

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE 8 MAI 1945 DE GUELMA

Faculté des Sciences Technologiques

Département de Mécanique

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Spécialité : Mécanique

Option : Science de matériaux

Par

Nassima SEGHAIRI

THEME

**Synthèse, caractérisation et détermination des propriétés
mécaniques des verres métalliques à base de fer avec
l'utilisation des éléments purs et commerciaux**

Devant le Jury :

Président	M. Mokhtar GHERS	Prof, Université d'Annaba
Rapporteur	M. Badis BENDJEMIL	Prof, Université de Guelma
Examineurs	M. Ahmed BELBAH	M.C, Université de Guelma
	M. Mohamed Yacine DEBILI	Prof, Université d'Annaba
	M. Kamel LOUCIF	Prof, Université de Sétif

Année 2014

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe de matériaux métallique du laboratoire IFM de département de chimie de l'université de Turin (Italie).

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Badis Bendjemil, Professeur de l'Université de Guelma, de m'avoir encadré durant ces années de doctorat en étant toujours disponible et encourageant, pour son aide et conseils et pour ses grandes valeurs humaines.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Mokhtar GHERS, Professeur de l'université de Annaba, d'avoir accepté la présidence du jury de ma soutenance, ainsi que Messieurs Ahmed BELBAH, Maître de conférences de l'université de Guelma, Mohamed Yacine DEBILI, Professeur de l'université de Annaba et Kamel LOUCIF, Professeur de l'université de Sétif, qui ont accepté d'examiner mon manuscrit de thèse.

Mes remerciements sincères s'adressent aussi à toutes les personnes de laboratoire IFM département chimique université de Turin (Italie), qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Merci pour leur aide et leur intérêt durant mon stage et notamment Monsieur le Professeur Marcello BARICCO de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et à Dr. Alberto CASTELLERO, qui par son disponibilité et son pédagogie, a su m'aider et pour m'avoir accompagné durant mon stage à université de Turin. Je remercie aussi à Dr Gabriel LAVARTO pour son aide.

Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du comité scientifique de département de mécanique et également pour les membres du comité scientifique de la faculté de science et technologique pour leurs disponibilités et leurs efforts, pour leurs aspects scientifiques et procédures administratives.

Bien sûr, je n'oublierai pas de remercier mon époux Amar pour son encouragement et son soutien surtout durant les trois dernières années.

Enfin, j'aimerais dédier ce travail à tous mes proches.

RÉSUMÉ

Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide. L'objectif de cette étude était la synthèse et la caractérisation des verres métalliques sous la forme de massif et de ruban de système $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$.

Ce travail de thèse se divise en deux parties :

La première partie consiste à la synthèse et la caractérisation des verres métalliques avec l'utilisation des éléments purs (alliage B1) et l'injection à atmosphère d'air sous forme d'une plaque d'épaisseur 2mm et ensuite l'élaboration sous forme d'un ruban d'épaisseur de l'ordre de $30\ \mu\text{m}$. La deuxième partie de ce travail démontre qu'il est possible pour le même système, l'élaboration et la caractérisation des verres métalliques avec l'utilisation des matériaux commerciaux (alliage B2) et l'injection à atmosphère d'air sous forme d'une barre de diamètre 2mm et ensuite l'élaboration sous forme d'un ruban. La synthèse des verres massifs et rubans ont été réalisés respectivement par injection dans un moule en cuivre (copper mold casting) et la trempe sur une roue tournante (melt spinning).

Les propriétés thermiques et structurales des échantillons ont été vérifiées par la combinaison de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et la composition chimique des phases apparues ont été vérifiés par spectroscope d'énergie dispersif (EDS).

D'autre part, l'addition des matériaux commerciaux et l'injection à atmosphère d'air et leurs effets sur l'aptitude à la vitrification des verres métalliques à base de fer ont été étudiés. Nous avons étudié le rôle de l'Y dans le système $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ et ont démontré que l'Y peut être considéré comme un récupérant d'oxygène. Ainsi cette étude a montré que les échantillons élaborés présentent toutes les caractéristiques de matériaux vitreux. Enfin, les propriétés mécaniques des verres métalliques ont été réalisées par la technique de nanoindentation. Cette technique permet de caractériser mécaniquement ces alliages par la mesure : du module d'Young, de la dureté, du critère de plasticité, de la limite élastique et de la déformation élastique maximale.

Mots clés : verres métalliques à base de fer, alliage mère, injection dans un moule en cuivre, trempe sur roue tournante, propriétés structurales et thermiques, propriétés mécaniques par nanoindentation.

ABSTRACT

Metallic glasses are amorphous alloys obtained by hardening since the liquid phase. The objective of this study was the synthesis and the characterization metallic glasses in the shape of solid mass and ribbon of system $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$.

This work of thesis is divided into two parts:

The first part consists with the synthesis and the characterization of the metallic glasses with the use of the pure elements (B1 alloy) and the injection with atmosphere of air in the form of a plate of thickness 2mm and then development in the form of a ribbon thickness of about 30 μm . The second part of this work shows that it is possible for the same system the development and the characterization of metallic glasses with the use of the materials commertials (B2 alloy) and injection with atmosphere of air in the form of a bar of diameter 2mm and then development in the form of a ribbon. The synthesis of massive glasses and ribbons were carried out respectively by injection in copper mold casting and by melt spinning.

The thermal and structural properties of the samples were checked by the combination of differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and the chemical composition of the appeared phases were checked by energy dispersive spectroscopy (EDS).

Another share, the addition of the materials commercials and the injection for atmosphere of air and their purposes on the aptitude for vitrification Fe-based metallic glasses were studied. We studied the role of the addition of the Y in the system and showed that the Y can be regarded as one recovering oxygen. Thus this study showed that the elaborate samples show all the vitreous material characteristics.

Lastly, the mechanical properties metallic glasses were carried out by the technique of nanoindentation. This technique makes it possible mechanically to characterize these alloys by measurement: Young modulus, hardness, criterion of plasticity, yield stress and maximum elastic strain.

Keywords: Fe-based metallic glasses, master alloy, copper mold casting, melt spinning, Thermal and structural properties, mechanical properties with nanoindentation.

Table des matières

Tables de matières	1
Liste des figures.....	4
Liste des tableaux.....	8
Introduction générale	10
1. Étude bibliographique.....	13
1.1. Introduction	14
1.2. Verre et cristal	14
1.3. Définition d'un verre métallique	15
1.4. Aspect thermodynamique et cinétique de l'état amorphe.....	17
1.4.1. Aspect thermodynamique	17
1.4.2. Aspect cinétique	19
1.5. Transition vitreuse.....	23
1.6. Notion de volume libre et relaxation structurale	24
1.7. Structure atomique des verres métalliques	25
1.8. Aptitude à l'amorphisation (Glass Forming Ability GFA).....	27
1.9. Obtention des verres métalliques	29
1.10. Effet de l'oxygène	31
1.11. Propriétés des verres métalliques	33
1.11.1. Propriétés mécaniques	33
1.11.2. Propriétés magnétiques	34
1.11.3. Propriétés électriques	34
1.12. Domaines d'applications et évolutions des verres métalliques	35
1.13. Indentation instrumentée (nanoindentation).....	37
1.13.1. Principe de nanoindentation	38
1.13.2. Dispositif expérimental	39
1.13.3. Analyse des courbes charge/déplacement d'indentation instrumentée	41
1.14. Conclusion	49
2. Techniques expérimentales	51

2.1. Introduction	52
2.2. Techniques d'élaboration	52
2.2.1. Métaux de départ	52
2.2.2. Élaboration d'échantillons massifs	54
2.2.3. Élaboration de rubans (Melt spinning).....	57
2.3. Techniques de caractérisation structurale	58
2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	58
2.3.2. Calorimétrie différentiel à balayage (DSC)	60
2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	63
2.2.4. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDS)	64
2.4. Technique de caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation	65
2.5. Conclusion	65
3. Synthèse et caractérisation des alliages mères	70
3.1. Introduction	71
3.2. Caractérisation microstructurale	71
3.2.1. Diffraction des rayons X	71
3.2.2. Microscopie électronique à balayage et EDS	73
3.3. Caractérisation Physique par HTDSC	76
3.4. Conclusion	79
4. Synthèse et caractérisation des verres métalliques	80
4.1. Introduction	81
4.2. Caractérisation microstructurale	81
4.2.1. Diffraction des rayons X	81
4.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	83
4.3. Caractérisation physique par DSC et HTDSC	88
4.4. Conclusion	94
5. Caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation	96
5.1. Introduction	97
5.2. Principe de l'indentation instrumenté	97
5.3. Choix des formules utilisées	98
5.3.1. Le module d'Young et la dureté	98

5.3.2. Contrainte et déformation élastique	100
5.3.3. Critère de plasticité	101
5.4. Choix des conditions	101
5.4.1. Choix de la profondeur d'indentation maximale	102
5.4.2. Choix de la vitesse de charge	102
5.4.3. Choix du temps de palier	102
5.5. Résultats expérimentales	103
5.6. Relation entre la dureté d'indentation H et la dureté de Vickers HV	109
5.7. Conclusion	110
Conclusion générale	112
Annexes	117
Références	124

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 Structure cristallisée et structure d'un amorphe.....	15
Figure 1.2 Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium et exemple de tiges de verres métalliques à base de fer	16
Figure 1.3 Illustration schématique de la variation de l'énergie libre de Gibbs (G) avec l'arrangement des atomes dans un système matériel	18
Figure 1.4 Logarithme de la fréquence de germination homogène en fonction de la température réduite pour différentes valeurs de T_{r0}	20
Figure 1.5 Diagramme TTT du verre métallique $Pd_{40} Cu_{30} Ni_{10} P_{20}$	21
Figure 1.6 Relation entre la vitesse de refroidissement critique, l'épaisseur maximale et la température de transition vitreuse réduite pour des alliages amorphes	22
Figure 1.7 Variation de H ou V lors du refroidissement d'un liquide	23
Figure 1.8 Illustration du traitement de relaxation à T_1	25
Figure 1.9 Diffractogramme RX d'un verre métallique et image de diffraction électronique d'un verre métallique	26
Figure 1.10 Spectres de diffraction X en fonction des dimensions du verre $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$.	27
Figure 1.11 Corrélation entre le paramètre γ et la vitesse de trempe critique R_c pour différents verres métalliques	29
Figure 1.12 Variation de la viscosité en fonction de la température réduite	30
Figure 1.13 Concentration d'oxygène en fonction de la valeur d'yttrium contenue dans l'alliage.....	32
Figure 1.14 Diffractogramme sur deux échantillons bruts de $Zr_{65}Al_{17.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ contenant deux taux d'oxygène différents	32
Figure 1.15 Résistance mécanique en fonction d'élasticité des différents matériaux	33
Figure 1.16 Image MEB d'un engrenage en alliage amorphe obtenue par coulée en moule	36
Figure 1.17 Exemples de pièces en verre métallique obtenues par moulage et commercialisées par la société LiquidMetal	37
Figure 1.18 Les différentes géométries d'indenteurs	38
Figure 1.19 Courbe charge/décharge typique issue d'indentation	39
Figure 1.20 Représentation schématique du dispositif expérimentale de la nanoindentation	40

Figure 1.21 Courbe théorique d'indentation d'un matériau élastoplastique	41
Figure 1.22 L'équivalence entre la décharge d'un indenteur de géométrie quelconque et celle d'un poinçon plat de même rayon de contact	42
Figure 1.23 Courbe d'indentation méthode de Doener et Nix	43
Figure 1.24 Courbe d'indentation méthode de Oliver et Pharr	44
Figure 1.25 Courbe charge décharge d'un matériau élastoplastique indenté à l'aide d'une pointe sphérique de rayon R et l'empreinte résiduelle correspondante	48
Figure 2.1 Four à arc	53
Figure 2.2 Image représente deux alliages mère	54
Figure 2.3 Schéma représentatif de la technique d'injection dans un moule en cuivre	54
Figure 2.4 Vue schématique d'un moule sous forme de plaquette et sous forme d'un cylindrique....	55
Figure 2.5 Verre métallique massif B1 sous forme de plaque	56
Figure 2.6 Verre métallique massif B2 sous forme d'une barre	57
Figure 2.7 Schéma de principe de la technique de la trempe sur roue et image du dispositif expérimental de formation du ruban	57
Figure 2.8 Verres métalliques sous forme des rubans (a) ruban B1(b) ruban B2	58
Figure 2.9 Schéma représentatif d'un diffractomètre classique	59
Figure 2.10 Exemple de spectres de diffraction de rayons X	60
Figure 2.11 Schéma de principe de la DSC	61
Figure 2.12 DSC Perkin Elmer Diamond	62
Figure 2.13 Diagramme de principe HTDSC SETARAM	62
Figure 2.14 Représentation schématique (a) deux échantillons mère dans la résine, (b) chambre d'échantillon	64
Figure 2.15 Exemple de spectre EDS obtenue sur l'alliage B1	65
Figure 2.16 Courbe force- déplacement sur un ruban et échantillon massif de l'alliage B2.....	66
Figure 2.17 Dispositif de nanoindentation type Fischerscope HM 2000	67
Figure 2.18 Empreinte laissée par la pointe Vickers après un essai de nanoindentation sur le ruban B2	67
Figure 2.19 Logiciel pour le pilotage du nanoindenteur	68

Figure 3.1 Diffraction de rayons X de l'échantillon B1.....	71
Figure 3.2 Diffraction de rayons X de l'échantillon B2.....	72
Figure 3.3 Image de MEB de B1et spectre EDX de la phase noir	73
Figure 3.4 Image de MEB de B1 avec spectre EDX de la phase gris foncé	73
Figure 3.5 Image de MEB de B1 et spectre EDX de la phase gris moyenne	74
Figure 3.6 Image de MEB de B1 et spectre EDX de la phase gris clair	74
Figure 3.7 Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase noir	75
Figure 3.8 Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase gris foncé	75
Figure 3.9 Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase blanche	76
Figure 3.10 Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase gris moyenne	76
Figure 3.11 HTDSC trace la fusion de l'alliage B1	77
Figure 3.12 HTDSC trace la fusion de l'alliage B2	77
Figure 3.13 HTDSC trace la solidification de l'alliage B1.....	78
Figure 3.14 HTDSC trace la solidification de l'alliage B2.....	78
Figure 4.1 Spectres de diffraction X (I) ruban B1, (II) ruban B2.....	82
Figure 4.2 Spectres de diffraction X (I) B1 massif surface extérieur, (II) B1 massif surface après polissage, (III) B1 massif section transversale et (IV) B2 massif section transversale	83
Figure 4.3 Image de MEB de B1massif et analyse EDX de la zone indiqué sur figure	84
Figure 4.4 Image de MEB de B1 massif et analyse EDX de la zone indiqué sur figure	84
Figure 4.5 Image de MEB de B1massif et analyse EDX de la zone indiqué sur figure	85
Figure 4.6 Image de MEB de B1 massif et analyse EDX de la zone indiqué sur figure	85
Figure 4.7 Image de MEB de B1 massif et spectre EDX globale	86
Figure 4.8 Image de MEB de B2 massif et spectre EDX globale	86
Figure 4.9 Image de MEB de B1 ruban et spectre EDX de la zone indiquée sur figur	87
Figure 4.10 Image de MEB de B2 ruban et spectre EDX de la zone indiquée sur figure	87
Figure 4.11 Courbes HT-DSC pour les quatre verres métalliques de l'alliage B1 et B2.....	88
Figure 4.12 Courbe DSC sur l'échantillon B1 massif	91
Figure 4.13 Courbe DSC du ruban B1	91

Figure 4.14 Courbe DSC du B2 massif	92
Figure 4.15 Courbe DSC du ruban B2	92
Figure 5.1 Schéma de pénétration d'un indenteur dans un matériau	97
Figure 5.2 Représentation d'une section d'empreinte d'indentation	99
Figure 5.3 Schéma des deux topologies de contacts possibles, le cas d'un bourrelet et le cas d'un enfoncement	100
Figure 5.4 zones de déformation sous l'indent lors d'un essai de nanoindentation	101
Figure 5.5 Programme de force lors d'une indentation de l'échantillon massif B1.....	103
Figure 5.6 Courbes d'indentation (F,h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique sous forme du ruban B1	104
Figure 5.7 Courbes d'indentation (F,h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique sous forme du ruban B2	105
Figure 5.8 Courbes d'indentation (F,h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique du massif B1.....	105
Figure 5.9 Courbes d'indentation (F,h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique du massif B2	106
Figure 5.10 Courbe avec des marches (pop-in) montre la charge (P) en fonction de profondeur (h) suivie de la décharge élastique	107
Figure 5.11 Empreintes observées au microscope optique de nanoindenteur du B2 massif.....	109
Figure 5.12 Relation entre H et H _V	110

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Liste des familles d'alliages de verres métalliques selon le métal de base avec le diamètre critique supérieur	17
Tableau 1.2 Températures caractéristiques des verres métalliques à base de fer	29
Tableau 1.3 Propriétés magnétiques de familles de verres métalliques	34
Tableau 4.1 Températures caractéristiques des verres métalliques étudiés	90
Tableau 4.2 Enthalpie de mélange ΔH (KJ/mol) entre les différents métaux et métalloïdes ..	93
Tableau 5.1 Valeurs du module d'Young, de la dureté, de la dureté de Vickers, de la limite élastique de la déformation élastique maximale et du critère de plasticité R_w pour les 4 échantillons base de fer	108

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La matière à l'état amorphe, au sens général, était connue depuis longtemps puisque c'est l'état structural des verres de silice usuels élaborés par refroidissement naturel de mélanges d'oxydes fondus. La combinaison d'un état métallique et d'une structure amorphe, réalisée dans un verre métallique. Les verres métalliques sont des matériaux relativement récents, une cinquantaine d'années tout au plus produits d'abord sous forme de rubans d'épaisseur environ 0,1 mm de l'alliage $Au_{75}Si_{25}$ par trempe sur roue obtenus à vitesses de refroidissement élevées pour éviter leur cristallisation lors de leur solidification [1].

