dépend de la vitesse de refroidissement, la transition vitreuse se produisant à des températures plus élevées si les vitesses de trempe sont plus élevées. La nature précise de la transition vitreuse est un sujet de recherche en cours. Alors qu'il est clair que la transition vitreuse n'est pas une transition thermodynamique du premier ordre (comme la fusion), il y a débat à savoir si c'est une transition d'ordre supérieur ou simplement un effet cinétique.

Le verre est souvent considéré comme un liquide surfondu : Ceci conduit à l'affirmation que la transition vitreuse est purement un effet cinétique plutôt que

thermodynamique. Un argument contre est le fait que de nombreux liquides surfondus fluent alors que le verre non.. »

http:// tafkac.org/science/glass.flow/amorphous_solid.html

« Les substances amorphes, comme les solides cristallins, sont généralement caractérisées par certains domaines ayant un ordre à courte distance. Un ordre à longue distance, comme dans les cristaux, n'existe pas dans les substances amorphes.

Les verres sont des substances non-cristallines ou amorphes. Cependant, le terme « état vitreux » est réservé (i) aux solides obtenus à partir de liquides, ou (ii) aux solides produits par d'autres méthodes et obtenus sous une forme compacte, ou comme films minces. Les verres ont de nombreuses propriétés en commun avec les solides cristallins, telles que la dureté et l'élasticité. Le terme « état solide amorphe » a un sens beaucoup plus large que le terme « état vitreux ». Tous les verres sont amorphes mais pas toutes les substances amorphes sont des verres. »

Feltz, 1993.

« La plupart des liquides cristallisent rapidement à une température bien définie, T_f (point de fusion ou température du liquidus) avec une variation marquée du volume, généralement une décroissance. Si le liquide est complètement libre de germes cristallins ou de particules étrangères, il peut être surfondu dans une certaine mesure. Les liquides vitrifiables peuvent être surfondus jusqu'à un degré exceptionnellement élevé, même en présence de germes. La viscosité du liquide surfondu continue à augmenter avec la diminution de la température jusqu'à un domaine de température en-dessous de laquelle le matériau est considéré comme solide, pour des raisons pratiques. Ce domaine de température (proche de Tg) est appelé domaine de transformation. C'est seulement en-dessous de ce domaine que le matériau peut être appelé verre. Cependant, parce que les réarrangements structuraux peuvent se produire extrêmement lentement à des températures bien inférieures à Tg, le verre est considéré comme stable pour des raisons pratiques.

Les verres sont des systèmes hors équilibre ayant été gelés. Les systèmes hors équilibre ne peuvent être décrits dans le cadre de la thermodynamique classique. »

Gutzow & Schmelzer, 1995.

« La structure des solides vitreux et amorphes est basée sur l'ordre à courte distance. Ceci a maintenant été établi sans aucun doute. Les propriétés de liaison des atomes conduisent

à la formation de sous-assemblées ayant une certaine symétrie. Celles-ci sont souvent identiques aux unités d'ordre à courte distance, déjà connues par les analyses structurales des formes cristallines des composés correspondants. »

Feltz, 1993.

« Le verre est un liquide surfondu. Un liquide surfondu est une substance qui reste à l'état liquide en-dessous du point de « congélation ». Au moindre centre de nucléation, il va immédiatement geler. Le verre ne présente pas ce phénomène (il ne subit pas de transition de phase lorsqu'il est rayé.) C'est un solide amorphe. Les atomes ont le même arrangement que les molécules d'un liquide (c'est à dire sans ordre à longue distance), aussi d'une certaine façon le verre ressemble à un liquide. Mais les liaisons entre les atomes sont covalentes (c'est à dire fortes), pas de faibles liaisons intermoléculaires comme dans l'acétone, pas des liaisons hydrogène comme dans l'eau.

Afin de fluer, ces liaisons doivent être rompues (puis se reformer). L'énergie requise est beaucoup plus élevée que l'énergie thermique disponible à température ambiante. Une source additionnelle d'énergie doit être fournie (comme une contrainte). »

J. Young

« Verre : substance ou autre mot pour solide amorphe. Certains liquides ont une température de transition vitreuse plus élevée que leur point de fusion. Cela signifie qu'ils sont vitrifiables sans surfusion du liquide. La définition suivante est par conséquent fausse : « Un verre est souvent un liquide surfondu ». Cependant, il est correct d'écrire que « certaines substances peuvent être refroidies en-dessous de la température de transition vitreuse que si elles sont surfondues ». Un solide amorphe est un solide dans lequel il n'y a pas d'ordre à longue distance des positions atomiques. (Les solides dans lesquels il y a un ordre atomique à longue distance sont appelés solides cristallins). »

http://en.wikipedia.org/wiki/Talk:Amorphou_solid

« Un matériau amorphe ne possède pas d'ordre à longue distance (périodicité) caractéristique d'un cristal. Les termes matériaux amorphes et non cristallins sont synonymes d'après cette définition. Un verre est un solide amorphe qui présente une transition vitreuse. »

Elliott S.R., 1990.

« Les conditions chimiques et structurales pour la formation du verre peuvent être considérées comme la combinaison d'une interaction énergétique et de facteurs stériques. Il a été observé qu'un degré de liaison covalente est une caractéristique essentielle pour toutes les substances vitrifiables. »

Feltz, 1993.

« Les solides amorphes sont caractérisés par du désordre topologique. Aussi, il n'y a pas d'ordre à longue distance (ou périodicité) dans leur structure. Cependant, ceci ne veut pas dire que les solides amorphes ont une structure complètement aléatoire (c'est à dire de type gaz) à toutes les échelles. En fait, les matériaux covalents, en particulier, présentent un degré assez élevé d'organisation de leur structure à des échelles correspondant à plusieurs distances inter-atomiques. D'autre part, les matériaux caractérisés par des interactions inter-atomiques non-directionnelles centro-symmétriques, par exemple les métaux ou les matériaux complètement ioniques, sont intrinsèquement beaucoup plus désordonnés même à des échelles de distances très courtes. »

Elliott, 1994.

« Pour être totalement restrictif, nous sommes obligés de définir un verre comme « un solide avec une structure de liquide », « un solide non cristallin », ou simplement « un solide amorphe ». Des éléments comme Si et Ge ont été ajoutés à l'état solide désordonné seulement par des techniques de couches minces qui n'impliquent pas de trempe. Apparemment, cet état désordonné pour ces deux matériaux présente une discontinuité dans le volume par rapport à l'état liquide. Donc ces matériaux contenant Si ou Ge sont souvent exclus des matériaux appelés « verre » par les physiciens. »

Varshneya A.K., 1994.

2) Définitions relatives aux alliages métalliques

« Comme son nom l'indique, un verre métallique est une sorte de verre avec des constituants métalliques. Le premier verre métallique serait un alliage or-silicium fabriqué à Caltech par Pol Duwez en 1957. Cet alliage et les autres systèmes vitrifiables devaient êtrerefroidis extrêmement rapidement (de l'ordre de Méga Kelvin par seconde) pour éviter la cristallisation. Une conséquence importante de ceci était que les verres métalliques ne

pouvaient être fabriqués que sous un nombre limité de formes (rubans, feuilles ou fils) pour lesquelles une dimension était petite pour permettre l'extraction de chaleur suffisamment rapidement pour obtenir les vitesses de refroidissement nécessaires. Les échantillons de verre métallique, sauf quelques exceptions, étaient limités à des épaisseurs inférieures au dixième de millimètre. »

http://en.wikipendia.org/wiki/Metallic_Glasses.

« Un amorphe est un solide dans lequel il n'y a pas d'ordre à longue distance des positions des atomes. Les matériaux amorphes sont souvent préparés par refroidissement rapide d'un matériau fondu. Le refroidissement réduit la mobilité des molécules du matériau avant qu'elles ne se compactent en un état cristallin thermodynamiquement plus favorable.

Les solides amorphes peuvent exister dans deux états distincts, l'état « visqueux » et l'état « vitreux ». La température de transition entre l'état vitreux et l'état visqueux est appelée température de transition vitreuse ou Tg. »

http://en.wikipendia.org/wiki/Metallic_Glasses

« En 1990, de nouveaux alliages ont été développés pouvant former des verres à des vitesses de refroidissement aussi faibles que 1 Kelvin par seconde. Ces vitesses de refroidissement peuvent être atteintes par simple coulée en moule métallique. Ces alliages « massifs » peuvent être coulés en pièces de plusieurs centimètres d'épaisseur (l'épaisseur maximale dépendant de l'alliage) tout en conservant une structure amorphe. Les meilleurs alliages vitrifiables sont à base de zirconium et de palladium mais il en existe aussi à base de fer, titane, cuivre et magnésium. »

http://en.wikipendia.org/wiki/Metallic_Glasses

« Le terme verre métallique ne fait référence qu'aux matériaux solidifiés rapidement. Même avec un équipement spécial, le refroidissement rapide nécessaire est si important que pour la plupart des métaux seulement un ruban ou un fil mince peut être amorphisé (rendu amorphe).

De nombreuses phases solides différentes sont présentes dans le solide en équilibre, de sorte que tout cristal potentiel trouvera que la plupart des atomes voisins sont du mauvais type pour se combiner dans la cristallisation. La composition est proche de celle d'un eutectique profond de telle sorte que des températures de fusion basses peuvent être atteintes sans

sacrifier la diffusion lente et la forte viscosité du liquide observées dans les alliages contenant des éléments à points de fusion élevés.

Des atomes sont présents dans une large gamme de tailles de telle sorte que les atomes de « mauvaise taille » perturbent le processus de cristallisation-solidification en se combinant aux amas atomiques lorsque ceux-ci se forment. »

« Un métal amorphe est un matériau métallique avec une structure désordonnée à l'échelle atomique. Par contraste avec la plupart des métaux, qui sont cristallins et par conséquent possèdent un arrangement fortement ordonné des atomes, les alliages amorphes sont non-cristallins.

Les matériaux dans lesquels existe une telle structure désordonnée et qui sont produits directement depuis l'état liquide par trempe sont appelés « verres ». Ainsi, les métaux amorphes sont communément appelés « verres métalliques » ou « métaux amorphes ».

Cependant, il existe plusieurs autres méthodes de fabrication des métaux amorphes, qui incluent la déposition physique de vapeur (PVD), la réaction à l'état solide, l'irradiation par ions, la mécanosynthèse. »

« Un exemple typique de métastabilité : les verres métalliques.

Le terme général « verre métallique » est maintenant généralement accepté pour définir une classe d'alliages obtenus par solidification rapide à partir de l'état liquide. Cette définition correspond exactement à la définition d'un verre en général, excepté que dans le cas bien connu des verres silicatés le liquide n'est pas nécessaire pour l'obtention de la vitesse rapide de trempe permettant d'éviter la cristallisation, et ce n'est pas le cas pour des verres métalliques. Le premier verre métallique, un alliage d'or et de silicium, a été synthétisé à Caltech pendant l'été 1959. Au cours des 20 dernières années, l'intérêt pour les verres s'est accru constamment. Il y a toujours un très large intérêt pour des études théoriques et expérimentales sur les verres métalliques. Il y a environ 10 ans, l'importance potentielle des verres métalliques comme classe de nouveaux matériaux ayant des propriétés non ordinaires était reconnue par l'industrie. Cela prendra beaucoup de temps avant que la production des verres métalliques puissent se mesurer en tonnes, mais il est encourageant de voir qu'un nombre croissant de centres de recherche industriels sont impliqués dans des études sur les verres métalliques. »

Duwez, 1983.

A-2 Paramètres thermiques des verres métalliques (Les compositions en pourcentages atomiques)

Verres métalliques	Tg	T _X	T 1	$\Delta T_{\rm X}$	Trg	ec	Rc	Réf
Unités	K	Κ	K	Κ		mm	$K.s^{-1}$	
Ver	res n	nétal	liques à	base	de Ziı	rconi	um	
	(15	706	1002	(1	0.64	> 10		
$Zr_{41}I1_{14}Cu_{12,5}N1_{10}Be_{22,5}$	645	/06	1003	61	0,64	>10		[Znang (Y)-2003]
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}C_2$	628	683	997	55	0,63	5		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}C_8$	629	727	992	98	0,63	3		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{34}Ti_{15}Cu_{10}Ni_{11}Be_{28}$ Y ₂	650	695	984	45	0,66	>8		[Zhang (Y)-2003]
$[Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}]_{98}Y_2$	663	733	1004	70	0,66	>8		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{26}Ti_{10}Cu_8Ni_8Be_{20}Y_2Mg_{24}$	650	700	951	50	0,68	5		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{40}Ti_{15}Cu_{11}Ni_{11}Be_{21.5}Y_2Mg_{0.5}$	630	674	975	44	0,65	5		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{48}Nb_8Cu_{14}Ni_{12}Be_{18}$	656	724	1072	68	0,61	8		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$	658	751	1071	93	0,61	8		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{48}Nb_2Cu_{14}Ni_{12}Be_{24}$	668	724	>1062	56	0,62	3		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{48}Ta_2Cu_{14}Ni_{12}Be_{24}$	658	726	>1075	68	0,61	3		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{36}Nb_{12}Cu_{10}Ni_8Be_{20}Mg_{12}$	653	733	1029	80	0,63	5		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{36}Nb_{12}Cu_{10}Ni_6Fe_2Be_{20}Y_2Mg_{12}$	670	712	1029	42	0,65	5		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{54}Al_{15}Cu_{19}Ni_{10}Y_2$	714	787	1112	73	0,64	5		[Zhang (Y)-2003]
$Zr_{53}Al_{14}Cu_{19}Ni_{10}Y_4$	668	766	1069	98	0,62	5		[Zhang (Y)-2003]
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	690	766	1113	85	0,62			[Inoue-2001]
Zr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	676	770	1095	94	0,62			[Inoue-2001]
Zr ₆₆ A ₁₈ Ni ₂₆	672	708	1251	36	0,54		67	[Lu (Z.P.)-2002]
$Zr_{57}Ti_5Al_{10}Ni_8Cu_{20}$	677	720	1145	43	0,59	10	10	[Lu (Z.P.)-2002]
Zr _{52.5} Ti ₅ Al ₁₀ Ni _{14.6} Cu _{17.9}	675	727	1091	52	0,62	10	10	[Glade-2000]
Zr ₅₇ Nb ₅ Al ₁₀ Ni _{12.6} Cu _{15.4}	682	742	1115	60	0,61	10	10	[Glade-2000]
Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{7.5} Ag ₁₀	647	704		57		2		[Liu-2004]
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Be _{22.5}	623	672	996	49	0,63	50	1,4	[Lu (Z.P.)-2002]
$Zr_{42.63}Ti_{12.57}Ni_{10}Cu_{11.25}Be_{23.75}$	623	712	1057	89	0,59		5	[Lu (Z.P.)-2002]
$Zr_{44}Ti_{11}Ni_{10}Cu_{10}Be_{25}$	625	739	1206	114	0,52		12,5	[Lu (Z.P.)-2002]
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Ni _{9.98} Cu _{8.75} Be _{26.25}	623	740	1239	117	0,50		17,5	[Lu (Z.P.)-2002]
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Ni ₁₀ Cu _{7.5} Be _{27.5}	622	727	1185	105	0,52		28	[Lu (Z.P.)-2002]
Zr ₃₅ Hf _{17.5} Al ₁₀ Ni _{14.6} Cu _{17.9} Ti ₅	708	753	1126	45	0,63			[Gu-2001]
$Zr_{42}Hf_{10.5}Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}Ti_5$	698	743	1151	45	0,61			[Zhang (H)-2003]
$Zr_{31,5}Hf_{21}Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}Ti_5$	714	764	1190	50	0,60			[Zhang (H)-2003]
$Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$	658	757	1138	99	0,58			[Chen-2003]

Verres métalliques	Tg	T _X	T 1	$\Delta T_{\rm X}$	Trg	ec	Rc	Réf				
Verres métalliques à base de Cuivre												
$(Cu_{co} Zr_{co} Ti_{10})_{co} Sn_{1}$	730	767	1155	46	0.63	5		[Zhang(Y)-2003]				
	150	/0/	1155	10	0,05	5		[Znung (1) 2005]				
$(Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10})_{98}Sn_2$	730	772	1150	42	0,63	1		[Zhang (Y)-2003]				
$(Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10})_{97}Sn_3$	747	782	1148	35	0,65			[Zhang (Y)-2003]				
$(Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10})_{96}Sn_4$	645	770	1135	25	0,65			[Zhang (Y)-2003]				
$Cu_{47}Zr_{11}Ni_8Ti_{34}$	671	717	1160	46	0,58	3		[Zhang (Y)-2003]				
$(Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10})_{98}Y_2$	707	757	1122	50	0,63	5		[Zhang (Y)-2003]				
$(Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10})_{90}Be_{10}$	720	762	1130	33	0,63	5		[Zhang (Y)-2003]				
$Cu_{60}Zr_{30}Ti_1$	713	763	1151	50	0,62	4	50	[Lu (Z.P.)-2002]				
$Cu_{54}Zr_{27}Ti_9Be_{10}$	720	762	1130	42	0,64	5	42	[Lu (Z.P.)-2002]				
$Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$	708	743	1123	35	0,63	3		[Inoue-2001]				
$Cu_{60}Hf_{15}Ti_{15}$	730	795	1160	65	0,63	4		[Inoue-2001]				
$(Cu_{45}Zr_{11}Ti_{34}Ni_8)$	673	717	1128	44	0,60		250	[Glade-2000]				

Verres métalliques à base de Calcium										
$Ca_{64}Mg_{15}Zn_{21}$	375	410	629	35	0,60		[Senkov-2003]			
$Ca_{60}Mg_{16}Zn_{24}$	379	427	630	48	0,60		[Senkov-2003]			
$Ca_{55}Mg_{18}Zn_{27}$	389	419	669	30	0,58		[Senkov-2003]			
$Ca_{58}Mg_{19}Zn_{12}Cu_{12}$	382	428	619	46	0,62		[Senkov-2003]			
$Ca_{47}Mg_{19}Zn_7Cu_{27}$	393	437	680	44	0,58		[Senkov-2003]			

Verres métalliques à base de Nikel										
Ni _{57.5} Zr ₃₅ Al _{7.5}	823	848	1333	25	0,62	[Na-2003]				
Ni _{57.5} Zr ₃₂ Nb ₃ Al _{7.5}	831	864	1340	33	0,62	[Na-2003]				
Ni _{57.5} Zr ₃₀ Nb ₅ Al _{7.5}	836	871	1343	35	0,62	[Na-2003]				
Ni _{57.5} Zr ₂₈ Nb ₇ Al _{7.5}	839	880	1346	41	0,62	[Na-2003]				
Ni _{57.5} Zr ₂₆ Nb ₉ Al _{7.5}	844	880	1349	36	0,63	[Na-2003]				
Ni _{57.5} Zr ₂₄ Nb ₁₁ Al _{7.5}	849	882	1351	33	0,63	[Na-2003]				
$Ni_{60}Zr_{28}Nb_7A_{15}$	839	890	1348	51	0,62	[Na-2003]				
$Ni_{60}Zr_{27}Nb_8Al_5$	845	897	1348	52	0,63	[Na-2003]				
$Ni_{61}Zr_{28}Nb_7Al_4$	848	898	1348	50	0,63	[Na-2003]				
Ni ₆₁ Zr ₂₇ Nb ₈ Al ₄	849	899	1351	50	0,63	[Na-2003]				