Leur développement au cours des années 70-80 ont donné lieu à de nombreuses études portant principalement sur les propriétés physiques (calorimétrie, résistivité,..). A cette époque les échantillons qui étaient produits l'étaient sous la forme de rubans d'une épaisseur de 20 à 30 μm ce qui permettait assez peu d'espoir d'application. Depuis la fin des années 80, de nouvelles compositions ont permis d'aboutir à des échantillons massifs, élargissant ainsi le champ d'application de tels matériaux.

Les verres métalliques massifs présentent d'excellentes propriétés mécaniques et de plus en plus d'intérêts tant pour la communauté industrielle que pour la communauté scientifique. Ainsi par exemple, la caractérisation des propriétés mécaniques a montré que les verres métalliques possèdent une bonne résistance mécanique alliée à une ténacité élevée. Une autre propriété intéressante des verres métalliques, et des matériaux amorphes en général, est de pouvoir être mis en forme à relativement basse température par rapport à la température de fusion.

En comparant avec les verres métalliques à base de Zr et à base de Pd, les verres métalliques à base de fer donnent quelques avantages importants tels que: matériaux moins chers, grande résistance, bonne résistance à la corrosion et haute stabilité thermique (la température de transition vitreuse T_g peut atteindre 900 K) [2]. Le premier verre métallique à base de fer dont la composition est la suivante $Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$ a été développé en 1995 par Inoue et autres [3]. Mais jusqu'à 2004, un obstacle majeur concernant l'aptitude à la vitrification des verres métalliques à base de fer est limité, c'est-à-dire le diamètre maximal critique obtenue par injection dans un moule en cuivre est de 4 mm [4]. Une grande découverte concernant

l'addition des terres rares qui jouent un rôle significatif dans l'amélioration de l'aptitude à la vitrification (GFA) [1, 5, 6].

L'objectif général de ce travail se divise en deux parties :

La première partie consiste à l'élaboration et la caractérisation des verres métalliques à base de fer avec l'utilisation des éléments purs dans le système $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ et l'injection à atmosphère d'air sous forme d'une plaque d'épaisseur $2mm$ et ensuite l'élaboration sous forme d'un ruban. La synthèse des verres massifs et rubans ont réalisés respectivement par injection dans un moule en cuivre (copper mold casting) et la trempe sur une roue tournante (melt spinning).

La deuxième partie de ce travail est de démontrer qu'il est possible pour ce système, d'obtenir des verres métalliques à base de fer avec l'utilisation des matériaux commerciaux et l'injection à atmosphère d'air sous forme d'une barre de diamètre $2mm$ et ensuite l'élaboration sous forme d'un ruban.

Ce mémoire, composé de cinq 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. D'autres parts, nous donnons les propriétés mécaniques, magnétiques et électriques des verres métalliques. Ensuite quelques domaines d'applications possibles des verres métalliques seront repris. Ces détails nous seront utiles dans l'élaboration de nos échantillons de verre métallique.

La deuxième partie de notre étude bibliographique sera consacrée à la description de la technique de nanoindentation et son utilisation pour obtenir les propriétés mécaniques des matériaux élastoplastiques. Nous présenterons les techniques d'analyse des données de la nanoindentation des matériaux ainsi que son avantage par rapport aux tests conventionnels tels que l'essai de traction, l'essai de compression etc.

Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques expérimentales utilisées au cours de nos travaux. Nous rappelons brièvement leurs principes de fonctionnement, leurs spécifications techniques ainsi que les méthodes d'analyse associées à chacune. Nous commençons par les

techniques d'élaboration utilisées pour produire du ruban et du massif amorphe. Par la suite, nous décrirons les techniques de caractérisation structurale, à savoir la diffraction de rayons X, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la microscopie électronique à balayage qui couplé avec l'analyse chimique EDS. Nous achevons ce chapitre par la présentation de la technique de nanoindentation.

Dans le **troisième chapitre**, nous présentons nos résultats expérimentaux sur l'étude des propriétés thermique et structurale de deux alliages mère du verre métallique à base de fer et à mieux appréhender les phases cristallines existant dans ces alliages et faire une comparaison entre celles-ci dont le but est la possibilité industrielle de fabriquer des verres métalliques a partir des éléments bruts.

Le **quatrième chapitre** est consacré essentiellement à l'étude de l'état amorphe des verres métalliques élaborés sous forme massifs et rubans. Des mesures de diffractions X et de microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse chimique (EDS) pour déterminer la nature des phases cristalline sont présentées. On discute ensuite la stabilité thermique des verres métalliques (détermination des températures caractéristiques,).

Nous nous intéressons dans le **cinquième chapitre** à l'étude expérimentale du comportement mécanique des verres élaborés. Des essais de nanoindentation sont mis en œuvre et complétés par des observations des empreintes de l'indenteur sur l'échantillon.

L'étude se termine par **une conclusion générale** qui regroupe les principaux résultats et quelques propositions sur les extensions qui pourraient faire l'objet de travaux de recherche sur le sujet. La conclusion illustrera une application possible de ces résultats qui est l'élaboration de verre métallique à base de fer par l'utilisation des matériaux commerciaux.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.Introduction

Ce chapitre présente, dans un premier temps une étude bibliographique concernant les verres métalliques. Après la différence entre un verre et cristal nous présentons la définition des verres métalliques. Ensuite pour comprendre l'origine de la formation de l'état amorphe, nous mentionnons un rappel sur la thermodynamique et cinétique de la cristallisation. Nous ferons quelques rappels sur le phénomène de transition vitreuse qui est commun à l'ensemble des matériaux amorphes. Nous abordons successivement des notions de volume libre et de relaxation structurale sont importantes pour mieux comprendre les phénomènes de mobilité atomique. Une fois la structure du verre métallique définie, il est possible de le comparer aux autres matériaux existants et de citer les critères d'aptitude à la vitrification. Nous ferons une description d'obtention des verres métallique et étudier l'effet de l'oxygène lors d'élaboration d'un verre métallique. D'autres parts, nous donnons les propriétés mécaniques, magnétiques et électriques des verres métalliques. Ensuite quelques domaines d'applications possibles des verres métalliques seront repris.

Finalement, nous introduisons la technique de l'indentation des matériaux. Nous présentons d'abord le principe de la technique de nanoindentation. Ensuite le principe de fonctionnement du dispositif expérimental. Nous terminons ce chapitre par une présentation des méthodologies d'analyse des courbes d'indentation de matériaux, en particulier celles dites de Doener et Nix, d'Oliver et Pharr, et de Field et Swain.

1.2.Verre et cristal

Pour entamer la différence entre verre et cristal il nous faut tout d'abord éclaircit la notion d'ordre. L'ordre existe dans un assemblage d'atomes quand ils ne sont pas assemblés de manière totalement aléatoire, que ce soit par leur nature (ordre chimique) ou par leur position dans l'espace (ordre géométrique). On distinguera alors un agencement à courte distance (correspondant aux atomes situés à une distance de l'ordre de la taille atomique) d'un ordre à longue distance (distances bien supérieures à la taille atomique). En conséquence, l'état solide

peut présenter un ordre à courte distance (amorphe) ou à longue distance (cas du solide cristallin).

En général, les alliages métalliques présentent une structure cristalline les plus proches voisins d'un atome sont organisés suivant une maille élémentaire qui est répétée à l'identique suivant un réseau régulier dans les trois directions de l'espace. Ainsi, connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translation, on connaît toutes les informations concernant la structure du matériau, il y a un ordre à longue distance (figure 1.1.a). A l'inverse du cristal, dans l'état amorphe les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance, on connaît la position du premier voisin avec une certaine incertitude (figure 1.1.b).

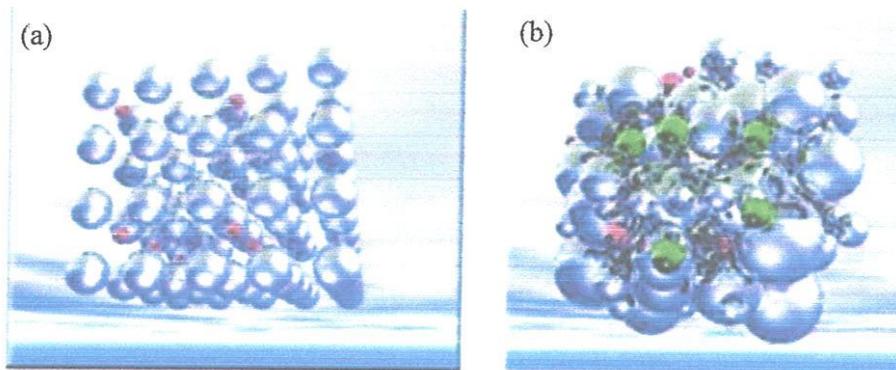


Figure 1.1. (a) Structure cristallisée, (b) structure d'un amorphe

1.3. Définition d'un verre métallique

Comme leur nom l'indique, les verres métalliques sont des alliages métalliques qui ont la caractéristique d'être amorphe. Les verres métalliques ne possèdent pas d'ordre à longue distance ou de structure cristalline. Leur structure possède un ordre chimique mais sans périodicité à longue distance, c'est-à-dire au-delà de deux ou trois distances interatomiques. Etant métalliques, ils ne sont pas transparents à la lumière. Si certaines propriétés des verres métalliques ne ressemblent pas beaucoup à celles des verres d'oxyde, elles sont néanmoins très différentes des métaux cristallins.

Les verres métalliques peuvent être obtenus dans une grande gamme de compositions pour des systèmes d'alliages différents. Le premier verre rapporté est le $Au_{75}Si_{25}$ qui a été produit par l'hypertrempe du métal liquide [1]. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage [10], le laminage [11], le dépôt en couche mince [12], ou le dépôt électrochimique [13].

Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (figure 1.2).

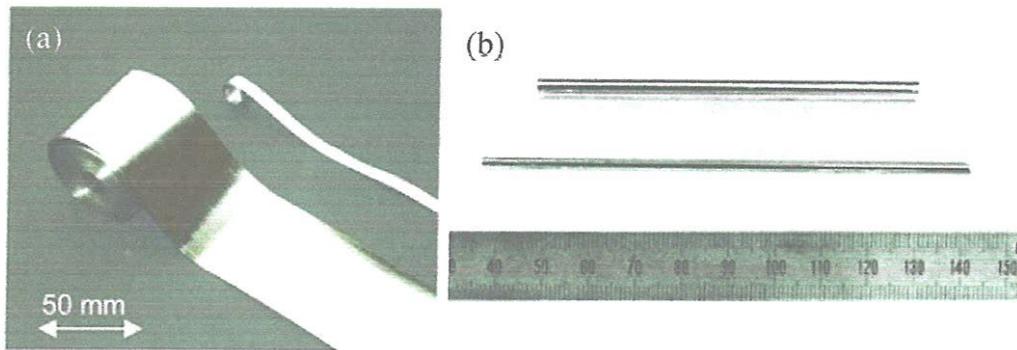


Figure 1.2 : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.

Au début d'étude de verres métalliques, le choix des compositions et les procédures d'élaboration étaient tels que de hauts taux de refroidissement (de l'ordre de 10^5 à 10^6 degrés par seconde) étaient nécessaires pour l'obtention de l'état vitreux. Durant les vingt dernières années, plusieurs familles d'alliages ont été développées pour lesquelles l'état vitreux est accessible à un taux de refroidissement relativement lent permettant d'augmenter les dimensions de l'échantillon et d'employer le terme de "Verres Métalliques Massifs" (BMGs en anglais). Ces BMGs ont stimulé l'enthousiasme pour leur exploitation technologique. Le tableau suivant présente, à titre d'exemples, les principales familles d'alliages de verres métalliques en fonction du métal de base, du diamètre critique supérieur obtenu dans chaque famille et de l'année de publication.

Métal de base	Diamètre critique [mm]	Composition [% at.]	Référence
Fe	16	Fe ₄₁ Co ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Y ₂	[7]
Al	1	Al ₈₆ Ni ₇ Y ₅ Co ₁ La ₁	[14]
Ca	15	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	[15]
Co	10	Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Er ₂ C ₁₅ B ₆	[16]
Cu	10	Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₁₇ Y ₅	[17]
		Cu ₄₉ Hf ₄₂ Al ₉	[18]
Mg	25	Mg ₅₄ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	[19]
Pd	72	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	[20]
Pt	20	Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁	[21]
Ti	14	Ti ₄₀ Zr ₂₅ Cu ₁₂ Ni ₃ Be ₂₀	[22]
Zr	50	Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	[23]
Y	25	Y ₃₆ Sc ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	[24]
La	11	La ₆₂ Al _{15.7} Cu _{11.15} Ni _{11.15}	[25]
Au	5	Au ₄₉ Ag _{5.5} Pd _{2.3} Cu _{26.9} Si _{16.3}	[26]

Tableau 1.1 : Liste des familles d'alliages de verres métalliques selon le métal de base avec le diamètre critique supérieur obtenu dans chaque famille et l'année de publication

1.4. Aspect thermodynamique et cinétique de l'état amorphe

Comprendre l'origine de la formation de l'état amorphe revient à comprendre la thermodynamique et cinétique de la cristallisation. La cristallisation d'un liquide se décompose en deux étapes distinctes: la germination et la croissance. Il est nécessaire de comprendre ces étapes afin de les éviter.

1.4.1. Aspect thermodynamique

La stabilité relative d'un système à une température et pression constante est déterminée par leur énergie libre de Gibbs (G); qui est défini par la relation suivante:

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

Où H , T et S sont l'enthalpie, la température et l'entropie du système respectivement. L'état amorphe est thermodynamiquement hors d'équilibre.