Verres métalliques	Tg	T _X	T ₁	$\Delta T_{\rm X}$	Trg	ec	Rc	Réf
$Ni_{61}Zr_{27}Nb_7Al_5$	849	900	1350	51	0,63			[Na-2003]
Ni ₆₂ Zr ₂₈ Nb ₇ Al ₃	851	895	1352	44	0,63			[Na-2003]

	Verr	es m	étalliqu	es à b	ase de Fe	r
$Fe_{61}Y_2Zr_8Co_7Mo_7B_{15}$	905	961	1490	56	0,61	[Lu-2003]
$Fe_{61}Y_2Zr_8Co_6Al_1Mo_7B_{15}$	899	956	1496	57	0.60	[Lu-2003]
$Fe_{61}Y_2Zr_8Co_5Cr_2Mo_7B_{15}$	901	959	1490	58	0.60	[Lu-2003]
$Fe_{61}Co_{13,5}Zr_1Pr_{4,5}B_{20}$	866	892		26	0.64	[Pawlik-2003]
Fe ₆₁ Co _{13,5} Zr _{3,5} Dy ₁ B ₂₀	865	898		33	0.65	[Poon-2003]
$(Fe_{70}Mn_{20}Cr_{10})_{68}Zr_7Nb_3B_{22}$	868	943	1423	75	0.61	[Poon-2003]
$(Fe_{69}Mn_{26}Cr_5)_{68}Zr_{10}C_3B_{19}$	853	923	1422	70	0,60	[Poon-2003]
$(Fe_{69}Mn_{26}Cr_5)_{70}Zr_4Nb_4B_{22}$	868	946	1400	78	0,62	[Poon-2003]
$(Fe_{69}Mn_{26}Cr_5)_{68}Zr_4Nb_4B_{24}$	886	971	1406	85	0,63	[Poon-2003]
$(Fe_{66}Mn_{29}Mo_5)_{68}Zr_4Nb_4B_{24}$	878	965	1394	87	0,63	[Poon-2003]
$(Fe_{66}Mn_{29}Cr_5)_{68}Zr_4Nb_4B_{24}$	873	973	1408	100	0,62	[Poon-2003]
$(Fe_{69}Mn_{26}Cr_5)_{68}Zr_4Ti_4B_{24}$	833	893	1412	60	0,59	[Poon-2003]
$(Fe_{66}Mn_{29}Mo_5)_{68}Zr_4Nb_4B_{22}Si_2$	868	943	1378	75	0,63	[Poon-2003]
$(Fe_{60}Mn_{25}Cr_5Ni_{10})_{68}Zr_7Nb_3B_{22}$	845	920	1432	75	0,59	[Poon-2003]

Verres métalliques à base de Magnésium

$Mg_{80}Ni_{1}0Nd_{10}$	554	471	878	16	0,52	0.6	1250	[Lu (Z.P.)-2002]
$Mg_{75}Ni_{15}Nd_{10}$	450	470	790	20	0,57	2,8	46	[Lu (Z.P.)-2002]
$Mg_{70}Ni_{15}Nd_{15}$	467	489	844	22	0,55	1,5	180	[Lu (Z.P.)-2002]
$Mg_{65}Ni_{20}Nd_{15}$	459	501	805	42	0,57	3,5	30	[Lu (Z.P.)-2002]
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	425	479	771	55	0,55	7	50	[Lu (Z.P.)-2002]

Verres métalliques à base de Lanthane											
$La_{62}Cu_{12}Ni_{12}Al_{14}$	423	452	744	29	0,57	12		[Zhang-2004]			
$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$	491	555	941	64	0,52	3	68	[Lu (Z.P.)-2002]			
$La_{55}Al_{25}Ni_{15}Cu_5$	474	541	900	68	0,53		35	[Lu (Z.P.)-2002]			
$La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$	467	547	835	80	0,56	5	22	[Lu (Z.P.)-2002]			

Verres métalliques	Tg	T _X	T ₁	ΔT_X	Trg	ec	Rc	Réf
$La_{55}Al_{25}Ni_5Cu_{15}$	459	520	878	61	0,52		36	[Lu (Z.P.)-2002]
$La_{55}Al_{25}Cu_{20}$	456	495	896	39	0,51	3	72	[Lu (Z.P.)-2002]
$La_{55}Al_{25}Ni_5Cu_{10}Co_5$	465	542	823	77	0,57	9	19	[Lu (Z.P.)-2002]
$La_{66}Al_{14}Cu_{20}$	395	449	731	54	0,54	2	38	[Lu (Z.P.)-2002]

Verres métalliques à base de Palladium											
1											
		r		1	I	1	1	F			
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	577	656	836	79	0,69	72	0,10	[Lu (Z.P.)-2002]			
$Pd_{81,5}Cu_2Si_{16,5}$	633	670	1097	37	0,58	2		[Lu (Z.P.)-2002]			
$Pd_{79,5}Cu_4Si_{16,5}$	635	675	1086	40	0,58	0,8	500	[Lu (Z.P.)-2002]			
$Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$	637	678	1058	41	0,60	1,5	100	[Lu (Z.P.)-2002]			
$Pd_{77}Cu_6Si_{17}$	642	686	1128	44	0,57	2	125	[Lu (Z.P.)-2002]			
Dd Cy Si	615	695	1126	40	0.57	2		[L n (7 D) 2002]			
$Pu_{73,5}Cu_{10}SI_{16,5}$	043	085	1150	40	0,37	2		[Lu (Z.P.)-2002]			
Dd Cu Si	652	690	1154	20	0.57	2		[L n (7 D) 2002]			
r u _{71,5} C u ₁₂ S1 _{16,5}	032	080	1134	20	0,57	2		[Lu (Z.F.)-2002]			
Pd. Ni. P.	590	671	991	81	0.60	25	0.12	[L II (Z P)_2002]			
1 4401 1401 20	570	0/1	,,,,	01	0,00	23	0,12	[Lu (2.1.)-2002]			
Pd42Ni10Cll27P20	576	660	790	84	0.72		0.01	[Fan-2004]			
	570	000	,,,0		0,72		0,01				

Verres métalliques à base de Néodyme									
$Nd_{60}Al_{15}Ni_{10}Cu_{10}Fe_5$	430	475	779	45	0,55	55	[Lu (Z.P.)-2002]		
$Nd_{61}Al_{11}Ni_8Co_5Cu_{15}$	445	469	744	24	0,60	6	[Lu (Z.P.)-2002]		

Verres métalliques à base de Titane											
$Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$	698	717	1169	29	0,60	4,5	100	[Lu (Z.P.)-2002]			
$Ti_{50}Ni_{24}Cu_{20}B_{1}Si_{2}Sn_{3}$	726	800	1310	74	0,55	1		[Lu (Z.P.)-2002]			
$Ti_{50}Ni_{15}Cu_{32}Sn_3$	686	759	1283	73	0,53	1		[Kim-2004]			
$Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$	688	733	1207	45	0,57	2		[Kim-2004]			
$Ti_{45}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7Zr_5$	680	741	1142	61	0,60	5		[Kim-2004]			
$Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$	621	668	1009	47	0,63	8		[Kim-2004]			

Verres métalliques à base de Hafnium											
Verres métalliques	Tg	T _X	Τ ₁	$\Delta T_{\rm X}$	Trg	ec	Rc	Réf			
$Hf_{26,25}Zr_{26,25}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	722	767	1150	45	0,63			[Gu-2001]			
$Hf_{35}Zr_{17,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	737	786	1181	49	0,62			[Gu-2001]			
$Hf_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	767	820	1234	53	0 ,62			[Gu-2001]			
$Hf_{31,5}Zr_{21}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	733	786	1234	53	0,59			[Zhang (H)-2003]			
$Hf_{42}Zr_{10,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	740	792	1247	52	0,59			[Zhang (H)-2003]			
$Hf_{70}Cu_{17,5}Ni_{5}Al_{7,5}$				41	0,50			[Uriarte-2002]			
$Hf_{65}Cu_{20}Ni_{7,5}Al_{7,5}$				62	0,54			[Uriarte-2002]			
$Hf_{55}Zr_4Ti_4Cu_{20}Ni_{7,5}Al_{7,5}Ga_2$	783	813	1383	30	0,57			[Ustundag-1999]			
$Hf_{60}Zr_5Ti_5Cu_{11,33}Ni_{5,67}Al_{7,5}Ga_{2,5}Ge_2Si$	751	827	1384	76	0,54			[Ustundag-1999]			
ANNEXE

A-3 Articles et communications

Dans cet Annexe, nous reproduisons les articles qui exposent l'essentiel du travail de cette thèse

- A.Hafs, B. Bendjemil, N. Seghairi, M. Baricco «Glass forming ability and mechanical properties of Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ bulk metallic glasses » J.Nanoelectronics and Materials 5 (2012) 149-157
- B. Bendjemil, A. Hafs, N. Seghairi, M. Baricco «The morphology and mechanical properties of Zr₅₉Nb₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ metallic glasses » Int. J. Nanoelectronics and Materials 5 (2012) 125-131.
- B. Bendjemil, A. Hafs, N. Seghairi, M. Baricco «Mechanical Properties and Structure Formation Amorphous of Zr₅₉Ta₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ Bulk Metallic Glass Alloy» Int. J. Nanoelectronics and Materials 6 (2013) 59-66.