Du point de vue thermodynamique, l'évolution du système jusqu'à un état d'équilibre stable est atteinte correspond au minimum absolue de G , ou mathématiquement, $dG=0$. Selon l'équation (1.1) une forte stabilité, c.-à-d. le plus bas G ; est atteint à la basse d'enthalpie et/ou à l'entropie élevée selon la température. La définition générale d'un état d'équilibre est illustrée schématiquement sur la figure 1.3. Pour un système donné avec de diverses configurations atomiques possibles, la configuration stable d'équilibre (A) est celle où la courbe d'énergie libre de Gibbs a son minimum absolue. A ce moment un petit changement de l'arrangement des atomes à une première approximation n'a pas comme conséquence un changement de G . Cependant, une autre configuration (B), correspond également à un minimum local d'énergie libre dans la courbe avec $dG=0$. Ces configurations avec un inférieur de G mais seulement la stabilité provisoire sont dans un état d'équilibre métastable, car elles n'ont pas la valeur la plus basse possible du G . Les états intermédiaires pour lesquels $dG \neq 0$ sont instables. Si les atomes sont arrangés dans un état intermédiaire, par exemple en raison des fluctuations thermiques, ils réarrangeront rapidement dans un minimum d'énergie libre. Parfois, les états métastables sont très court-vivent, ainsi les transformations ont lieu spontanément, à d'autres fois qu'elles existent indéfiniment, suivant les indications du figure 1.3.

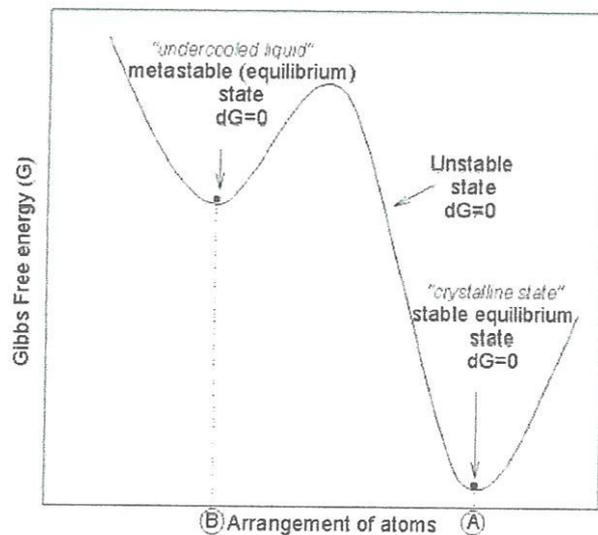


Figure 1.3: Illustration schématique de la variation de l'énergie libre de Gibbs (G) avec l'arrangement des atomes dans un système matériel [27]

La raison de ceci est la présence de l'énergie libre "bosse" entre les états métastables et stables qui doivent être surmontés afin de transférer à l'état stable. La cinétique joue évidemment un rôle central dans l'étude des taux de transformation, de sorte que,

généralement plus haut "bosse" ou les barrières d'énergie mènent à des taux plus lents de transformation [27]. Les matériaux cristallins sont typiquement dans un état d'équilibre (configuration A), tandis que les matériaux amorphes, les matériaux nanocristallins, et la plupart des matériaux quasi cristallines sont considérés métastables (configuration B).

1.4.2. Aspect cinétique

Une condition nécessaire pour former un verre est de refroidir un liquide rapidement pour éviter toute germination et croissance cristalline. Ceci conduit à donner une approche quantitative de la capacité de formation de verre basée sur la cinétique de cristallisation du moment où on s'intéresse à l'éviter.

La vitesse de cristallisation d'un liquide dépend de la fréquence de germination et la croissance des cristaux. Une fois ces cinétiques déterminées, on peut donner une estimation de la vitesse de refroidissement minimale (ou critique) R_c permettant d'éviter la formation d'un germe dans le volume de matière de l'alliage.

Si on considère que la nucléation est homogène et pour une forme de germe sphérique, la fréquence de nucléation est donnée par [28]:

$$I(T) = \frac{k}{\eta(T)} \exp \left[-\frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3 \beta}{T_r (\Delta T_r)^2} \right] \quad (1.2)$$

où k est une constante cinétique (de l'ordre de 10^{32} Pa.s/(m³ s)), $T_r = T/T_m$ est la température réduite, $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$, et α , β sont des paramètres sans dimension liés à l'énergie interfaciale liquide-cristal et T_m la température de fusion. Il a été montré expérimentalement que pour la plupart des liquides métalliques, $\alpha\beta^{1/3} \approx 0,5$. L'équation (1.2) montre que la fréquence de nucléation est affectée par la viscosité. La viscosité peut être décrite par une relation empirique, dite de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$\eta = \eta_0 \exp[A/(T - T_0)] \quad (1.3)$$

Où, η_0 , A et T_0 sont des constantes du matériau.

En remplaçant cette dernière par son expression et si on utilise l'abréviation $T_{r0} = T_0/T_m$ (température réduite VFT), la vitesse de germination homogène peut être calculée en fonction de la température réduite T_r pour différentes valeurs de T_{r0} .

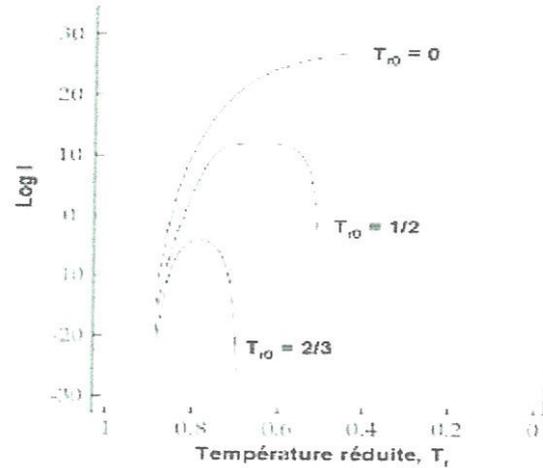


Figure 1.4: Logarithme de la fréquence de germination homogène en fonction de la température réduite pour différentes valeurs de T_{r0} [29].

Un calcul simple (voir figure 1.4) [29], montre que pour des valeurs faibles de T_r , I est négligeable mais elle augmente rapidement avec T_r (en dessus de $\approx 0,9$) traduisant une force motrice à la nucléation, jusqu'à une valeur maximale puis elle diminue brusquement aux grandes valeurs de T_r . Pour des valeurs élevées de T_{r0} ($1/2$, $2/3$), le maximum atteint par I devient faible et la décroissance est plus rapide. Donc, il est plus facile d'éviter la nucléation des cristaux à des températures T_{r0} élevées. De plus, si on admet que T_0 est égale à la température de transition T_g ou très proche de celle-ci, Turnbull a montré que la nucléation homogène sera essentiellement supprimée pour des systèmes où la valeur de T_{rg} (T_g/T_f) est supérieure ou égale à $2/3$ alors que pour des valeurs de T_{rg} inférieure à $0,5$, seulement une épaisseur limitée ($\approx 60 \mu\text{m}$ d'épaisseur) peut être vitrifiée à des vitesses de refroidissement élevées (au delà de 10^5 K/s). On note, néanmoins, que des mesures récentes de viscosité sur des verres métalliques massifs montrent que T_0 est en réalité plus faible que T_g ($\approx 60\% T_g$) [30].

Quand au processus de croissance des germes stables, il aura lieu généralement par le transfert des atomes à travers l'interface créée entre le noyau et la phase liquide présente. La croissance des cristaux dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont véhiculés vers, ou éloignés, de l'interface par diffusion et aussi de la vitesse à laquelle les atomes traversent l'interface. Pour le début de transformation, ces deux processus sont assez bien décrits par la version simplifiée de l'équation de Johnson-Mehl-Avermi (JMA) [31, 32, 33, 34, 35]:

$$X_c(t) \approx \pi I U^3 t^4 / 3 \quad (1.4)$$

Avec $X_c(t)$ la fraction volumique cristallisée à un temps t , et U est la vitesse de croissance cristalline donnée par [36]:

$$U = \frac{f \cdot k_B \cdot T}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta T_f \Delta H_f}{RT}\right) \right] \quad (1.5)$$

Où a_0 est le diamètre atomique moyen, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, ΔH_f est l'enthalpie molaire de fusion, f est la fraction de sites actifs à l'interface où des nouveaux atomes s'attachent et k_B est la constante de Boltzman ($= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). L'équation (1.4) est habituellement utilisée pour tracer les diagrammes temps-température-transformation (TTT) des systèmes d'alliages pour des valeurs faibles de X_c . Un exemple de ce diagramme pour l'alliage amorphe $\text{Pd}_{40} \text{Cu}_{30} \text{Ni}_{10} \text{P}_{20}$ est présenté dans la figure 1.5 [37].

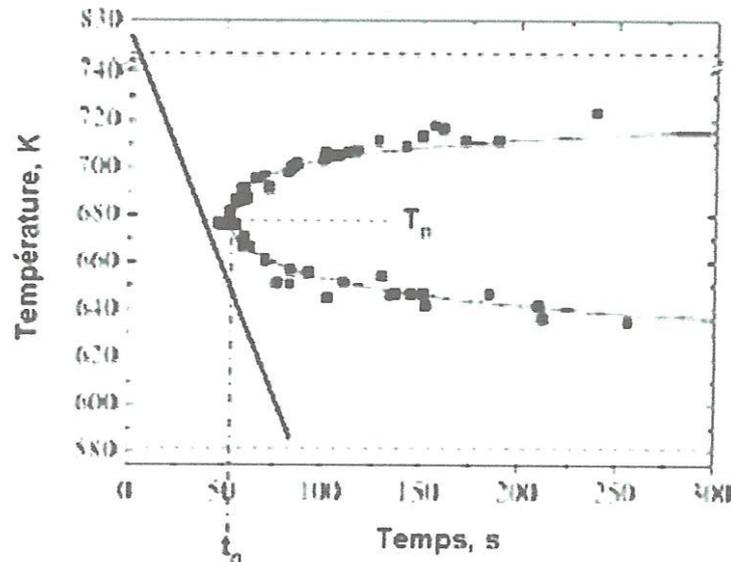


Figure 1.5 : Diagramme TTT du verre métallique $\text{Pd}_{40} \text{Cu}_{30} \text{Ni}_{10} \text{P}_{20}$. La ligne continue est la courbe calculée à partir de l'équation 1.10 [37].

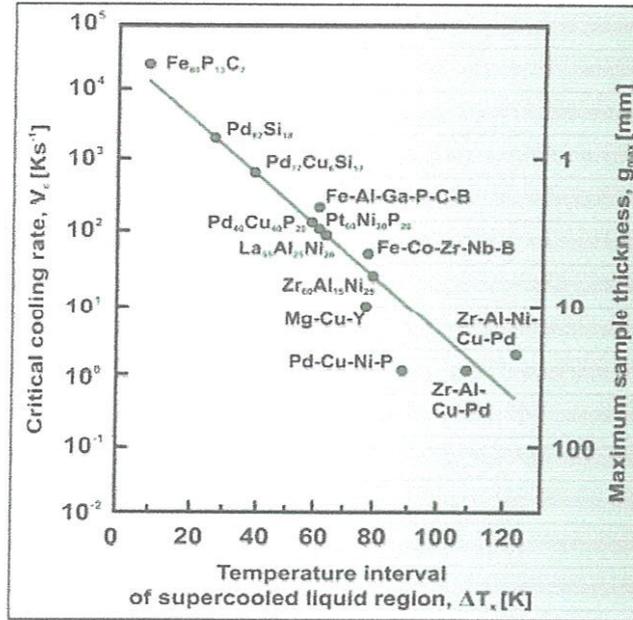


Figure 1.6 : Relation entre la vitesse de refroidissement critique R_c l'épaisseur maximale et la température de transition vitreuse réduite pour des alliages amorphes typiques [38]

Un tel diagramme nous permet d'évaluer la vitesse de refroidissement critique $R_c = (T_m - T_n)/t_n$ donnée par la pente de la tangente au nez de la courbe TTT, caractérisé par une température T_n , un temps t_n et une fraction de volume cristallisée très faible (par exemple $< 10^{-6}$). Une vitesse de refroidissement supérieure à R_c sera nécessaire pour obtenir le verre métallique. Dans le cas de la figure 1.5, T_n et t_n valent respectivement, 680 K et 50 s. la résultante vitesse est de l'ordre de 3 K/s.

On note que l'épaisseur maximale de l'échantillon qu'on peut vitrifier dépend de R_c et que plus cette dernière est faible, plus l'épaisseur maximale est grande (figure 1.6). Un verre métallique ayant une épaisseur d'au moins 1mm (dans les trois dimensions) est considéré comme "massif".

Cependant, pour la plupart des cas pratiques, la germination hétérogène devrait également être prise en considération à cause de la présence inévitable d'impuretés dans le métal liquide. Ces impuretés agissent comme des catalyseurs pour la germination hétérogène et augmentent fortement la vitesse critique R_c [39, 40]. Le critère basé sur le rapport T_g/T_m doit être vu comme une condition nécessaire mais pas suffisante pour obtenir des alliages à grande capacité de vitrification.

1.5. Transition vitreuse

La méthode habituelle de produire un verre, c'est de refroidir le matériau liquide suffisamment rapide pour éviter que les atomes aient le temps de s'organiser pour former des cristaux. Pour avoir une idée de ce qu'il se passe lors du refroidissement d'un alliage métallique, tracer l'évolution d'une propriété thermodynamique (enthalpie ΔH ou volume V) en fonction de la température (figure 1.7).

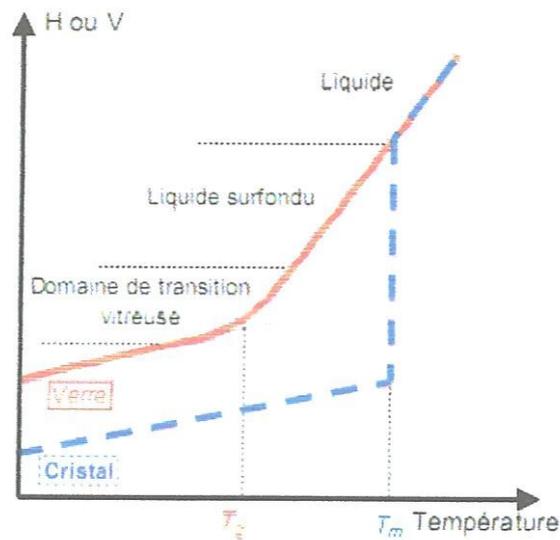


Figure 1.7: Variation de H ou V lors du refroidissement d'un liquide

Lorsque la température d'un métal en fusion diminue, la solidification provoque généralement (à la température de fusion T_m) une diminution brutale de l'enthalpie ainsi que du volume. Pendant cette solidification, les atomes se réorganisent pour créer une structure cristalline qui minimise leur énergie libre, permettant ainsi au système de rester à l'équilibre thermodynamique. Cette variation est illustrée en pointillés sur la figure. Cette réorganisation nécessite un certain temps qui dépend des éléments en présence. Dans certains cas, si le refroidissement est suffisamment rapide pour empêcher de rester à l'équilibre thermodynamique, dans ce cas, l'enthalpie continue à diminuer de manière continue et le liquide ne se solidifie pas à T_m et entre dans le domaine d'un état de la matière appelé liquide surfondu, où le système est en équilibre métastable (figure en traits pleins). Dans cette zone, les atomes continuent de se réorganiser pour rester dans cet état d'équilibre thermodynamique partiel. Cependant la température continue de diminuer et par conséquent l'énergie liée à

l'activation thermique, on abouti alors à une température critique où les atomes perdent en mobilité et n'arrivent plus à se réorganiser pour atteindre l'équilibre. Le liquide se fige alors progressivement en verre dans le domaine de transition vitreuse et rester hors équilibre thermodynamique. Cette température critique est appelée température de transition vitreuse T_g au dessous de cette limite le verre ainsi formé est hors équilibre thermodynamique. Elle peut être définie comme l'intersection des courbes du verre et du liquide.

1.6. Notion de volume libre et relaxation structurale

L'idée de volume libre revient depuis longtemps. La théorie de volume libre de Turnbull et Cohen [41, 42, 43] a été proposée pour décrire la diffusion et le transport atomique (ou moléculaire) dans les liquides et verres. Le verre est moins dense que l'état cristallisé et il présente un excès de volume appelé volume libre. Si V est le volume du verre et V^* celui de l'état compact, le volume libre x d'un verre est défini par :

$$x = \frac{V - V^*}{V^*} \quad (1.6)$$

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 identique à celle présentée sur la figure 1.7. La transition liquide-verre se produirait lorsque le volume libre diminue en dessous d'une valeur critique de telle sorte que la mobilité atomique devienne insuffisante pour changer la configuration du liquide de façon continue dans l'échelle de temps expérimental.

Lorsqu'un verre est maintenu à une température inférieure à la température de transition vitreuse, il présente le phénomène de relaxation. Le verre a tendance, du fait de son état hors d'équilibre, à réarranger sa structure pour diminuer son énergie. Son enthalpie, ou son volume spécifique diminue et se rapproche du niveau du liquide surfondu. Si le traitement est suffisamment long, il peut atteindre l'équilibre métastable et le verre est alors super relaxé (Figure 1.8). Ce traitement est aussi appelé vieillissement ou stabilisation.

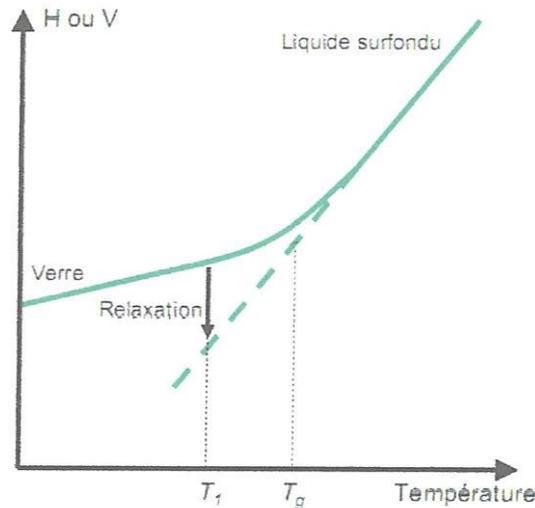


Figure 1.8 : Illustration du traitement de relaxation à T_1

Cette relaxation produit des modifications visibles sur les propriétés du verre. En premier lieu, la densité du verre va tendre à augmenter et une diminution de volume libre. Russew et Sommer [44], ont montré que dans le cas de verres base Pd, cette variation de densité peut atteindre environ 0,2%. Cette variation de densité a été confirmée sur des verres métalliques de nuance Zr [45]. La relaxation structurale peut être suivie par des expériences de diffraction des rayons X [46] qui manifestent l'existence de deux mécanismes associés à la relaxation structurale, des mouvements atomiques radiaux qui tendent à augmenter la densité du verre et des mouvements locaux qui augmentent l'ordre chimique à courte distance mais laissent inchangée la densité [47]. L'augmentation de densité est accompagnée d'une augmentation de module d'Young [48] qui peut atteindre 10% dans le cas de rubans amorphes base Pd.

1.7. Structure atomique des verres métalliques

La structure des verres métalliques correspond à celle d'un liquide gelé. A la différence des verres d'oxydes où les entités sont des molécules d'oxydes (type SiO_2), les entités constituantes sont ici des atomes, principalement d'éléments métalliques (fer, nickel, cobalt, zirconium, cuivre, aluminium). Le passage de l'état liquide à l'état solide se fait sans les étapes de germination et croissance, avec l'obtention d'un simple ordre à très courte distance à une échelle nettement inférieure à celle du grain.

La composition chimique des verres métalliques correspond à une formulation générale qui est la suivante (en composition atomique) : (métal de transition)₇₅₋₈₀ (métalloïde)₂₅₋₂₀ dans laquelle Métal de transition = Fe, Ni, Co, Cr, Zr... et Métalloïde = B, P, C, Si... Les alliages

peuvent être binaires, et dans ce cas leur composition est proche de celle d'un eutectique (exemple : $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ en pourcentage atomique), ou multiéléments, ce qui augmente la stabilité de la structure amorphe. Il est à noter que certains alliages amorphes ayant fait l'objet d'études ne contiennent pas de métalloïde. C'est, par exemple, le cas des familles $\text{Zr}_{70}\text{Be}_{30}$ ou $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ dont les rayons atomiques des constituants métalliques sont notablement différents.

Les méthodes d'étude les plus courantes de la structure atomique d'un verre métallique sont les techniques de diffraction des rayons-x, des électrons et des neutrons, et des méthodes plus locales comme la spectrométrie Mössbauer [49] et la résonance magnétique nucléaire [50]. Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se traduit : par l'absence de raies de diffraction (pics de Bragg) et la présence d'halos diffus sur un diffractogramme RX (figure 1.9.a) ; par la présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction électronique (figure 1.9.b).

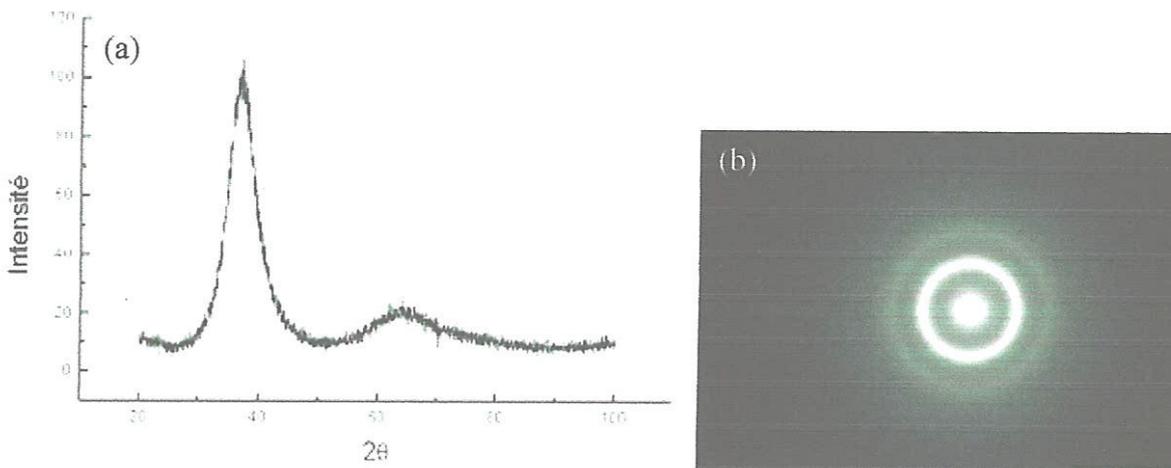


Figure 1.9: (a) Diffractogramme RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b)

Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques

Par diffraction des rayons-x, les matériaux cristallins produisent des spectres de raies à partir desquels l'on peut déduire avec précision la position des atomes distribués selon une périodicité tridimensionnelle dans l'espace. Il n'en est pas de même pour les matériaux amorphes où la répartition des atomes n'est pas régulière et ne présente pas d'ordre à longue distance. Toutefois, l'environnement local est souvent proche de celui trouvé dans les cristaux : il y a un ordre à courte distance.

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

De nombreuses études empiriques ont été menées dans différents systèmes donnant des verres métalliques afin d'obtenir des verres dans des dimensions de plus en plus importantes et afin de comprendre quels sont les paramètres influents pour l'obtention d'amorphes. La capacité d'un alliage à former un verre (Glass Forming Ability GFA) peut être défini comme le degré de l'amorphisation de verre afin d'éviter la germination et la croissance de cristaux. GFA peut être donnée par la vitesse critique de refroidissement du liquide permettant d'obtenir une structure amorphe R_c . Cette vitesse est directement liée au diamètre maximum de phase amorphe que l'on peut obtenir dans une composition D_c . Cette mesure est habituellement faite par diffraction de rayons X sur des échantillons obtenus dans des moules de diamètres croissants ou à l'aide d'une lingotière conique. La figure 1.10 illustre une étude de ce type pour la composition $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ montrant que D_c se situe aux alentours de 9 mm.

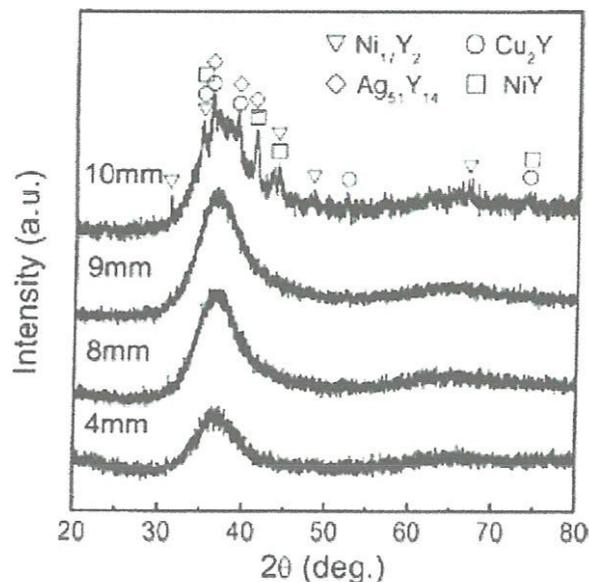


Figure 1.10: Spectres de diffraction X en fonction des dimensions du verre $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ [51]

Dans les années 1970-2000, deux indicateurs de la GFA étaient couramment utilisés [29,52] : $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ et $T_{rg} (= T_g/T_l)$ où T_g est la température de transition vitreuse, T_x celle de cristallisation et T_l est de fusion (liquidus). T_{rg} est la température réduite de transition vitreuse. Ce paramètre est lié aux taux de germinations homogènes dans un liquide en surfusion et il est classiquement admis que les verres présentant un T_{rg} proche de 2/3 ont une grande capacité à former un verre (GFA). En générale pour tous les verres métalliques connus

jusqu'à présent, le paramètre T_{rg} prend une valeur dans l'intervalle 0,4-0,7 [53]. Plus T_{rg} est grand, plus T_g est proche de T_l , et donc plus la viscosité du liquide entrant en surfusion est grande. La cristallisation est ainsi gênée et il est possible d'utiliser des vitesses de trempe plus modestes menant à l'obtention de phase amorphe dans de plus grandes dimensions. Le critère ΔT_x représente qualitativement la capacité d'un verre à résister à la cristallisation. Plus ΔT_x est grand et plus un verre est stable vis-à-vis de la cristallisation aussi bien lorsqu'il est chauffé dans son domaine de transition vitreuse que lors d'une trempe depuis le liquide. La possibilité d'avoir un large ΔT_x permet aussi de pouvoir travailler aisément dans le domaine de liquide surfondu sans générer de cristallisation dans le verre. La valeur typique de ΔT_x pour les verres métalliques massifs à base de fer est dans l'intervalle 40-50 K [39].

De son côté, Inoue [54] 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 négative.

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 cet énergie par $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T)$, ce qui nécessite une enthalpie de fusion ΔH faible et une entropie de fusion ΔS élevée. 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 d'enthalpie [55].

Lu et autres ont proposé récemment un nouveau critère [56]. Le paramètre $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ est introduit en s'appuyant sur le fait qu'un bon verre doit à la fois présenter une forte résistance à la dévitrification et une forte résistance à la cristallisation lors de la trempe du liquide surfondu. En analysant les données disponibles dans la littérature sur une large gamme de verres métalliques massifs, ils montrent que leur nouveau paramètre est en accord avec les vitesses critiques de trempe R_c (figure 1.11).

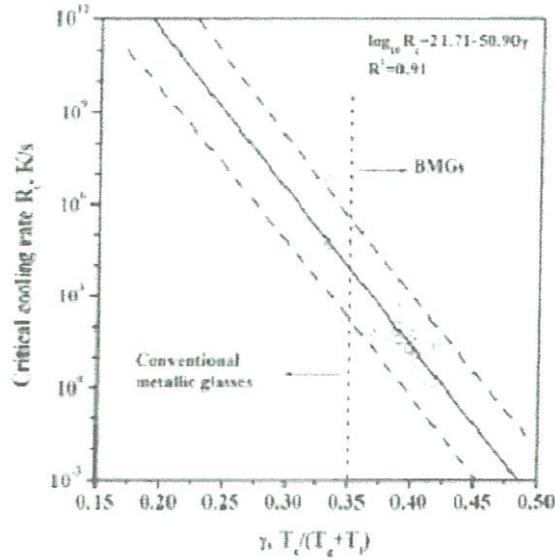


Figure 1.11: Corrélation entre le paramètre γ et la vitesse de trempe critique R_c pour différents verres métalliques [56]

Les températures caractéristiques T_g , T_x ainsi que l'étendue du liquide surfondu ΔT_x , T_{rg} , γ et δ des différents verres métalliques à base de fer sont regroupées dans le tableau 1.2.

Alliage de verre métallique	D mm	T_g K	T_x K	ΔT_x K	T_{rg} K	γ	δ
$Fe_{46}Cr_{16}Mo_{16}C_{18}B_4$	1.2	862	915	53	0.62		
$Fe_{44}Cr_{16}Mo_{16}C_{18}B_6$	1.2	870	932	62	0.62		
$Fe_{42}Cr_{16}Mo_{16}C_{18}B_8$	1.2	887	947	60	0.63		
$Fe_{65}Cr_9Mo_8C_{10}B_6Er_2$	≥ 5	796	823	27	0.55	0.373	
$Fe_{64}Cr_{10}Mo_9C_{15}Er_2$	≥ 5	803	850	47	0.56	0.381	
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	7	839	886	47	0.57	0.385	1.418
$Fe_{45}Co_3Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	8	834	880	46	0.57	0.386	1.438
$Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	16	838	875	37	1388	0.583	0.385
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$	10	862	914	52			

Tableau 1.2 : Températures caractéristiques des verres métalliques à base de fer [57, 58, 59, 60, 61]

1.9. Obtention des verres métalliques

Pour l'obtention d'un verre métallique, il s'agit de faire passer rapidement un alliage métallique de l'état liquide à l'état solide en évitant la cristallisation par germination et croissance. On obtient ainsi un matériau ne présentant pas de structure cristalline ordonnée au delà de quelques distances interatomiques. La viscosité évolue de manière continue en fonction de la température en passant de l'état liquide surfondu à l'état amorphe, avec

apparition d'une température de gel significative de l'état solide (voir Figure 1.12). Les vitesses critiques susceptibles d'éviter l'état cristallisé, déterminées par le tracé de courbes TRC (Transformation en Refroidissement Continu) sont normalement comprises entre 10^5 et 10^6 K/s. Elles ont pu toutefois être assez fortement réduites par optimisation des compositions chimiques. Un autre paramètre important pour caractériser les verres métalliques est leur stabilité vis à vis de la cinétique de cristallisation. A titre d'exemple, un verre métallique $(Fe,Cr)_{80} (P,C)_{20}$ qui cristallise en quelques minutes à 450 °C est stable vis à vis de cette transformation jusque vers 200 °C , ce qui est tout à fait compatible avec un certain nombre de procédés de mise en œuvre et d'utilisation. La stabilité du verre métallique face à la cristallisation doit être la plus large possible afin de permettre une mise en œuvre plus aisée. Cet intervalle entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation peut aller de quelques dizaines de degrés à plusieurs centaines de degrés selon les compositions chimiques. Lorsqu'ils sont déformés au delà de la température de transition vitreuse, avant l'apparition de germes de cristallisation, les verres métalliques massifs peuvent présenter des capacités de déformation extrêmement importantes, ce qui permet d'éviter les opérations d'usinage tout à fait préjudiciables sur ce type de matériau.