D'autres parties ont été par contre présentées dans des congres internationaux et qui seront rassemblée dans futur papier :

- Ali Hafs, Badis Bendjemil, Nassima Seghairi, Jamal Bougdira et Marcello Baricco«Physical properties of icosahedral quasicrystalline phase formatin in Zr Nb Ni Cu Al glassy alloys» International Conference On Non-Equilibrium Materials ICONEM'11 May (3-5) 2011 Annaba Algeria.
- 2) Badis Bendjemil, Ali Hafs, Nasr-eddine Chakri, Ahmed Belbah, Ahcene Mouassa et Marcello Baricco« CRYSTALLIZATION KINETICS AND AMORPHOUS PHASE FORMATION IN ZR-AL-NI-CU GLASSY ALLOYS BY THE ADDITION OF Ta, Ti AND Nb»1^{er} Workshop sur la Pollution des Isolateurs des Réseaux Electriques POLIREL 2013 Le 29 avril 2013 USTOran, ALGERIE.

REFERENCES

Références

[1] KLEMENT K., WILLENS R.H., DUWEZ P. Nature, 1960, 187, 869.

[2] DUWEZ P., WILLENS R.H., CREWDSON R.C. Amorphous phase in Palladium-Silicon alloys. Journal of Applied Physics, 1965, 36, 2267.

[3] BIGOT J. Alliages métalliques amorphes. Techniques de l'Ingénieur, 1996, M50.

[4] BAGLEY B.G., DI SALVO F.J. Amorphous magnetism. New York : Ed. par A.M. DE GRAAF (Plenum),1973, 43.

[5] CHEN H.S. Thermodynamic consideration of formation and stability of metallic glass. Acta Met. 1974, 22, 1505.

[6] KUI H.W., GREER A.L., TURNBULL D. Appl. Phys. Lett., 1984, 45, 615.

[7] DREHMAN A.J., GREER A.L. Acta. Metall., 1984, 32, 323.

[8] INOUE A., OHTERA K., KITA K., MASUMOTO T.Japan. J. Appl. Phys., 1988, 27, L2248.

[9] INOUE A., ZHANG T., MASUMOTO T. Mater. Trans. JIM, 1989, 30, 965.

[10] INOUE A., ZHANG T., MASUMOTO T. Mater. Trans. JIM, 1990, 31, 148.

[11] LIN X.H., JOHNSON W.L. J. Appl. Phys., 1995, 78, 6514.

[12] HAYS C.C., KIM C. P., JOHNSON W.L. Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1089.

[13] HAYS C.C., SCHROERS J., GEYER U., BOSSUYT S., STEIN N., JOHNSON W.L. Mater. Sci. Forum, 2000, 343, 103.

[14] http://www.its.caltech.edu/~matsci/wlj/Johnson.html

[15] W. Klement, R.H. Willens, and P.O.L. Duwez. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. Nature, 187(4740):869-870, 1960.

[16] H.S. Chen. Thermodynamic considerations on formation and stability of metallic glasses. Acta Metallurgica, 22:1505-1511, 1974.

[17] Libermann H. et Graham C., production des rubans amorphes d'alliage et effets des paramètres d'appareil sur les dimensions de ruban, transactions d'IEEE sur Magnetics, vol. Mag-12, non 6, 1976.

[18] KUI H.W., GREER A.L., TURNBULL D. Appl. Phys. Lett., 1984, 45, 615.

[19] DREHMAN A.J., GREER A.L. Acta. Metall., 1984, 32, 323

[20] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. Japanese Journal of Applied Physics 2 - Letters, 27 :L2248-L2251, 1988.

[21] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto. Zr-Al-Ni amorphous-alloys with high glass transition temperature and signi-cant supercooled liquid region. Materials Transactions JIM, 31:177-183, 1990.

[22] A. Inoue, N. Nishiyama, and H. Kimura. Preparation and thermal stability of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter. Materials Transactions JIM, 38:179-183, 1997.

[23] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi. New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys With wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. Materials Transactions JIM, 38:359-362, 1997.

[24] J. Perez. Physique et mécanique des polymères amorphes. Tec et Doc. Lavoisier, 1992.

[25] Acier vitreux (2005). Revue d'ORNL 38.

[26] *V.* Ponnambalam, S. Joseph Poon et Gary J. Shiflet (2004). "Verres métalliques en bloc Fe-basés avec l'épaisseur de diamètre plus en grande partie qu'un centimètre". Journal de recherche de matériaux **19** (5): 1320. doi:10.1557/JMR.2004.0176.

[27] BIGOT J. Alliages métalliques amorphes. Techniques de l'Ingénieur, 1996, M50.

[28] CAHN R.W. Materials Science and Technology. Weinheim : Ed. par R.W. CAHN, P. HAASEN & E.J. FRAMER (VCH), 1991, 9, 493.

[29] JONES H. Rapid solidification of metals and alloys. London: The Institution of Metallurgists, 1982.

[30] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility, Japanese J.Appl.Phys.27 (1988)p.L2248–L2251.

[31] A. Inoue, T. Zhang and T.Masumoto, Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region, Mater.Trans. JIM31No.3(1990)p.177-183.

[32] A. Inoue, T. Zhang and T.Masumoto, Production of Amorphous Cylinder And Sheet of $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ Alloy by a Metallic Mold Casting Method, Mater. Trans. JIM 31 N^o 5 (1990) p.425-428.

[33] 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, Mater. Trans. JIM 38N°4 (1997) p.359-362.

[34] S. Gravier, Comportement mécanique des verres métalliques massifs-effet d'une Cristallisation partielle, Thèse INPG(2006).

[35] Waseda, Y., The structure of non-crystalline materials. McGraw-Hill, 1980.

[36] Elliott S.R 'Physics of Amorphous Materials', Longman Scienti & Technical, Essex 74: (1990).

[37] Abraham, F.F., Homogeneous nucleation theory. Academic Press, New York and London, 1974.

[38] Turnbull, D., Formation of crystal nuclei in liquid metals. Journal of Applied Physics, 1950. 21: p. 1022–1028.

[39] Gebert, A., J. Eckert, and L. Schultz, Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr65Al7.5Cu7.5Ni10 metallic glass. Acta Materialia, 1998. 46(15): p. 5475-5482.

[40] Duhamel, C., et al., Influence of fluxing in the preparation of bulk Fe-based glassy alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 483(1-2): p. 243-246.

[41] Kolmogorov, A.N., A statistical theory for the recrystallization of metals. Akad. nauk SSSR, Izv., Ser. Matem, 1937. 1: p. 355.

[42] Johnson, W.A. and R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Trans.Am. Inst. Min. Metall. Eng., 1939. 135: p. 416.

[43] Avrami, M., Kinetics of phase change. Journal of chemical physics, 1939; 1940; 1941(7; 8; 9): p. 1103; 212; 177.

[44] Davies, H.A., J. Aucote, and J.B. Hull, The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses Scripta Metallurgica, 1974. 8(10): p. 1179-1189.

[45] Uhlmann, D.R., A kinetic treatment of glass formation. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972. 7(4): p. 337-348. tel-00565652, version 1 - 14 Feb 2011154 Références

[46] Loffler, J.F., J. Schroers, and W.L. Johnson, Time-temperature-transformation diagram and microstructures of bulk glass forming $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. Applied Physics Letters, 2000. 77(5): p. 681-683.

[47] Yavari, A.R., P. Hicter, and P. Desre, The effect of fusion volume on the kinetics of formation of metallic glasses by liquid-quenching. Journal De Chimie Physique Et De hysico-Chimie Biologique, 1982. 79(7-8): p. 579-582.

[48] Turnbull, D., The undercooling of liquids. Scientific American, 1965. 212(1): p. 38-46.

[49] Vandenbeukel, A. and J. Sietsma, The glass-transition as a free-volume related kinetic phenomenon. Acta Metallurgica Et Materialia, 1990. 38(3): p. 383-389.

[50] Clavaguera, N. and M.T. Clavaguera-Mora, Critical cooling rate vs. reduced glass transition: Scaling factors and master curves. Bulk Metallic Glasses, 1999. 554: p. 237-242.

[51] Davies, H.A., The formation of metallic glasses. Phys. Chem. Glasses, 1976. 17: p. 159-173.

[52] Chen, H.S. and D. Turnbull, Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. Acta Materialia, 1969. 17(8): p. 1021-1031.

[53] Busch, R., E. Bakke, and W.L. Johnson, Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the Zr46.75Ti8.25Cu7.5Ni10Be27.5 bulk metallic glass forming alloy. Acta Materialia, 1998. 46(13): p. 4725-4732.

[54] Turnbull, D., Under what conditions can a glass be formed? Contemporary Physics, 1969. 10(5): p. 473-488.

[55] Davies, H.A. and B.G. Lewis, Generalized kinetic approach to metallic glass formation. Scripta Metallurgica, 1975. 9(10): p. 1107-1112.

[56] Yavari, A.R., Small volume change on melting as a new criterion for easy formation of metallic glasses. Physics Letters A, 1983. 95(3-4): p. 165-168.

[57] Yavari, A.R. and A. Inoue, Volume effects in bulk metallic glass formation. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1999. 554: p. 21-30.

[58] Yavari, A.R., J.L. Uriarte, and A. Inoue, Volume effects in amorphisation by rapid solidification and solid state reaction and in bulk glass-forming alloys. Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials, Part 2, 1998. 269-2: p. 533-540.

[59] Desre, P.J., On the effect of the number of components on glass-forming ability of alloys from the liquid state: Application to the new generation of multicomponent bulk glasses. Materials Transactions Jim, 1997. 38(7): p. 583-588.

[60] Inoue, A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Materialia, 2000. 48(1): p. 279-306.

[61] Sa Lisboa, R.D., et al., Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum based glass former alloys. Applied Physics Letters, 2005. 86(21): p. 211904.

[62] Egami, T. and Y. Waseda, Atomic size effect on the formability of metallic glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. 64(1-2): p. 113-134.

[63] Miracle, D.B., The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses. Acta Materialia, 2006. 54(16): p. 4317-4336.

[64] Sommer, F., Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys .1. Basic concepts. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1982. 73(2): p. 72-76.

[65] Doolittle, A.K., Studies in Newtonian flow II. The dependence of the viscosity of liquids on free space. Journal of Applied Physics, 1951. 22: p. 1471–1475.

[66] Cohen, M. and D. Turnbull, Molecular transport in liquids and glasses. Journal of chemical physics, 1959. 31(5): p. 1164-1169.

[67] Yavari, A.R., et al., Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction. Acta Materialia, 2005. 53(6): p. 1611-1619.

[68] Guinier, A., Théories et techniques de la radio-cristallographie. Dunod, 1964.

[69] Yavari, A.R., On the structure of metallic glasses with double diffraction halos. Acta Metallurgica, 1988. 36(7): p. 1863-1872.

[70] Greer, A.L., Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties and applications. Edited by H.H. Lieberman (Marcel Dekker, New York), 1993: p. 269.

[71] Egami, T., Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short-range ordering. Materials Research Bulletin, 1978. 13(6): p. 557-562.

[72] Harmelin, M., et al., Structural relaxation and crystallization of Fe78B13Si9 amorphous ribbons studied by dilatometry and differential scanning calorimetry. Thermochimica Acta, 1988. 130:p. 177-192.

[73] Taub, A.I., Threshold stresses in amorphous alloys .2. structural relaxation. Acta Metallurgica, 1982. 30(12): p. 2129-2133.

[74] Greer, A.L., Atomic transport and structural relaxation in metallic glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. 61-2(Jan): p. 737-748.

[75] Haruyama, O., et al., The free volume kinetics during structural relaxation in bulk Pd-P based metallic glasses. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. 449: p. 497-500.

[76] Taub, A.I. and F. Spaepen, The kinetics of structural relaxation of a metallic glass. Acta Metallurgica, 1980. 28(12): p. 1781-1788.

[77] Fan, G.J., et al., Thermodynamics, enthalpy relaxation and fragility of the bulk metallic glass-forming liquid Pd43Ni10Cu27P20. Acta Materialia, 2004. 52(3): p. 667-674.

[78] Slipenyuk, A. and J. Eckert, Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass. Scripta Materialia, 2004. 50: p. 39–44.

[79] Hajlaoui, K., et al., On the free volume kinetics during isochronal structural relaxation of Pd-based metallic glass: effect of temperature and deformation. Journal of Materials Science, 2010. 45(12): p. 3344-3349.

[80] Yavari, A.R., Formation of boron-rich zones and embrittlement of Fe-B-type metallic

glasses. Journal of Materials Research, 1986. 1(6): p. 746-751.

[81] Bernal J.D, Nature. 185:68: (1960).

[82] Yavari A.R, Phys. Lett. 95A.165. (1983).

[83] Dubois J.M, Gaskell PH, LeCaer G, Rapid Quenched Metals. 1:567: (1985).

[84] Bernal, J.D., Geometry of the structure of monatomic liquids. Nature, 1960. 185(4706): p. 68-70.

[85] Bennett C.H, J. Appl. Phys. 43:2727: (1972).

[86] Ichikawa T, Phyis. Status Soli a29:293: (1975).

[87] Finney J.L, Mater. Sci. Eng. 23:199: (1976).

[88] Sadoc J.F, Dixmier J, Guinier A, J. of Non-Cryst. Soli. 12: (1973).

[89] Güntherodt H.J, Beck H. 'Topics in Applied Physics'. Glassy metals II' Ed. Springer-Verlag NewYork: (1981).

[90] Weaire D, Ashby M.F, Logan J, Weins M.J, Acta Metal. 19:779: (1971).

[91] Barker J.A, Hoare M.R, Finney J.L, Nature. 257:120: (1975).

[92] Heimendahl L.V, J. Phys. F: Metal Phys. 5:L141: (1979).

[93] Sadoc J.F, Dixmier J, Mater. Sci. Eng. 23:187: (1976).

[94] Ashby, M.F. and A.L. Greer, Metallic glasses as structural materials. Scripta Materialia, 2006 54(3): p. 321-326.

[95] Cottrell, A.H., The mechanical properties of matter. John Wiley and Sons, Inc., 1964.

[96] Yavari A.R, de Oliveira M.F, Botta F.W.J, MRS Symp.Proc. 644:L12.20: (2001).

[97] Inoue, A., Kawamura, Y., and Saotome, Y. (1997a). High strain rate superplasticity of supercooled liquid for amorphous alloys. Materials Science Forum, 233-234:147–154.

[98] Johnson, W. L., Lu, J., and Demetriou, M. D. (2002). Deformation and flow in bulk glasses and deeply undercooled glass forming liquids - a self consistent dynamic free volume model. Intermetallics, 10:1039–1046.

[99] Lu, J., Ravichandran, G., and Johnson, W. L. (2003). Deformation behavior of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. Acta Materialia,51 :3429–3443.

[100] SPAEPEN (F.). – Acta Metall., 25, p. 407 (1977).

[101] F. Spaepen. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. Acta Metallurgica, 25:407-415, 1977.

[102] ARGON (A.S.). – Acta Metall., 27, p. 47 (1979).

[103]JOHNSON (W.L.) et SAMWER (K.). – Phys.Rev. Lett. 95, 195501 (2005).

[104]ROUXEL (T.), JI (H.), HAMMOUDA (T.) et MORÉAC (A.). – Phys. Rev. Lett., 100, 225501 (2008).

[105] M. Heilmaier. Deformation behavior of Zr-based metallic glasses. Journal of Materials Processing Technology, 117:374-380, 2001.

[106] S. Gravier. Comportement mécanique des verres métalliques massifs- Effet d'une cris-tallisation partielle. PhD thesis, Grenoble INP, 2006.

[107] A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Materialia, 48:279-306, 2000.

[108] J.J. Lewandowski and A.L. Greer. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. Nature Materials, 5:15-18, 2006.

[109] N.P. Bailey, J. Schiøtz, and K. W. Jacobsen. Atomistic simulation study of the shearband deformation mechanism in Mg-Cu metallic glasses. Physical Review B, 73:064108, 2006.

[110] 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.

[111] A. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z.F. Zhang, L. Schultz, and W.H. Wang. Mechanical behavior of Fe65.5Cr4Mo4Ga4P12C5B5.5 bulk metallic glass. Intermetallics, 13 :764-769, 2005.

[112] S. Puech. Élaboration, caractérisation structurale et mise en forme d'alliages de magné-sium vitreux. PhD thesis, Grenoble INP, 2008.

[113] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, and A.L. Greer. Intrinsic plasticity or brit-tleness of metallic glasses. Philosophical Magazine Letters, 85:77 - 87, 2005.

[114] J.J. Lewandowski, X.J. Gu, A. Shamimi Nouri, S.J. Poon, and G.J. Shiflet.Tough Febased bulk metallic glasses. Applied Physics Letters, 92:091918, 2008.

[115] C. Fan, R. T. Ott, and T. C. Hufnagel. Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement. Applied Physics Letters, 81 :1020-1022, 2002.

[116] T.C. Hufnagel, C. Fan, R.T. Ott, J. Li, and S. Brennan. Controlling shear band behavior in metallic glasses through microtructural design. Intermetallics, 10 :1163-1166, 2002.

[117] D.C. Hofmann, J-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M-L. Lind, M.D. Demetriou, and W. L. Johnson. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility.Nature, 451(7182):1085-U3, 2008.

[118] J. Schroers and W.L. Johnson. Ductile bulk metallic glass. Physical Review Letters, 93 :255506, 2004.

[119] Y.H. Liu, G. Wang, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, and W.H. Wang. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. Science, 315(5817):1385-1388, 2007.

[120] Q.S. Zhang, W. Zhang, G.Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, and A. Inoue. Stable flowing of localized shear bands in soft bulk metallic glasses. Acta Materialia, 58, 2010.

[121] SPAEPEN (F.) Microscopic Mechanism for Steady State Inhomogeneous Flow in Metallic Glasses. Acta Metall., vol. 25, n^o 4, p. 407-415 (1977).

[122] TURNBULL (D.) et COHEN (M.H.). – Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. J. Chem. Phys., 34, p. 120 (1961).

[123] MORREL (H.), COHEN (G.S.) et GREST. – Liquid-glass transition, a free volume

approach. Phys. Rev. B, 20, p. 1077-1098 (1979).

[124] ARGON (A.S.) Plastic Deformation in Metallic Glasses. Acta Metall., 27, 11, p. 47-58(1979).

[125] H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue, and H.S. Chen. Newtonian to non-Newtonian master flow curves of a bulk glass alloy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$. Applied Physics Letters, 73:3665-3667, 1998.

[126] 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.

[127] 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.

[128] M. Blétry, P. Guyot, Y. Bréchet, J. J. Blandin, and J. L. Soubeyroux. Homogeneous deformation of ZrTiAlCuNi bulk metallic glasses. Intermetallics, 12:1051 - 1055, 2004.

[129] BUSCH (R.), BAKKE (E.) et JOHNSON (W.L.)– 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, p. 4725-4732 (1998).

[130] BLÉTRY (M.). – Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques massifs base Zr. Thèse INPG (2004).