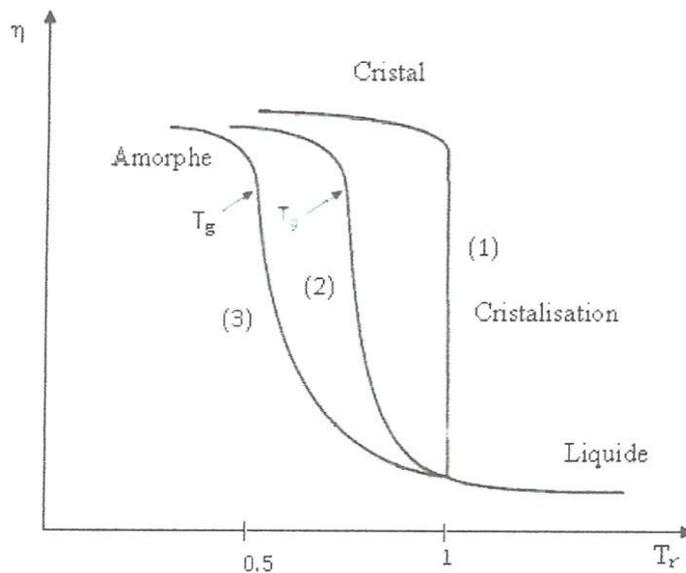


Figure 1.12 : Variation de la viscosité en fonction de la température réduite

Les principales techniques susceptibles de réaliser des verres métalliques par refroidissement rapide de l'état liquide sont des procédés continus : obtention de rubans et de Fils par « melt-spinning », c'est à dire par trempe sur roue pour la réalisation de rubans et par trempe sur la jante d'une roue ou directement dans l'eau pour l'obtention de Fils. On peut citer comme

exemple de réalisation les Fibres en fonte obtenues par trempe directe à l'eau du métal liquide passant dans des Filières en alliage base nickel selon la technique de Saint Gobain, et destinées au renforcement du béton. Ces Fibres se présentent sous la forme de rubans étroits de longueur comprise entre 5 et 30 mm, de largeur 1 à 1,6 mm et d'épaisseur 25 à 30 μ m [62].

Les alliages multiéléments sans métalloïdes peuvent être obtenus par des procédés classiques tels que le moulage en coquille métallique ou le moulage sous pression et des épaisseurs de plusieurs dizaines de *mm* peuvent être réalisées sur des alliages dont la composition chimique est proche de celle d'eutectiques profonds et dont l'intervalle T_m-T_g est important. Il existe également d'autres procédés d'obtention de verres métalliques par l'intermédiaire des traitements superficiels. On citera notamment la fusion laser d'une surface de composition chimique adaptée, la projection à chaud de poudres sur un substrat métallique refroidi, ainsi que les techniques utilisant les plasmas froids telles que la pulvérisation cathodique, l'implantation et le mélange ionique. Ces dernières techniques permettent d'obtenir des structures amorphes sur de très faibles épaisseurs allant de 0,2 μ m pour l'implantation ionique au micron pour le mélange ionique et à quelques microns pour la pulvérisation cathodique.

1.10. Effets de l'oxygène

Bien que les élaborateurs choisissent des matériaux de départ les plus purs possibles, en général purs à 99.999 %, il est impossible d'obtenir des alliages exempts d'oxygène, et en particulier dans le cas des alliages à base de fer et à base de zirconium. Dans les deux exemples qui suivent, nous allons voir les conséquences du point de vue de la facilité de la formation de verres métalliques (GFA), de la stabilité des verres métalliques en température ainsi que sur la nature des phases cristallines formées. La concentration d'yttrium a une influence très importante sur l'aptitude à la vitrification, pour cela, J. M. Park et autres [63] ont étudié le rôle des additions de l'Y dans le système $(Fe_{72}Nb_4B_{20}Si_4)_{100-x}Y_x$ ($x = 0-5$) et ont démontré que l'Y peut être considéré comme un récupérateur d'oxygène, ce rôle conduit à la suppression de germination homogène [5]. La figure. 1.13 montre la concentration d'oxygène en fonction du contenu de l'yttrium dans l'alliage. Si on augmente le contenu de l'Y de 0 à 5at.%, le contenu d'oxygène se réduit dramatiquement de 1250 à 165 ppm. Ce qui est semblable aux valeurs annoncées par Song et autres [64]. Le contenu d'oxygène réduit indique que, les atomes de l'Y (petite quantité dans l'alliage fondu) a neutralisé l'oxygène pendant le processus de moulage menant à la formation d'oxyde d'Yttrium.

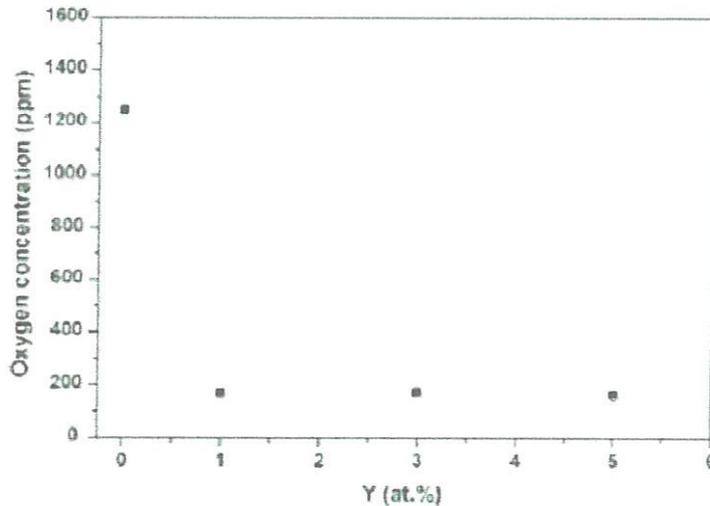


Figure 1.13 : Concentration d'oxygène en fonction de la valeur d'yttrium contenue dans l'alliage

Gebert et autres [65] ont étudié les effets de l'oxygène lors de l'élaboration de l'alliage $Zr_{65}A_{17.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$. Ils ont montré que jusqu'à un taux d'oxygène de 0.28%, les échantillons étaient pleinement amorphes (figure 1.14.a). En revanche, un taux de 0.35% d'oxygène dans l'alliage ne permettait plus d'obtenir un amorphe comme le montre la présence des pics du diffractogramme (b). Ces pics sont ceux de la phase métastable Zr_2Ni , seules les zones refroidies plus lentement présentent cette cristallisation. De plus, il apparaît en DSC un second pic de cristallisation à plus basse température réduisant ainsi la région de liquide surfondu. Ce pic est lié à la formation de la phase Zr_2Ni dans les zones qui n'ont pas cristallisé.

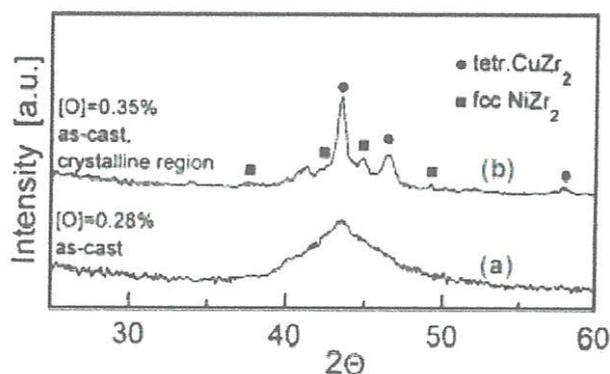


Figure 1.14: Diffractogramme sur deux échantillons bruts de $Zr_{65}A_{17.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ contenant deux taux d'oxygène différents.

1.11. Propriétés des verres métalliques

1.11.1. Propriétés mécaniques

Les verres métalliques présentent des caractéristiques mécaniques tout à fait intéressantes. En effet, ils présentent à la fois une grande dureté et une très haute limite d'élasticité. Malgré un module d'Young inférieur de 20 à 30% à celui de l'état cristallisé, ils ont une résistance mécanique supérieure de 1500 à 2000 MPa selon les conditions d'élaboration. Leur niveau de dureté est de l'ordre de 1000 HV, ce qui est intéressant pour les propriétés de résistance au frottement et à l'usure. En l'absence de joints de grains, ils possèdent une bonne résistance à la corrosion, sous réserve que les éléments nobles (Zr, Cr, Ni, Cu, Ti) soient présent en quantité suffisante. Ils présentent également une bonne élasticité, très supérieure à celle du cuivre ou de l'aluminium, ce qui leur permet de retrouver leur forme originelle après une forte sollicitation. Cette propriété leur donne un bon comportement au niveau de la restitution de l'énergie. Le premier type de verre métallique, issu du concept métal₈₀-métalloïde₂₀ correspondant aux fibres de renfort du béton, peut voir son aptitude à l'amorphisation améliorée par ajout de bore dans la partie métalloïde, et sa résistance à la corrosion augmentée par élévation de la teneur en chrome dans la partie métal. Certains verres métalliques possèdent la résistance de l'acier et l'élasticité des plastiques (voir figure 1.15). Signalons que les verres métalliques à base de fer sont considérés comme des verres fragiles.

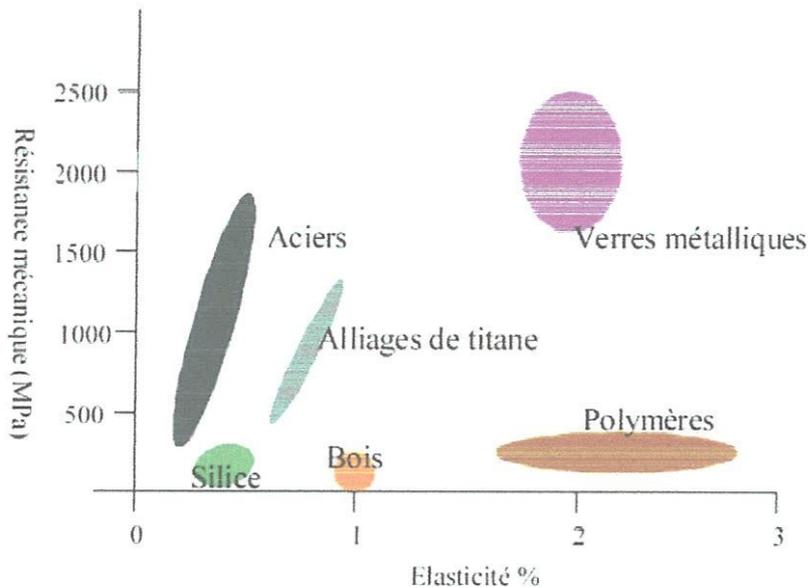


Figure 1.15: Résistance mécanique en fonction d'élasticité des différents matériaux [66]

1.11.2. Propriétés magnétiques

Un domaine d'application très exploité est celui des propriétés magnétiques des verres métalliques. 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. Il existe quatre familles d'alliages qui appartiennent à la famille des matériaux ferromagnétiquement doux, dont le champ coercitif est inférieur à 100 A/m. Les alliages base de fer qui ont une aimantation à saturation élevée, les alliages base fer-nickel qui ont une grande perméabilité et les alliages base cobalt qui peuvent avoir un coefficient de magnétostriction nul. Ce ferromagnétisme doux fait que ces verres métalliques sont également très utilisés comme capteurs ultrasensibles.

Les différentes caractéristiques (température du curie, aimantation à saturation, coefficient de magnétostriction et champ coercitif) dépendent de la composition chimique de l'alliage et des conditions d'obtention. Elles sont indiquées sur le tableau 1.3.

Famille	Composition chimique (at%)	Aimantation à saturation (T)	Champ coercitif (A/m)	Température de curie (°C)	Magnétostriction λ_s (10^{-6})
Base de fer	$\text{Fe}_{80}(\text{B,C,P})_{20}$	1.6	8	370	30
	$(\text{Fe-Cr})_{80}(\text{P,C})_{20}$	1.0	4.5	229	> 0
	$\text{Fe}_{72}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$	1.04	8	582	4.8
Base de fer-nickel	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	0.88	8	353	> 0
Base de cobalt	$(\text{Co,Fe,Mn})_{70-76}(\text{Mo,Si,B})_{30-24}$	0.55 à 0.80	0.3 à 0.5	-	$\cong 0$
Base de fer-cobalt	$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$	0.99	8.8	605	4.9

Tableau 1.3: Propriétés magnétiques de familles de verres métalliques

1.11.3. Propriétés électriques

La résistivité des matériaux amorphes est plus élevée que celle des matériaux cristallins et plus proche de celle des métaux liquide. À la température ambiante, les valeurs sont généralement de l'ordre de 100-300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le fer pur) [67]. La résistivité à

base 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 [68]. L'exploitation de la résistivité importante des verres métalliques permet son assemblage par effet Joule sans cristallisation [69].

1.12. Domaines d'applications et évolutions des verres métalliques

Au début de la présente décennie, des applications très diverses sont apparues, mais la quantité produite ne dépasse pas quelques centaines de tonnes par an dans le monde. Ces applications sont directement liées, soit à une des propriétés précédemment décrites, soit à l'association de plusieurs d'entre elles pour avoir des performances supérieures à celles des matériaux cristallisés. Les verres métalliques seront utilisés dans la forme donnée par le mode d'élaboration car toute opération d'usinage risquerait de conduire à une cristallisation par apport d'énergie thermique. Il existe deux grands domaines d'applications, pour les propriétés mécaniques et pour les propriétés magnétiques.

Dans le domaine mécanique, les principales applications connues sont le renforcement des bétons par des fibres de verre métallique commercialisées par le groupe Saint Gobain [62]. Il s'agit d'alliages $(\text{Fe}, \text{Cr})_{80} (\text{B}, \text{P}, \text{C})_{20}$ utilisés dans le cadre de la réhabilitation ou du renforcement d'ouvrages existants, ou pour des solutions nouvelles à des problèmes particuliers. On peut également signaler l'utilisation de rubans découpés et mis en forme en alliage base nickel pour faciliter l'opération de brasage des aciers inoxydables et des superalliages (système Ni-Cr-Fe-Si-B). Les autres applications sont plus prospectives dans plusieurs domaines :

- le biomédical sur des compositions optimisées $\text{Cu}_{34}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_2$ obtenue dans des moules en cuivre de 30 mm de diamètre. Ce matériau possède une très bonne résistance à la compression ($R > 1850\text{MPa}$) avec une bonne déformation plastique et une excellente résistance à la corrosion [70], ses premières applications apparaissent pour la réalisation de prothèses orthopédiques et d'instruments chirurgicaux ;
- l'aéronautique et le spatial sur des compositions optimisées $\text{Zr}_{61}\text{Cu}_{12}\text{Ti}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Be}_3$ dont la limite d'élasticité est de 1900 MPa avec une densité de $6,1\text{ g/cm}^3$ [71] ;
- la construction automobile sur des alliages ternaires Cu-Zr-Al développés en Allemagne [72] ;

- l'industrie du sport, où sont mises en valeur plusieurs propriétés comme la haute limite élastique et la restitution de l'énergie, avec des applications dans les raquettes de tennis, les cannes de golf, les skis et les cycles...

Dans le domaine magnétique, on peut signaler quelques applications comme les cœurs de transformateurs (tore de rubans amorphes), les dispositifs antivols (perméabilité magnétique), les têtes de lectures de magnétophones (Flux magnétique à saturation élevée), les systèmes de blindage magnétique (grande perméabilité), et les capteurs ou détecteurs (caractéristiques de magnétostriction).

Une autre propriété intéressante des verres métalliques est qu'ils possèdent une température de transition vitreuse (T_g). Pour des températures proches de T_g , le liquide surfondu se comporte comme un liquide visqueux, et il est alors possible de l'injecter dans des moules pour lui conférer des formes complexes. Cette méthode porte le nom de déformation à chaud. Le retrait après refroidissement étant très faible [55], il est possible de reproduire par coulée en moule, ou déformation à chaud, des formes complexes et fines, avec des détails très fins [55] (figure 1.16). De plus, si le moule est parfaitement lisse, l'aspect final de l'objet sera brillant comme un miroir, ce qui est également très attractif d'un point de vue esthétique.

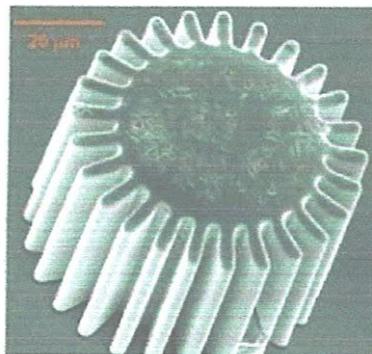


Figure 1.16: Image MEB d'un engrenage en alliage amorphe obtenue par coulée en moule.

Enfin, leur aspect brillant et leur bonne dureté en font d'excellents matériaux pour la fabrication de miroirs de projecteur, ou d'objets-bijoux qui nécessitent une bonne qualité de surface et un poli parfait. Nous citerons par exemple leur utilisation dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB (figure 1.17). Le lecteur pourra se reporter à la littérature pour plus d'informations concernant d'autres applications possibles des verres métalliques [54, 55, 73].

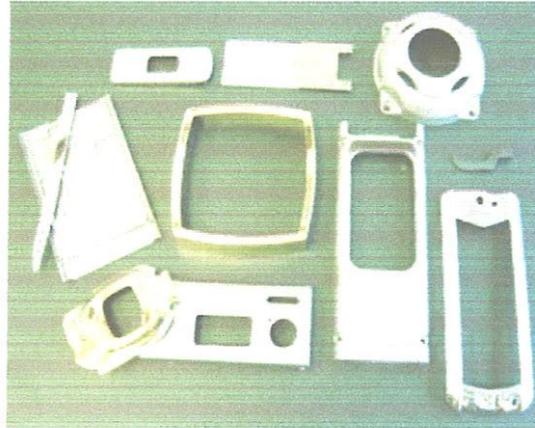


Figure 1.17: Exemples de pièces en verre métallique obtenues par moulage et commercialisées par la société LiquidMetal [74].

Comme autre piste d'évolution, on peut signaler la réalisation de multi-matériaux : des travaux ont récemment démarré pour tenter d'associer des verres métalliques à des alliages plus traditionnels tels que les alliages d'aluminium ou de magnésium. L'idée de base est de profiter des grandes capacités de déformation des verres métalliques dès qu'ils sont déformés à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse, pour mettre en œuvre des procédés de Co-déformation. Le premier procédé utilisé a été la Co-extrusion. Après optimisation des conditions de Co-déformation, les premiers composites Filamentaires alliages légers-verres métalliques ont pu être réalisés. Les propriétés mécaniques de ces multi-matériaux semblent particulièrement attractives [75] et des applications sont envisagées dans un certain nombre de domaines, parmi lesquels on peut citer le transport électrique, la connectique de précision, le médical (aiguilles, scalpels, sondes), la coutellerie et l'horlogerie...

1.13. Indentation instrumentée (nanoindentation)

Les caractéristiques mécaniques des matériaux solides sont souvent, déterminées à l'aide des tests conventionnels tels que l'essai de traction, l'essai de compression. Ces essais sont très souvent destructeurs. Dans d'autres situations, ces essais de référence ne sont pas applicables. On peut alors utiliser avantageusement le test d'indentation. Cette technique est simple à mettre en œuvre, rapide d'exécution et ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. Les dommages engendrés ne concernent qu'un faible volume surfacique de l'échantillon. La méthode peut même être considérée comme non destructive si l'essai est effectué à faible charge.

Au début de 20^e siècle, J.A. Brinell, ingénieur suédois, eut l'idée pour la première fois d'utiliser cet essai pour un contrôle qualité des aciers sur une échelle de production [76]. Il plaça une bille entre deux échantillons en acier et pressa le tout dans un étai. L'acier le plus dur était celui pour lequel l'empreinte rémanente était la plus petite. Cet essai constitua une des premières mesures de la dureté statique.

1.13.1. Principe de Nanoindentation

L'essai d'indentation est utilisé depuis fort longtemps pour appréhender la résistance locale à la déformation d'un solide. Traditionnellement, il consiste à enfoncer un poinçon de géométrie parfaitement connue dans le milieu en appliquant une force normale F . Les différentes géométries de pointe d'indenteur couramment utilisées dans la caractérisation des métaux, sont présentées dans la figure 1.18.

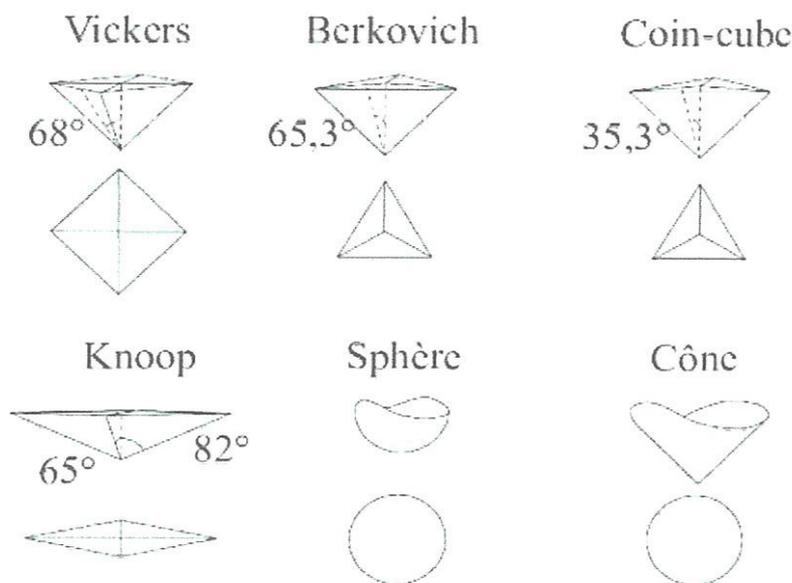


Figure 1.18: Les différentes géométries d'indenteurs

Après suppression de la charge, il existe à la surface de l'échantillon une empreinte résiduelle dont l'aire A est utilisée dans la définition de la dureté $H = F/A$. Il faut remarquer que peut désigner soit l'aire réelle de l'empreinte résiduelle, soit l'aire projetée. Dans l'approche traditionnelle, le point délicat de l'expérience est la détermination de A . quelle que soit la géométrie du poinçon, on utilise la microscopie optique pour mesurer les dimensions de l'empreinte. Ainsi, aux inévitables erreurs expérimentales liées aux divers dispositifs de mesure s'ajoutent les erreurs de parallaxe liées au manipulateur. Une autre difficulté survient lorsque la taille de l'empreinte résiduelle est tellement petite que toute mesure de ses

dimensions par microscopie optique est aberrante. Afin de palier ces inconvénients, d'autres méthodes d'analyse sont apparues dans les années 80 [77], [78] et [79]. Elles mettent à profit les avancés technologiques qui permettent un enregistrement en continu de l'évolution de la profondeur d'indentation en fonction de charge appliquée. La courbe obtenue dans un cycle charge-décharge est en général appelée courbe d'indentation dont l'allure est représentée sur la figure 1.19 [78-80]. La dureté et le module d'élasticité du matériau sont alors déterminés à partir de la courbe de décharge du matériau. Après une présentation du dispositif expérimental, nous rappelons ci-après les grandes lignes de la méthodologie d'analyse de l'essai.

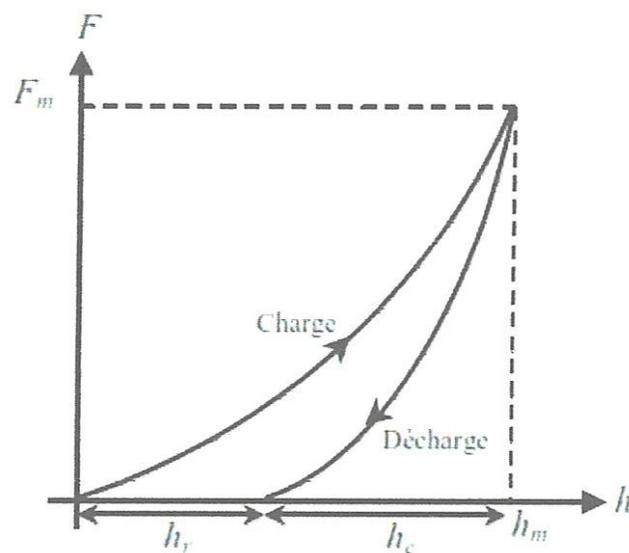


Figure 1.19: Courbe charge/décharge typique issue d'indentation

1.13.2. Dispositif expérimental

La figure 1.20 est une représentation schématique d'un dispositif d'indentation instrumentée. Son principe est assez simple. Le poinçon (indenteur) repose sous une colonne d'indentation solidaire d'une bobine parcourue par un courant I . En faisant varier le courant I , on génère à l'intérieur de la bobine un champ magnétique qui interagit avec le champ magnétique de l'aimant permanent [81]. Ainsi la force F est appliquée par induction, ce qui permet de suivre sa valeur par le biais du courant circulant dans la bobine. Un capteur capacitif permet d'accéder à la mesure du déplacement absolu de la tête d'indentation au bout de laquelle se situe la pointe d'indentation. La colonne d'indentation est reliée au bâti par deux lamelles

flexibles (ressorts) afin de faciliter le déplacement de la pointe d'indentation. Expérimentalement, on a accès à la charge appliquée F et à la pénétration d'indentation h .

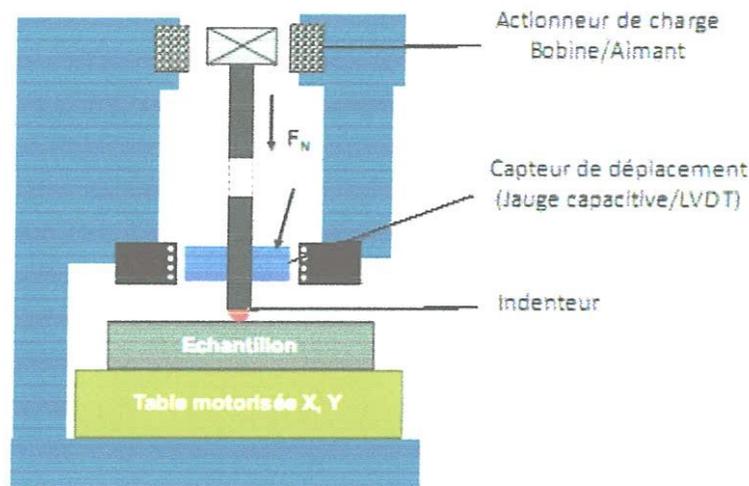


Figure 1.20: Représentation schématique du dispositif expérimentale de la nanoindentation (ou indentation instrumentée)

Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur d'indentation [78]. On acquiert alors une série de couples force-profondeur de pénétration permettant de construire la courbe d'indentation. De cette courbe, on extrait la dureté et le module d'élasticité en indentation du matériau. Ces grandeurs sont déterminées à partir de la phase de décharge de la courbe d'indentation. On considère que cette décharge est élastique et on applique les résultats du contact élastique entre deux solides (détails en annexe I). Cet avantage de pouvoir accéder aux propriétés élastiques et plastiques du matériau, sans recourt à l'image de l'empreinte résiduelle, a suscité un engouement particulier dans le monde scientifique.

La géométrie d'indenteur la plus répandue est la pointe de type Berkovich, c'est-à-dire pyramidale à base triangulaire. Son intérêt provient de la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit (50 à 100nm) du fait de l'existence de seulement trois arêtes. De nombreuses études ont également été faites avec un indenteur de type Vickers (pyramidale à base carrée).

D'un point de vue énergétique, on définit le travail d'indentation au cours d'un cycle charge: décharge comme la somme des contributions élastique (réversible) et plastique (irréversible) (Figure 1.21). A cette somme devrait s'ajouter l'énergie thermique due au frottement sur le

matériau. Mais l'expérience montre que l'échauffement du matériau peut être négligé au cours de l'indentation [82]. On définit donc le travail total d'indentation par :

$$W_{tot} = W_{élastique} + W_{plastique} = W_{réversible} + W_{irréversible} \quad 1.7$$

Ces deux travaux représentent les surfaces indiquées sur la figure 1.21 et peuvent donc se calculer facilement par intégration.

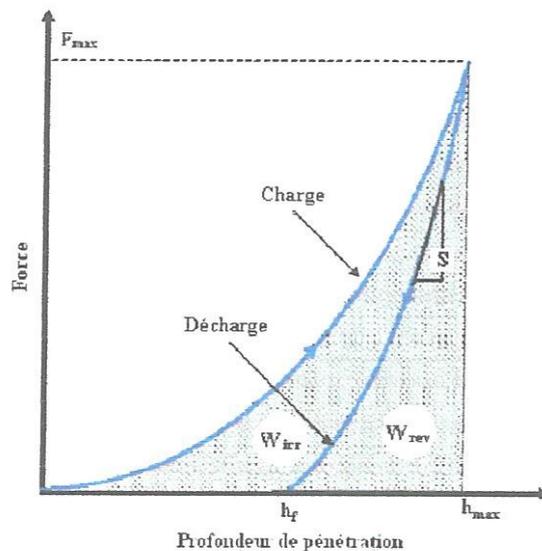


Figure 1.21 : Courbe théorique d'indentation d'un matériau élastoplastique (charge - décharge) [78]

1.13.3. Analyse des courbes charge/déplacement d'indentation instrumentée

L'analyse des courbes charge-décharge (figure 1.21) d'indentation instrumentée repose sur la bonne détermination de l'aire de la surface de contact A . Les méthodes de détermination de l'aire de contact A , par conséquent de la dureté et l'extraction du module d'élasticité du matériau indenté à partir de la courbe de décharge, sont fondées sur les équations de contact de Sneddon [83] et de Hertz [84,85]. L'objectif principal consiste à pouvoir séparer les contributions élastique et plastique de la réponse du système afin de rendre possible le traitement de la partie élastique à l'aide des équations analytiques fournies par Hertz et Sneddon. La validité des résultats pour la dureté et le module de Young dépendent largement de la procédure utilisée. Ainsi dans cette partie, trois méthodes d'analyse des courbes d'indentation seront présentées : la méthode de Doerner et Nix, ainsi que les plus récentes en occurrence la méthode de Oliver et Pharr et celle de Field et Swain.

a. La méthode de Doener et Nix

Durant l'essai d'indentation, le déplacement instantané de l'indenteur (pénétration h) est la somme du déplacement plastique et du déplacement élastique de l'échantillon. Dans le calcul de l'aire de contact, assimiler la profondeur d'indentation finale h_f (appelé aussi profondeur d'indentation résiduelle h_r) à la profondeur de contact h_c entraîne une sous-estimation systématique de la dureté. Afin d'obtenir le déplacement plastique seul, la contribution élastique au déplacement doit être estimée, puis soustraite du déplacement total observé à cette même charge. L'observation des courbes expérimentales montre que la courbe de décharge est linéaire [86]. Ainsi, ces auteurs supposent que le comportement élastique du contact d'indentation est similaire à celui du contact entre un poinçon cylindrique plat et un demi-espace élastique durant toute la décharge (figure 1.22). Dans ce cas l'aire de contact reste constante durant toute la décharge de l'indenteur.

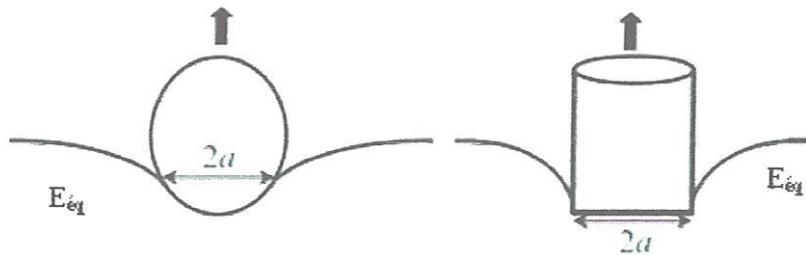


Figure 1.22: L'équivalence entre la décharge d'un indenteur de géométrie quelconque et celle d'un poinçon plat de même rayon de contact

La décharge étant supposée linéaire dans cette gamme de profondeur, il suffit de tracer une droite tangente à la portion linéaire de la courbe de décharge à partir de la charge maximale appliquée. L'intersection de cette droite avec l'axe horizontal correspond alors à la profondeur plastique h_p (appelé aussi profondeur de contact h_c) (figure 1.23). Par convention, la droite sera ajustée sur le premier tiers de la courbe de décharge.