[131] DE HEY (P.), SIETSMA (J.) et VAN DEN BEU-KEL (A.). – Structural disordering in amorphous Pd-Ni-P induced by high temperature deformation. Acta Materialia, 46, p. 5873-5882 (1998).

[132] Nagel, S.R., Thermoelectric power and resistivity in a metallic glass. Physical Review Letters, 1978. 41(14): p. 990-993.

[133] Yong, L., et al., Superconductivity and negative temperature coefficient of the resistivity of bulk metallic glass Zr46.75Ti8.25Cu7.5Ni10Be27.5. Acta Physica Sinica, 2004. 53(3): p. 844-849.

[134] Yavari, A.R., M.F. Oliveira, and F.W.J. Botta, Shaping of bulk metallic glasses by simultaneous application of electrical current and low stress. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2001. 644: p. L12.20.

[135] Nielsen, O.V. and H.J.V. Nielsen, Magnetic-anisotropy in Co73Mo2Si15B10 and (Co0.89Fe0.11)72Mo3Si15B10 metallic glasses, induced by stress-annealing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1980. 22(1): p. 21-24.

[136] Nielsen, O.V., et al., Magnetic-anisotropy in (Fe,Co)75Si15B10 and (Fe0.11Co0.89)72Mo3Si15B10 metallic-glass ribbons, induced by constant stress and constant strain annealing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1983. 36(1-2): p. 73-80.

[137] Inoue, A. and N. Nishiyama, New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials. Mrs Bulletin, 2007. 32(8): p. 651-658.

[138] Zhu, S.L., et al., A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. 459(1-2): p. 233-237.

[139] Lutanie, E., Innovative metallic glass shows promise for bone surgery IOMATERIALS. Materials Today, 2009. 12(12): p. 12.

[140] Bhatnagar, A.K., et al., Changes in resistivity behavior of metallic-glass Fe70Ni12B16Si2 due to molybdenum substitution for nickel. Journal of Applied Physics, 1994. 76(10): p. 6107-6109.

[141] Pardo, A., et al., Influence of chromium additions on corrosion resistance of Co73.5Si13.5B9Nb3Cu1 metallic glass in marine environment. British Corrosion Journal 2002. 37(1): p. 69-75.

[142] NOWAK (S.). – Thèse de doctorat, Université Paris 12 (2009).

[143] GU (X.), JIAO (T.), KECSKES (L.J.), WOOD-MAN (R.H.), FAN (C.), RAMESH (K.T.) et HUFNAGEL (T.C.). – J. Non-Cryst. Sol., 317p. 112-117 (2003).

[144] BLANK M., CAESAR C., KÖSTER U. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified copper-based alloys. Rapidly Quenched Metals, RQ5, Würzburg: Ed. par S. STEEB & H. WARLIMONT (Elsevier), 1985, 883.

[145] HADDAD-SABZEVAR M., FREDRIKSSON H. Microstructural variation in rapidly solidified ribbons of Ag-Cu and Cu-Mn alloys. Mat. Sci. Eng. A, 1994, 181-182, 1320.

[146] R. Piccin, Bulk Amorphous and Nanocrystalline Alloys for Magnetic Applications, PhD thesis 2007, university of Torino

[147] Cédric HAON .Etude des relations entre caractéristiques structurales et dissipation en vibration dans les verres métalliques massifs. Application à des senseurs inertiels. these N° d'ordre 2006-ISAL-0076. Lyon.

[148] GARCIA ESCORIAL A., GREER A.L. J. Mat. Sci., 1987, 22, 4388.

[149] ARONIN. A, ABROSIMOVA. G., ZVER'KOVA. I, LANG. D., LÜCK. R. Phase transformations in Pd40Ni40P20 alloy at heating. J. Non-Cryst. Sol., 1996, 208, 139.

[150] STELMUKH V., SEREBRYAKOV A. Surface crystallization on casting of amorphous metallic ribbons. Int. J. Rapid Sol., 1995, 9, 1.

[151] Koster U, Liebertz H, Liu W. Mater Sci Eng A 1994; 181e182:777.

[152] Vanderwal JJ, Zhao P, Walton D. Phys Rev 1992; B46:501.

[153] Inoue A, Zhang T, Chen MW, Sakurai T. Mater Trans JIM 1999;40:1382.

[154] J.B. Qiang, W. Zhang, Guoqiang Xie, Hisamichi Kimura, C. Dong, A. Inoue.

Intermetallics 15 (2007) 1197e1201.

[155] Z.F. Zhang, G. He, J. Eckert, L. Schultz, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 045505.

[156] Kühn U, Eckert J, Mattern N, Schultz L. Appl Phys Lett 2002;80:2478.

[157] B. Bendjemil, **A. Hafs**, N. Seghairi, M. Baricco «The morphology and mechanical properties of Zr₅₉Nb₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ metallic glasses » Int. J. Nanoelectronics and Materials 5 (2012) 125-131.

[158] SUN Yufeng, WANG Yuren, GUO Jian,WEI Bingchen & LI Weihuo. hinese Science Bulletin 2005 Vol. 50 No. 24 2804—2808

[159] J.S.C. Jang, S.R. Jian b, D.J. Pan, Y.H. Wu, J.C. Huang, T.G. Nieh. Intermetallics 18 (2010) 560–564

[160]G. He ,W.Löser, J. Eckert. Scripta Materialia 48 (2003) 1531–1536.

[161] G. He, Z.F. Zhang, W. Löser, J. Eckert, L. Schultz. Acta Materialia 51 (2003) 2383–2395.

[162]Stefan Roth, Mihai Stoica, Jarmila Degmova,Uwe Gaitzsch, Jürgen Eckert, and Ludwig Schultz.

[163] A. Inoue , B.L. Shen, C.T. Chang. Acta Materialia 52 (2004) 4093-4099

[164] B. Bendjemil, A. Hafs, N. Seghairi, M. Baricco «Mechanical Properties and Structure Formation Amorphous of $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀ Bulk Metallic Glass Alloy» Int. J. Nanoelectronics and Materials 6 (2013) 59-66.

[165] Z.F. Zhang, G.He,J. Eckert and L. Schultz, Fracture Mechanisms in Bulk Metallic Glassy Materials, Phys. Rev. Lett. 91 No.4 (2003) 045505 p.1-4

[166] G. Wang, Y. T. Wang, Y. H. Liu, M. X. Pan, D. Q. Zhao and W. H. Wang, Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass, App. Phys. Lett. 89 (2006) 121909 p.1-3.

[167] J.Shen,W.Z.Liang and J.F.Sun,Formation of nanowaves in compressive Fracture of a less-brittle bulk metallic glass, App. Phys. Lett. 89 (2006) 121908 p.1-3.

[168] H.A. Bruck, T. Christman, A.J. Rosakis, W.L. Johnson, Scr. Ž. Metall. 30 1994 429.

[169] Study of structural changes in Zr-based bulk metallic glasses upon annealing and deformation treatments. Doctoral thesis presented by Nele Van Steenberge. Bellaterra, April 2008.

[170] Verres Métalliques et leurs Nanocomposites: Déformation hétérogène. Khalil HAJLAOUI. Le 19 décembre 2005.

[171] X.D. Hui, H.C. Kou, J.P. He, Y.L. Wang, W. Dong, G.L. Chen. Preparation, microstructure and mechanical properties of Zr-based bulk amorphous alloys containing tungsten. Intermetallics 10 (2002) 1065–1069.

[172] **A.Hafs**, B. Bendjemil, N. Seghairi, M. Baricco «Glass forming ability and mechanical properties of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀ bulk metallic glasses » J.Nanoelectronics and Materials 5 (2012) 149-157.



Glass forming ability and mechanical properties of Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ bulk metallic glasses

Ali Hafs^{1*}, Badis Bendjemil^{1,2,3,*}, Nassima Seghairi⁴, Marcello Baricco²

¹LEREC, University of Badji Mokhtar, P. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

² Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino, Italy

³ University of 08 mai 1945, P.Box 401, 24000 Guelma Algeria

⁴University of Oum El-Bouaghi, 04000 Oum El-Bouaghi, Algeria

Received 10 Oct. 2011; Revised 5 Dec. 2011; Accepted 5 Jan. 2012

Abstract

Synthesis of bulk metallic glasses (BMGs) has been one of the hottest topics of research in materials science during this decade due to their very attractive physical and mechanical properties. In the present study $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ bulk metallic glasse (BMG) were produced in a ribbon form by the single roller melt-spinning method and in rod form with diameter of 2 mm at prepared through water-cooled copper mold casting. This study is primarily devoted to compare the results obtained with the two methods of the development. Thermal properties were measured by performing DSC at at different heating rates (5, 10, 15, 20 and 25°C/mn). The microstructure and constituent phase of the alloy composite have been analyzed by using X-ray diffractometry (XRD). The mechanical properties are also studied using the compression and Vickers indentation technique, respectively and morphologies of the fractured observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The Energy Dispersive Spectrometer (EDS) micro-analysis is performed by measuring the energy and intensity distribution of X-ray signals generated by a focused electron beam on the specimen.

Keywords: Bulk metallic glasses; SEM, Fracture. **PACS**: 64.70.pe; 68.37.Hk; 62.25.Mn.

1. Introduction

Metallic glasses are non-crystalline metallic alloys and thus belong to the family of vitreous solids. Metallic glasses are metastable materials obtained by rapid cooling of a melt. Their atomic structures are devoid of long-range translational periodicity like the crystalline materials, however, they possess a certain atomic arrangement in near- and next-neighbor distances (roughly below 1 nm) [1]. Metallic glasses have many qualities interesting for different fields of materials application, for example magnetism or regarding their mechanical behaviour [2]. Zr-based metallic glasses are among the most studied alloys.