A partir de la pente de cette droite, il est donc possible d'estimer le module de retour élastique correspondant à l'essai effectué. En effet si l'aire de contact reste effectivement constante au début de la décharge, le déplacement élastique peut être estimé à partir des solutions analytiques de Sneddon, pour un indenteur de type poinçon plat [87,88]. La pente S de la droite de décharge pour un indenteur quelconque est ainsi donnée par l'expression suivante :

$$S = \frac{dF}{dh} = 2aE_{\acute{e}q} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}E_{\acute{e}q}\sqrt{A} \quad (1.8)$$

Où $E_{\acute{e}q}$ est le module équivalent relié au module élastique du matériau indenté par l'expression I.7 (Annexe I) et A est l'aire du contact.

Remarquons que, dans le cas d'un indenteur sphérique, la dérivation de l'équation I.9 (annexe I théorie d'Hertz) donne l'expression 1.8.

En supposons que la géométrie de l'indenteur soit connue avec précision, il est alors possible de déterminer l'aire de la surface de contact A à partir de h_c et de s'affranchir ainsi de l'observation directe de l'empreinte résiduelle.

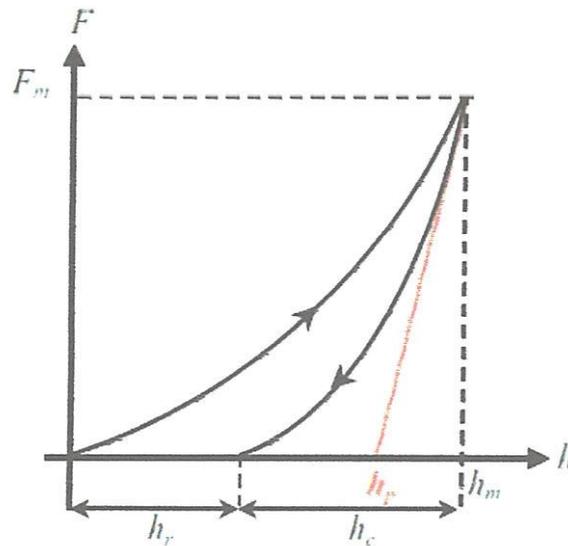


Figure 1.23: Courbe charge/ décharge typique issue d'indentation : méthode de Doener et Nix

Néanmoins, l'approximation utilisée par Derner et Nix concernant le calcul de l'aire de contact n'est pas satisfaisante pour de nombreux matériaux élastoplastiques écrouissables, viscoélastoplastiques où la courbe de décharge n'est pas totalement linéaire. D'où la nécessité d'une bonne modélisation de la courbe de décharge afin de formuler une expression décrivant l'aire de contact de façon plus précise.

b. La méthode de Oliver et Pharr

En observant des données expérimentales d'indentation menées sur un grand nombre de matériaux, Oliver et Pharr [89] montrent que les courbes d'indentation sont rarement linéaires même au stade initial de la décharge. Ils proposent alors d'ajuster la courbe de décharge par une loi de type puissance [89] :

$$F = B(h - h_r)^m \quad (1.9)$$

Où F est la charge instantanée, h le déplacement de l'indenteur (profondeur d'indentation), h_r profondeur résiduelle d'indentation, B et m sont des constantes ajustables en fonction des données expérimentales. L'idée d'utiliser ce type de loi, est de se donner la possibilité d'accéder à la raideur de contact à la décharge c'est-à-dire la pente S de la courbe de décharge à la charge maximale (figure 1.24). Ainsi, un simple calcul de dérivation permet d'évaluer la raideur de contact S au point de la charge maximale par :

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{max}} = Bm(h_{max} - h_r)^{(m-1)} \quad (1.10)$$

h_{max} et h_r sont respectivement des profondeurs d'indentation maximale et résiduelle.

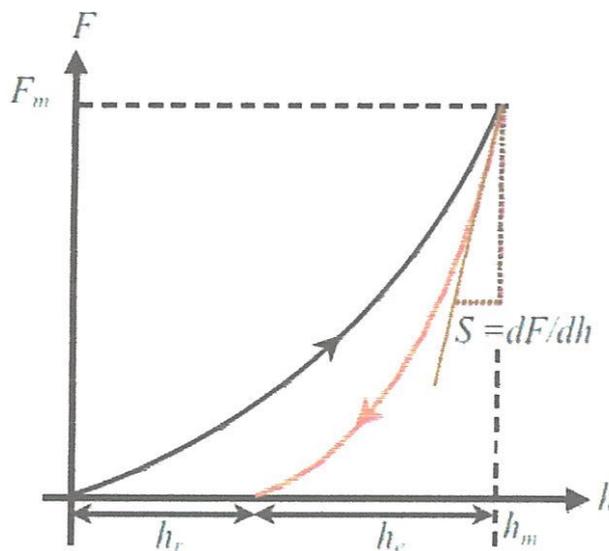


Figure 1.24: Courbe charge/ décharge typique issue d'indentation : méthode de Oliver et Pharr

Il est donc possible d'accéder à partir des données expérimentales aux trois paramètres F_{max} , h_{max} et S . l'importante limitation de cette méthode est liée au fait que finalement un seul

point de la courbe est utilisé. Si l'on cherche à obtenir des mesures à différentes profondeurs, il faut réaliser plusieurs essais successifs. Connaissant la raideur de contact S , l'étape suivante est la détermination du rayon de contact. Oliver et Pharr introduisent la profondeur de contact h_c sur laquelle l'indenteur est en contact avec la surface du matériau et la hauteur h_s qui traduit la déflexion élastique du matériau. Par définition de ces deux grandeurs et de la pénétration h_{max} (figure I.3 annexe I), ils écrivent :

$$h_s = h_{max} - h_c \quad (1.11)$$

Dans cette équation, seul h_m est mesurable expérimentalement. Ainsi pour résoudre le problème Oliver et Pharr font l'hypothèse suivante : la déflexion h_s de la surface à l'extérieur de la zone de contact est supposée de nature purement élastique (figure I.3 annexe I). Evidemment valide dans le cas d'un contact purement élastique, cette hypothèse n'est vraie, dans le cas d'un contact élastoplastique, que si l'on considère un point de la surface éloigné de la zone plastique. Sinon, cela revient à supposer que la déformation plastique est confinée sous le contact. Oliver et Pharr se placent donc dans le cas d'un matériau homogène, élastoplastique linéaire et font l'hypothèse que le comportement plastique du matériau indenté est le type enfoncement « sink-in en anglais ». A partir des solutions de Sneddon, ils établissent la formule suivante [89] :

$$h_c = h_{max} - \alpha \frac{F_{max}}{S} \quad (1.12)$$

Où α est un paramètre traduisant la géométrie de la pointe : $\alpha = \frac{2}{\pi}(\pi - 2)$ pour une cône, $\alpha = 0,75$ pour une sphère (et tout indenteur paraboloidal de révolution pouvant être approximé par une sphère aux faibles profondeurs) et $\alpha = 1$ pour un poinçon plat [87]. Des observations empiriques de meilleures approximations de courbes de décharge pour un indenteur paraboloidal, montrent que $\alpha = 0,75$ est une valeur standard et recommandée dans les analyses d'indenteur. Récemment des travaux analytiques [90, 91,92, 93] ont prouvé ces observations. Si la profondeur plastique h_c est bien calculée, connaissant la géométrie de la pointe, il est alors facile d'évaluer l'aire de la surface de contact et par la suite de déterminer les propriétés mécaniques du matériau (module élastique et dureté).

Faisant l'hypothèse que la décharge infinitésimale d'un indenteur axisymétrique quelconque est décrite par les mêmes équations que la décharge d'un poinçon plat de même aire de contact (figure 1.22), le module élastique réduit E_{eq} peut être donné par l'expression 1.8 peut

être appliquée pour n'importe quel type d'indenteur (sphère, Vickers, Berkovich.....). Ainsi ils proposent l'équation suivante :

$$E_{\acute{e}q} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\pi} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1.13)$$

$$\text{Où } A = 24,5h_c^2 \text{ est l'aire de contact pour un Berkovich parfait (indéformable)} \quad (1.14)$$

$$A = \pi a^2 = \pi(2Rh_c - h_c^2) \text{ est l'aire de contact pour une sphère parfaite} \quad (1.15)$$

$$A = 24,504h_c^2 \text{ est l'aire de contact pour un Vickers parfait (indéformable)} \quad (1.16)$$

β est un coefficient correcteur qui compense la non axisymétrie de l'indenteur et S la raideur de contact donnée par l'équation (1.8).

Le facteur β a fait l'objet de plusieurs études. En effet, King [94] a montré par méthodes des éléments finis que le facteur $\beta = 1,012$ et $1,034$ respectivement pour un indenteur de Berkovich et de Vickers. Tout récemment, Woïrgard et al. [93] ont prouvé que $\beta = 1,0615$ pour un indenteur de Berkovich et $\beta = 1,0215$ pour celui de Vickers.

Connaissant la forme exacte de la pointe, Oliver et Pharr expriment la dureté par :

$$H = \frac{F}{A} \quad (1.17)$$

Avec F la charge appliquée et A l'aire de la surface de contact projetée. La dureté ainsi définie peut fournir une valeur différente de celle obtenue par la méthode classique d'indentation qui repose sur le rapport entre la force appliquée et la surface de l'empreinte résiduelle. En effet, cette définition de la dureté prend en compte à la fois la déformation plastique et la déformation élastique. De ce fait, la dureté de Oliver et Pharr tient plus de la pression élastoplastique moyenne dans le contact que de la dureté au sens classique (définie en indentation macroscopique).

c. *La méthode de Field et Swain*

Nous avons vu que la méthode de Oliver et Pharr utilise la pente à la charge maximale de la portion de la décharge pour déterminer la profondeur de déflexion h_s et par la suite la profondeur plastique h_p (appelée aussi profondeur de contact h_c). Introduite pour l'indenteur sphérique, la méthode d'analyse de Field et Swain [95] privilégie la décharge partielle durant toute la phase du chargement au lieu d'une seule décharge totale à partir de la charge

maximale. En effet l'approche de Field et Swain vise aussi à découpler les contributions élastique et plastique, de façon à se placer dans les conditions où l'approximation du comportement élastique est possible afin d'utiliser les équations de Hertz et calculer la profondeur plastique.

Considérons l'application instantanée d'une charge normale F à un matériau (E_m, ν_m) initialement plat par le biais d'un indenteur sphérique. Durant le chargement, il peut avoir une réponse élastique aux faibles charges suivie de déformations élastoplastiques aux charges élevées. Soit h_m la profondeur de pénétration de l'indenteur sphérique rigide dans le matériau ayant subi une déformation élastoplastique à la charge maximale F_m (figure 1.25). Lorsque la charge est enlevée, s'il n'y a aucune relaxation plastique durant la décharge, cette dernière est élastique et une empreinte de profondeur h_r demeure après la décharge complète (figure 1.25 (a) et (b)). Si la charge F_m est réappliquée, le chargement est élastique avec une profondeur élastique :

$$h_e = h_m - h_r \quad (1.18)$$

Field et Swain font l'hypothèse suivante : une décharge partielle à partir d'une charge F_m (de profondeur correspondante h_m) jusqu'à une charge partielle F_d (de profondeur correspondante h_d) équivaut à un chargement élastique de F_d à F_m . Ainsi en utilisant les résultats de Hertz (expressions I.5 et I.6 annexe I), ils établissent l'expression suivante :

$$E_{\acute{e}q} = \frac{3}{4} \frac{F}{a(h_m - h_r)} \quad (1.19)$$

Où $E_{\acute{e}q}$ est le module élastique équivalent, F la charge appliquée, a le rayon du cercle de contact et h_m et h_r sont les profondeurs d'indentation respectivement maximale et résiduelle correspondantes.

Par définition de la déflection h_s , la profondeur plastique h_c , et de la profondeur de pénétration h_m (figure 1.25.b), Field et Swain écrivent la relation suivante :

$$h_c = h_m - h_s \quad (1.20)$$

Où on considère que la décharge à partir de la profondeur h_m jusqu'à la profondeur résiduelle h_r est purement élastique. Les équations de Hertz pour un indenteur sphérique, montrent que la distance séparant la surface libre du matériau au cercle de contact (appelé déflection h_s) est égale à la moitié de la profondeur élastique h_e .

$$h_s = \frac{h_e}{2} \quad (1.21)$$

Des expressions 1.18, 1.19 et 1.21, Field et Swain établissent la relation :

$$h_c = \frac{h_m + h_r}{2} \quad (1.22)$$

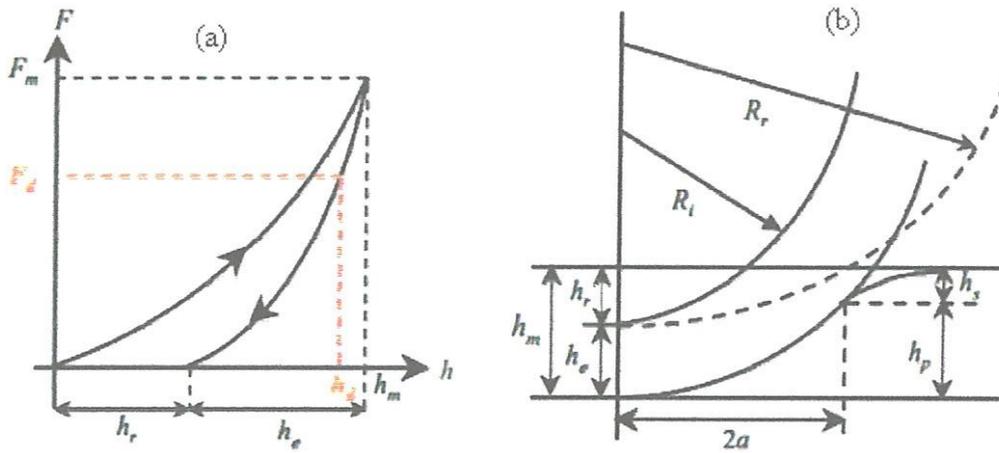


Figure 1.25: (a) Courbe charge décharge d'un matériau élastoplastique indenté à l'aide d'une pointe sphérique de rayon R et (b) L'empreinte résiduelle correspondante

Une fois que h_c est déterminée, il est facile, dans le cas d'une pointe sphérique, de calculer le rayon de contact a et l'aire de contact A .

$$A = \pi a^2 \quad \text{avec} \quad a = (2Rh_c - h_c^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

La profondeur h_m est une quantité mesurable expérimentalement. Si h_r est connue, il devient facile, d'une part de calculer h_e (équation 1.24) conduisant à la détermination de la valeur de $\bar{E}_{\text{éq}}$ (équation 1.19) et d'autre part obtenir h_c (équation 1.22) permettant d'accéder à la pression moyenne de contact (ou dureté H) par le biais des équations (1.17) et (1.23). Lorsque l'indenteur est totalement déchargé, la mesure expérimentale de h_r consiste à prendre la profondeur d'indentation à laquelle la charge s'annule. Cette procédure ne garantit pas une réponse purement élastique du fait que les contraintes résiduelles peuvent entraîner des relaxations plastiques dans le matériau. L'alternative de la mesure directe de h_r à la charge nulle (après la décharge totale), est donc l'hypothèse de la décharge partielle de l'indenteur à partir de la charge total F_m jusqu'à la charge F_d . L'essai d'indentation instrumentée donne directement les valeurs de charge appliquée F et profondeur correspondante h . Ainsi, F_m , h_m , F_d et h_d sont des équations mesurables. La profondeur résiduelle h_r est obtenue par Field et

Swain en faisant le rapport du déplacement élastique calculé à F_m sur celui évalué à F_d comme suit :

$$h_e = h_m - h_r = \left[\left(\frac{3}{4E\epsilon_q} \right)^{2/3} \frac{1}{R^{1/3}} \right] F_m^{2/3} \quad (1.24)$$

$$h_d - h_r = \left[\left(\frac{3}{4E\epsilon_q} \right)^{2/3} \frac{1}{R^{1/3}} \right] F_d^{2/3} \quad (1.25)$$

$$\frac{h_m - h_r}{h_d - h_r} = \left(\frac{F_m}{F_d} \right)^{2/3} \quad (1.26)$$

$$h_r = \frac{h_d(F_m/F_d)^{2/3} - h_m}{(F_m/F_d)^{2/3} - 1} \quad (1.27)$$

1.13. Conclusion

En premier lieu, ce chapitre bibliographique nous a permis en revue diverses caractéristiques des verres métalliques. Plusieurs points sont à souligner :

- La structure des verres métalliques possèdent une 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 structure donne les propriétés mécaniques suivantes à température ambiante : une résistance mécanique élevée (1,5 à 2 GPa), une déformation élastique maximale de l'ordre de 2% ;
- Absence de joints de grains, qui entraîne une bonne résistance à la corrosion,
- La résistivité des matériaux amorphes est plus élevée que celle des matériaux cristallins ;
- Notion de GFA (Glass Forming Ability) : capacité d'un alliage à éviter la cristallisation. Il dépend de la composition ;
- Deux grandeurs propres à chaque composition sont essentielles à la compréhension du comportement du verre en température, T_g la température de transition vitreuse et T_x la température de cristallisation ;
- Lors d'un recuit vers T_g , la relaxation structurale réduit le volume libre, ce qui modifie le comportement mécanique du verre, de plus lorsque la température est supérieure à la température de cristallisation, la matière se réorganise pour une structure plus stable c'est l'état cristallin.