In particular, Zr–Ti–Cu–Al–Ni alloys have a high glass-forming ability (GFA) corresponding to a low critical cooling rate of less than 10 Ks^{-1} ; hence samples of several millimeters can be prepared in a glassy state [3–6]. Knowledge of the environmental stability of the different metallic glass alloys is a crucial point for their potential

^{*)} For correspondance; E-mail : <u>bendjemilbadis@yahoo.fr</u>

applications, especially for those related to their mechanical properties [7]. The general mechanical properties behavior of many glassy alloys has been already reviewed [8–11].

Because of their inherent homogeneity and the lack of "weak spots", for example grain, a good resistance has the localised rupture is expected. In this paper, the critical cooling rate and non-isothermal crystallization kinetics of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀ amorphous alloy, prepared by the copper-mold casting and melt spinning method, are assessed by means of thermal analysis.

This particular alloy was selected due to its excellent glass-forming ability. The mechanical properties of the composite have been examined through compression tests and Vickers indentation technique and fracture of amorphous alloy is presented.

2. Experimental

An ingot of the Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ alloy (composition is given in nominal atomic percentages) was prepared by arc-melting mixtures of Zr 99.99 mass% purity, Ti 99.8 mass% purity, Cu 99.9 mass% purity, Ni 99.9 mass% purity and Al 99.9 mass% purity in an argon atmosphere purified using Ti-gettering. From the master alloy ingot, a ribbon of 5 mm width and about 30 µm thickness was prepared using a single-roller, melt spinning technique under a vacuum atmosphere. For comparison, with the bulk cylindrical sample with constant length of about 50mm and diameter ranging from 2 mm were prepared through the injection casting of the molten alloy into copper molds with cylindrical cavities. The structure of the samples was examined by X-ray diffraction (XRD) with Cu Ka ($\lambda = 1.54056$ Å) radiation. The thermal stability associated with the glass transition, supercooled liquid region and crystallization of the glassy alloys was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) at different heating rates(5, 10, 15, 20 and 25°C/mn).Scanning electron microscopy (JEOL JSM6400F) were used for the microstructure analysis instrument equipped with an EDS accessory to check the elemental composition of the system. Compression properties were tested by using an Instron 5581 5×10^{-4} s⁻¹at room temperature. The hardness of the testing machine at a strain rate of amorphous alloy of Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈ Al₁₀ was measured using a computer-controlled Duromètre Vickers Zwick/ZHV10 hardness tester. Applied load was 30N, 10N and 3N for 10 seconds. The profiles of indentation trace were analyzed by optical microscopy.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the different heating rates (5, 10, 15, 20 and 25°C/mn) DSC curves of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ analysis was carried out for melt-spun ribbons and as-cast cylinders. In the temperature range investigated, all the curves are characterized by two exothermic peaks, revealing a multi-step crystallization path that does not depend on the way of preparation. The values of Tg, Tx₁, Tx₂ and the supercooled liquid region (T_x Tx₁-Tg) are listed in Table 1. It is noted that with heating rate increasing the Tg, Tx₁ and Tx₂ shifted to higher temperature, suggesting that both the glass transition and crystallization are heating-rate dependence. The DSC curves indicate a small difference in glass transition temperature (Tg), crystallization temperature (Tx), supercooled liquid region (Tx = Tx - Tg) between the ribbon and rod samples, for the as cast 2 mm-diameter cylinder.

The DSC curve of the melt-spun glassy alloy ribbon is also shown for comparison. No appreciable difference in Tx and crystallization process is recognized between the melt-spun ribbon and rod, which also indicates the formation of the glassy phase.

Table 1: Summary of the glass transition temperature Tg, crystallization temperature T_{x1} , T_{x2} , and supercooled temperature region ΔT_x for the melt-spun ribbons and as-cast rod 2 mm at different heating rates.

Heating rate (°C/mn)	$T_{g}(^{\circ}C)$	$T_{xl}(^{\circ}C)$	$T_{x2}(^{\circ}C)$	$T_x(^{\circ}C)$
Melt spun ribbon				
5	361	403	451	42
10	362	405	451	43
15	366	408	453	42
20	368	410	455	42
25	369	413	458	44
As cast rod of 2 mm				
5	360	402	452	42
10	361	403	454	42
15	364	407	456	43
20	367	409	458	42
25	368	413	459	45
25	368	413	459	45



Fig. 1: DSC curves of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ alloy ribbon and rods with diameters of 2mm at different heating rates.

Fig. 2 shows XRD pattern of the cast $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀ rod with a diameter of 2 mm, together with the XRD pattern of the melt-spun glassy alloy ribbon. Only a broad peak is seen around a diffraction angle of 39° for the bulk sample and ribbon, indicating the formation of a glassy phase.



Fig. 2: XRD pattern of the cast Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈Al₁₀ rod with a diameter of 2 mm, together with the XRD pattern of the melt-spun glassy alloy ribbon.

The critical cooling rate for glass formation, Rc, is an important characteristic parameter for predicting the ease or difficulty of glass formability. It is defined as the minimum cooling rate necessary to keep the melt amorphous without detectable crystallization upon solidification. A slower Rc indicates a greater glass-forming ability of an alloy system.

The room temperature compression results are in good agreement with the report. In addition, $Zr_{59}Nb_5 Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ alloy shows the compressive stress–strain curve at a strain rate of 5.10^{-4} s^{-1} (Fig.3). The fracture of the samples occurs at a fracture stress $_f$ of 1860 MPa and elastic a deformation up to a strain of about 1.9%.

The Young's modulus is determined as 97 GPa for the 2 mm diameter sample, which is larger than those of the $Zr_{65}A_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5-x}Ag_x$ (x=5 and 10 at.%) BMGs, but is comparable to that of the annealed $Zr_{65}A_{17.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ alloy containing approximately 85% nanometer scaled I-phases and $Zr_{58}Al_9Ni_9Cu_{14}Nb_{10}$ alloy containing 90% quasicrystal. The elasticity is several times superior than that of $Al_{63.5}Cu_{24.5}Fe_{12}$ and $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ polycrystalline icosahedral quasicrystals [12, 13], while the measured Young's modulus value is much lower than those of the conventional quasicrystals as shown in Table 2.



Fig. 3: Compressive stress–strain curves of cast Zr59Ti5Cu18Ni8 Al₁₀ glassy alloy rods under an niaxial compression testing at room temperature

Materials	Phase constituents	Elastic stress limit $f(Mpa)$	Elastic deformation	Young's modulus E (GPa)
		5	limit ε_{e} (%)	
$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ [14]	I-phase	520 (fracture)	0.3	200
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [15]	I-phase	250 (fracture)	0.35	172 [16]
Zr ₆₅ A _{17.5} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Ag ₅	BMGs	1650 (fracture)	1.95	84.5
[17]				
Zr ₆₅ A _{17.5} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Ag ₅	85% quasicrystal	1200 (fracture)	1.5	90
[17]	+15% glass			
Zr ₅₈ Al ₉ Ni ₉ Cu ₁₄ Nb ₁₀	90% quasicrystal	1800 (fracture)	2.0	92
[18]	+10% glass			
Zr59Ti5Cu18Ni8Al10	BMGs	1860(fracture)	1.9	97
(this work)				

Table 2: Mechanical properties of the present materials compared with Al- and Zr-based non-crystalline alloys.

The fracture surfaces of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ present an inhomogeneous deformation and fracture behaviour. For 2 mm-diameter cylinders, similar remelting features were observed on the fracture surface (Fig 4(a)).Most of the area of the fracture surface exhibits brittle features with rough rock-layer patterns (Fig. 4(b)). The rock-layers and deformation bands are main features on the fracture surface for alloy $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$. The deformation bands with high protuberance reveal the large localized deformation before fracture. The remelting occurs on the fracture surface indicating large elastic strain energy and high local increase in temperature. This behavior is similar to that in single-phase BMGs, which can be qualitatively estimated by the following equation [19]: Badis Bendjemil et al / Glass forming ability and mechanical...

$$\Delta T = V/V_f \times 1/C_p \times \sigma_f \varepsilon_e \tag{1}$$

V and V_f are samples volume and localized deformation volume, respectively. Cp is the specific heat capacity, σ_f is the fracture strength and ϵ_e is the elastic strain. This equation is derived by correlating the total elastic strain energy with the temperature increase in the localized deformation region in the fracture surface. ΔT is proportional to σ_f and ϵ_e , and inversely proportional to V_f, which means that high strength, low Young's modulus and highly localized deformation region can give a large increase in temperature on the local fracture surface. If the melting temperature is low, some remelting phenomena can be observed on the fracture surface. The present $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ alloy satisfy these conditions, thus the remelting behavior occurs during fracture.





Fig. 4: SEM of the fracture surfaces of Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈Al₁₀ amorphous rod in as –cast state with diameter of 2 mm. (a) Shows the brittle fracture surface and local remelting,(b) The rock layer features.

Fig. 5 shows some Vickers indentations obtained for different indentation loads. The profiles of indentation trace were analyzed by optical microscopy. The results obtained for the stem of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀ with 2 mms in diameter load of 300g HV 516, in addition hardness stripped HV 505 with a load of 1000g, with the last load of 3000g hardness is HV 496.For the three loads applied one a does not observe any cracks when can about it noted around the impressions.



Fig. 5: Optical morphologies of the Vickers' indentations on the as-cast Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈Al₁₀ alloy under the loads ranging from 300 g, 1000g and 3000 g.

The results of chemical analysis of the $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8$ Al₁₀ rod with a diameter 2 mm by EDS attached to SEM was show on Fig. 6.



Fig. 6: Energy dispersive spectra of the Zr₅₉Ti₅Cu₁₈Ni₈Al₁₀ alloy.

The structural evolution during heating was investigated by XRD. The diffraction patterns of rod form with diameter of 2 mm at prepared through water-cooled copper mold casting heated to different temperatures are shown in Fig. 7, together with the pattern of the as-prepared sample. the cast rod of Φ 2 mm exhibit the typical broad maxima characteristic for amorphous materials and no trace of crystalline phases, indicating that they are in the amorphous state. The phase formation reflect at the beginning (T=400°C) and at the second (T=450°C) of the single exothermic event. Obviously, the first step of devitrification is mostly linked with the formation of quasicrystalline phase, as other crystalline phase (cubic NiZr₂, tetragonal CuZr₂, hexagonal Al₃Zr₄ and unidentified phase(s)) only exist in a low volume fraction at that temperature. Further heating to the second of the transformation step leads to significant growth of the crystalline phases (e.g. tetragonal NiZr₂), whereas the metastable quasicrystalline phase completely disappears.



Fig. 7: X-ray diffraction patterns for as-cast amorphous specimen (a) specimens aged at 400 °C (b) and 450°C (c) for 9 min.

4. Conclusion

In conclusion, The comparison between the ribbon were obtained directly from the melt-spinning technique and the same alloy produced by injection casting of the molten alloy into copper molds with cylindrical cavities reveals that both types of samples are characterized by the formation phase amorphous obtained in X-ray diffraction.

The bulk glassy rods possess good mechanical properties, the compressive fracture strength and elastic strain to fracture of the amorphous alloy with 2, 13 at. % also exhibit ultrahigh fracture strength of 1860 MPa, Young's modulus of 97 GPa.

The stable crystalline phases include cubic NiZr₂, tetragonal CuZr₂, hexagonal Al₃Zr₄ and e.g. tetragonal NiZr₂ after complete crystallization of the as-cast 2 mm aged at 450°C for 9 min.

Acknowledgement

The authors are grateful to INRIM - Torino of the Univerity of Torino for providing experimental facilities. We thanks supports of Prof. M. Barrico for the synthesis of the samples and SEM pictures, XRD analysis.

References

- [1] Miracle D. B., Egami T., Flores K. M., Kelton K. F., MRS Bull, 32(2007) 629
- [2] Ashby M. F., Greer A. L., Scr Mater 54 (2006) 321
- [3] Lin X. H., Johnson W. L., Rhim W.K., Mater Trans JIM, 38 (1997) 473
- [4] Xing L.Q, Ochin P., J. Mater Sci Lett, 16 (1997) 1277
- [5] Kündig A.A., Löffler J.F., Johnson W.L., Uggowitzer P.J., Thiyagarajan P., Scr Mater 44 (2001)1269
- [6] Kühn U., Eymann K., Mattern N., Eckert J., Gebert A., Bartusch, B., et al., Acta Mater, 54 (2006) 4685
- [7] Scully J. R., Gebert A., Payer J. H., J. Mater. Res., 22 (2007) 302
- [8] Latanision R. M., Turn Jr. J. C., Compeau C. R., Proc Int Conf on Mechanical Behaviour of Materials [ICM 3]. Cambridge, England, August (20–24; 1979).
- [9] Archer M. D., Corke C. C., Harji, B.H., Electrochim Acta, 32(1987)13
- [10] Hashimoto K., Metastable alloys. In: Winston Revie E, editor. Uhlig's Corrosion Handbook. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., (2000) 929
- [11] Scully, J. R., Lucente, A. Corrosion of amorphous metals. In: Cramer SD, Covino Jr B, editors. ASM Handbook, vol. 13B. Metals Park, OH: American Society for Metals (2005), 476
- [12] Q. J. Chen, J. Shen, D. L. Zhang, H. B. Fan, J. F. Sun, J. Mater. Res. 22 (2007) 358
- [13] F. F. Wu, Z. F. Zhang, B. L. Shen, S. X. Mao, J. Eckert, Adv. Eng. Mater. 10 (2008) 727
- [14] Koster U, Liebertz H, Liu W. Mater Sci Eng A 777, (1994)181e182
- [15] Vanderwal J. J, Zhao P., Walton D. Phys Rev B46, (1992) 501
- [16] Inoue A., Zhang T., Chen M.W., Sakurai T., Mater Trans JIM 40, (1999)1382
- [17] J. B. Qiang, W. Zhang, Guoqiang Xie, Hisamichi Kimura, C. Dong, A. Inoue. Intermetallics 15 (2007) 1197e1201
- [18] Z. F. Zhang, G. He, J. Eckert, L. Schultz, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 045505
- [19] C. T. Liu, L. Heatherly, D. S. Eaton, C. A. Carmichael, J. H. Schneibel, C. H. Chen, J. L., Wright, M. H. Yoo, J. A. Horton, A. Inoue, Metall. Mater. Trans. 29A (1998) 1811



Mechanical Properties and Structure Formation Amorphous of Zr₅₉Ta₅Cu₁₈Ni₈Al₁₀ Bulk Metallic Glass Alloy

B. Bendjemil^{1,2,3*}, A. Hafs¹, N. Seghairi⁴, M. Baricco¹

¹ Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Italy
² LEREC, University of Badji Mokhtar, P. Box 12, 23000. Annaba, Algeria
³University of Guelma, P. Box 12, 24000, Guelma, Algeria
⁴Faculty of Sciences and Engineering, University of Oum El-Bouaghi, Algeria

Received 10 Oct. 2011; Revised 26 Jan. 2012; Accepted 30 May 2012

Abstract

In the present paper thermal stability and structure of $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8 Al_{10}$ (numbers indicate at. %) glassy alloys were investigated. The structural studies revealed an amorphous structure for the rod with a diameter of 2 mm was prepared through water-cooled copper mold casting and in a ribbon form by the single roller melt-spinning method. The obtained results confirm the utility of applied investigation methods in the thermal and structure analysis of examined amorphous alloys. The thermal properties associated with crystallization temperature of the glassy samples were measured using differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. The microstructure and constituent phases of the alloy composite have been analyzed by using X-ray diffraction. Mechanical property of bulk $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ alloy with a diameter 2 mm measured by compression tests at room temperature and morphologies of the fractured observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The Energy Dispersive Spectrometer (EDS) micro-analysis is performed by measuring the energy and intensity distribution of X-ray signals generated by a focused electron beam on the specimen.

Keywords: Bulk metallic glasses; Thermal stability; XRD; SEM; Fracture morphology; Mechanical properties.

PACS: 46.70.pe; 66.30.-h; 61.05.cp; 86.37.HK; 62.20.mm; 62.20.-x.

1. Introduction

Since the pioneering work of Inoue and coworkers [1] on bulk metallic glasses (BMGs), a large number of metallic systems with high glass forming ability have been developed [2]. Among the various systems, Zr-based BMGs are of particular interest because of the positive combination of remarkable mechanical, physical and chemical properties, which largely enhances the possibility of industrial applications [3].

BMGs are generally produced by solidification techniques (e.g. melt spinning and copper mold casting), where the high cooling rate applied permits to bypass nucleation and growth of the stable crystalline phase and to produce a metallic glass [4].

^{*)} For correspondence, Mobile: 06 97 28 07 56. E-mail: bendjemilbadis@yahoo.fr



The morphology and mechanical properties of Zr₅₉Nb₅Cu₁₈Ni₈Al₁₀ metallic glasses

Badis Bendjemil^{1,2,3,*}, Ali Hafs¹, Nassima Seghairi⁴, Marcello Baricco²

¹LEREC, University of Badji Mokhtar, P. Box 12, 23000 Annaba, Algeria ²Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino, Italy ³University of 08 mai 1945, P. Box 401, 24000 Guelma, Algeria ⁴University of Oum El-Bouaghi, 04000 Oum El-Bouaghi, Algeria

Received 23 April 2011; Revised 24 June 2011; Accepted 28 July 2011

Abstract

In the present work, the glass formation of $Zr_{59}Nb_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ alloys of 2 mm diameter were prepared through casting in water cooled copper mould and in a ribbon form by the single roller melt spinning method. This study is primarily devoted to evaluate the results obtained by the two methods. The thermal stability was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 10 °C/mn. The glass formation, structural properties and morphology of the bulk metallic glass are presented, including glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_x). The microstructure and phases composition of the alloy have been analyzed using X-ray diffraction and indicate that the alloy is fully amorphous. The mechanical properties of bulk $Zr_{59}Nb_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ alloy is obtained by compression tests at room temperature. The fracture and morphologies after compression test are observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), revealed the fragile plastic of the alloy. The Energy Dispersive Spectrometer (EDS) micro-analysis is performed by measuring the energy and intensity distribution of X-ray signals generated by a focused electron beam on the specimen with a diameter 2 mm.

Keywords: Bulk metallic glasses; Amorphous phase; XRD. **PACS**: 81.20.Ka; 74.70.-b; 75.50.-y.

1. Introduction

Amorphous alloys, also known as metallic glasses, have attracted intense scientific and technological attention since amorphous metal was first discovered [1]. Due to the lack of defects such as grain boundaries and dislocations, amorphous alloys exhibit extraordinary properties including superior mechanical properties and lower thermal conductivity as well as extreme wear and corrosion resistance. Amorphous alloys are therefore considered to be promising structural as functional materials for practical applications. However, the critical cooling rate typically required is above 10^6 K/s, for retaining the metastable amorphous phase during cooling process. Consequently, the size of the amorphous alloys obtained was limited to thin ribbons, tiny wires and small powders. This strongly restricts the further applications of the amorphization techniques.

^{*)} For correspondence : Tel : 06972804756, E-mail : <u>bendjemilbadis@yahoo.fr</u>.