Enfin, nous avons présentés succinctement l'indentation instrumentée (nanoindentation) et les différentes méthodes d'analyse des données expérimentales, L'avantage de cette technique est de pouvoir mesurer simultanément la pénétration de cette pointe dans le matériau, en fonction de la charge appliquée et de déterminer localement quelques propriétés mécaniques telle le module et la dureté.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les différentes techniques expérimentales dont nous avons eu besoin au cours de ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons les techniques d'élaboration des verres métalliques, que ce soit des massifs ou des rubans. Nous présenterons également les techniques qui nous ont permis de mettre en évidence l'évolution microstructurale (diffraction X, microscopie électronique à balayage) observée par ailleurs par des techniques de caractérisation macroscopique telles que la calorimétrie différentielle (DSC) et (HTDSC) et enfin la caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation.

2.2. Techniques d'élaboration

Nos échantillons ont été élaborés au sein du Laboratoire IFM de département de chimie de l'université du Turin, Italie. L'obtention d'échantillons vitreux se déroule en trois étapes. La quantité désirée des métaux de départ est préparée. Ils sont fondus et mélangés entre eux pour obtenir un alliage de la composition désirée. Cet alliage enfin re-fondu puis vitrifié.

2.2.1. Métaux de départ

Tous les éléments de l'échantillon mère d'un verre métallique $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ont été choisis avec une pureté élevée, 99.8% au minimum (alliage B1). Les métaux sous forme massif 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 stœchiométriques. Les morceaux métalliques sont ensuite lavés dans de l'alcool à 95° dans un bac à ultrasons pendant une à deux minutes puis pesés de nouveaux. Enfin, 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 ré-oxydation des métaux.

La fusion est réalisée dans un four à arc (figure 2.1) qui a l'avantage d'atteindre des températures élevées (jusqu'à 4000°C) permettant le fondre les matériaux à hauts points de fusion, sous atmosphère d'argon. Il est équipé d'un générateur électrique TIG 400 avec des

électrodes non consommables. Sous l'action du champ, des courant induits de Foucault se créent, l'échantillon s'échauffe alors par effet Joule. Après homogénéisation de la composition obtenue par un chauffage de 2 à 3 minutes et renouvelé au moins 3 fois, la température est réduite lentement jusqu'à la température ambiante pour ne pas créer de contraintes dans le matériau, qui pourrait provoquer l'explosion de l'alliage lors d'une nouvelle mise en fusion. L'échantillon obtenu par ce procédé est appelé échantillon « mère ».

Dans le cadre de la possibilité industrielle de fabriquer des verres métalliques a partir des matériaux bruts, on a préparé un échantillon mère d'un verre métallique (B2) avec la même composition. On a utilisé un acier AISI430 (55.7 wt. %) et l'alliage commerciale FeB (7.3wt. %) et on a ajouté les éléments purs Mo (25.7wt. %), Cr (5.4wt. %), C (3.4wt%) et Y (3.4wt.%).

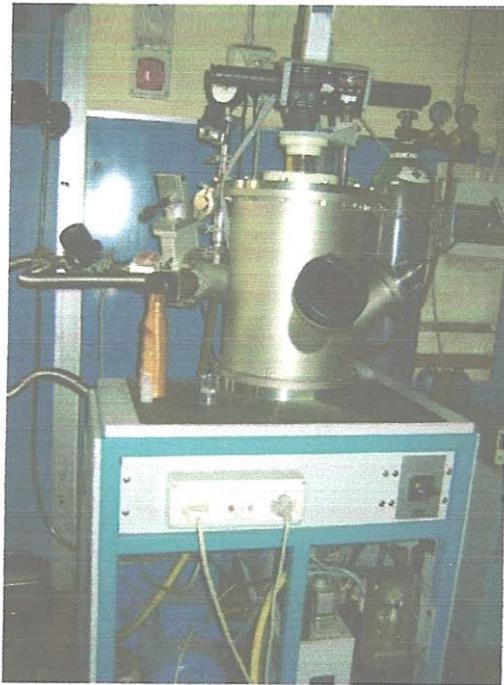


Figure 2.1 : Four à arc

L'alliage mère (figure 2.2) présente généralement une structure cristalline, il est alors nécessaire de le refondre afin de le tremper pour obtenir un verre métallique.



Figure 2.2 : Image représente deux alliages mère

2.2.2. Élaboration d'échantillons massifs

L'alliage mère obtenu à l'étape précédente est cristallisé. La phase amorphe sera obtenue par une nouvelle fusion suivie d'un refroidissement rapide. La technique d'élaboration la plus utilisée pour obtenir des verres métalliques massifs est la trempe sous vide en moule refroidi. La fusion par induction de l'alliage mère puis injection sous pression positive et sous atmosphère d'air dans un moule en cuivre refroidi, le schéma de principe de cette installation est présenté figure 2.3

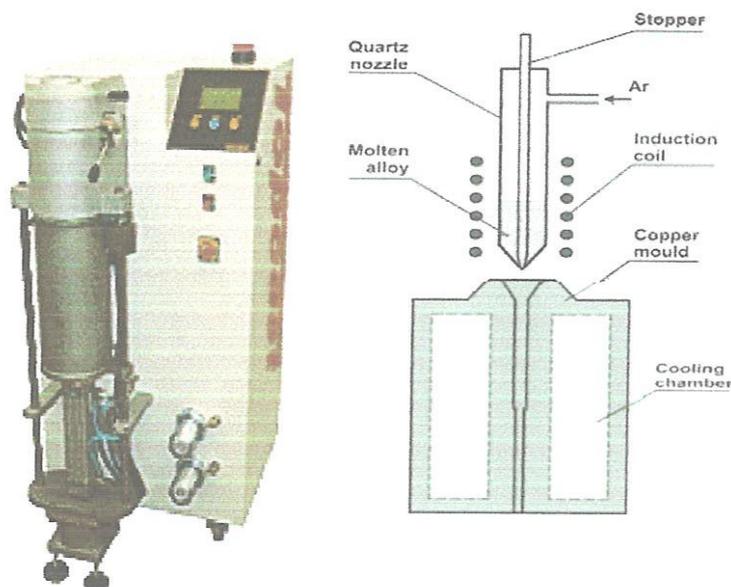


Figure 2.3: Schéma représentatif de la technique d'injection dans un moule en cuivre

Le cuivre a été choisi comme un moule à cause de sa haute conductivité thermique. Le moule peut être de géométrie variable plaque, cylindre (voir figure 2.4).

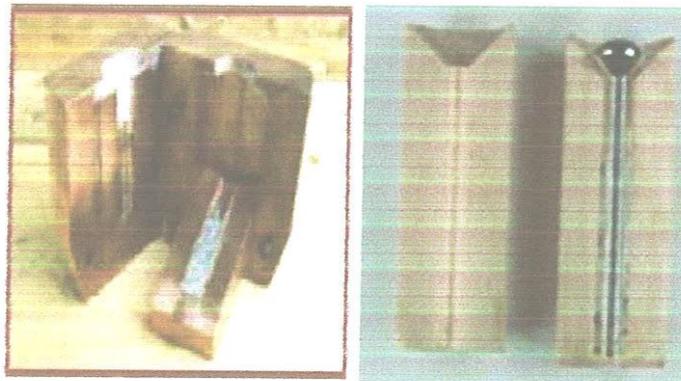


Figure 2.4: Vus schématique d'un moule sous forme de plaquette et sous forme d'un cylindre

Cependant, la machine de jet consiste de bobine inductive, four pour fondre l'alliage de départ et le moule en cuivre 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 cuivre à partir du trou.

Le moule en cuivre 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 les machines de jet est le Topcast, cette machine est un four commercial fabriqué pour le jet d'alliages précieux. La première tentative de produire les verres métalliques massifs a été réalisée avec cette machine. Elle a des avantages principaux était : moins chère, interface amicale et facile d'être programmé pour réaliser plusieurs coups.

Par conséquent, cette dispositif consiste en deux chambres: la chambre supérieure dans laquelle se trouve la bobine et le creuset de quartz ou d'alumine (AlO_3), chambre inférieure qui contient le moule en cuivre. Toutes les deux chambres peuvent évacuer jusqu'à 10^{-1} mbar en utilisant une pompe à vide et par la suite remplie ou ont rougi avec de l'Argon pur. Le jet peut être performé par la ressource de différentes pressions à toutes les deux chambres en utilisant un stoppeur de Nitrure de Bore 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 de creuset, la lecture de la température diffère de la température réelle dans l'échantillon. Les inconvénients principaux de cette machine pour produire les verres métalliques massifs à base de fer ont été identifiés comme : le vide faible

et la présence de pièces de graphite à l'intérieur de la chambre supérieure qui peut contaminer l'alliage fondu. Dans des alliages contenant les petites quantités de l'yttrium, l'oxydation est critique, créant une couche d'oxyde qui a évité le processus de fonte même à la température maximale de 1650 °C.

Deux conditions doivent être remplies pour la réussite du processus. Tout d'abord, la température du métal liquide doit être suffisamment élevée pour que la viscosité de l'alliage permette un parfait remplissage du moule. Ensuite, le refroidissement de la lingotière doit être suffisamment rapide afin d'empêcher la cristallisation lors de la solidification. C'est pour quoi le liquide fondu est injecté à l'aide d'une surpression de gaz d'éjection.

Dans ce travail, les verres métalliques sous forme massifs ont été réalisés au laboratoire IFM de département de chimie université de Turin-Italie. Ces verres métalliques massifs $Fe_{48}Cr_{14}Mo_{15}C_{15}B_6Y_2$ ont été obtenus par injection dans un moule en cuivre. Les paramètres utilisés pour le jet sont les suivants, le matériau de creuset est le quartz, une légère surpression d'air (300mbars) est appliquée pour permettre un meilleur remplissage du moule. Nous utilisons une température de coulée de l'ordre de $T_1 + 50$ à 100 °C. Généralement cette température d'injection entre 1350-1450°C, les vitesses de refroidissement que l'on peut obtenir par cette technique sont de l'ordre de 10^3 °C/s.

Nous avons élaboré deux verres métalliques sous forme massifs par cette technique, une plaque de 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de long (alliage B1), barre de 2 mm de diamètre et 20 mm de long (alliage B2), des échantillons produits à partir de ces différents moules sont présentés figures 2.5 et 2.6.

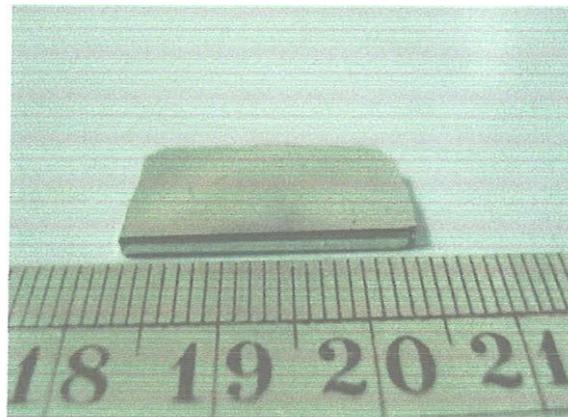


Figure 2.5 : Verre métallique massif B1 sous forme de plaque

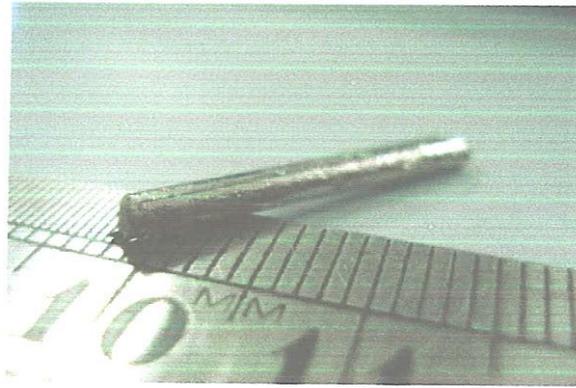


Figure 2.6 : Verre métallique massif B2 sous forme d'une barre

2.2.3. Élaboration de rubans (*Melt spinning*)

La fabrication des rubans s'effectue par un procédé illustré dans la figure 2.7. C'est la technique d'hypertrempe, où le «melt-spinning» en anglais, la plus utilisée dans les laboratoires du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Cette technique consiste à projeter un petit volume de l'alliage en fusion sur une roue en cuivre mise en rotation rapide. Les étapes de fusion et de trempe sont réalisées sous atmosphère d'argon. La vitesse de rotation de la roue a été fixée pour les deux 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.

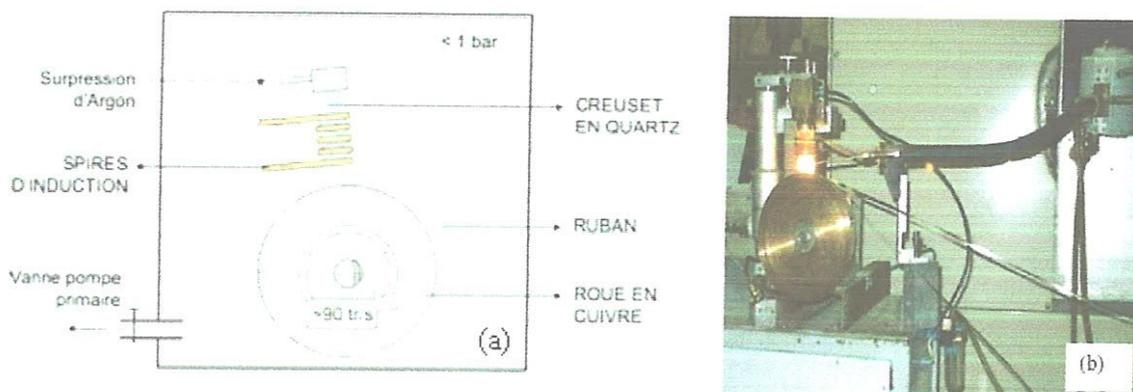


Figure 2.7: (a) Schéma de principe de la technique de la trempe sur roue (*melt spinning*); (b) image du dispositif expérimental de formation du ruban.

Le creuset utilisé est en quartz, la roue est préalablement polie et nettoyée à l'alcool. La surpression d'argon pour éjecter le liquide sur la roue est de 1 bar. La pression d'argon

nécessaire pour mettre la roue en rotation à des vitesses de l'ordre de 90-100 tr/s est de 2.5 bar. Pendant la fusion, l'enceinte est sous atmosphère d'argon avec une dépression de 0.5 bar, assurée par une pompe sèche à palette. Un balayage vide/argon (0.1/0.5 bar) est réalisé trois fois au préalable.

Les rubans ainsi obtenus ont une épaisseur de l'ordre de 30 μm et une largeur de 5 mm (figure 2.8). Leur longueur est variable selon la quantité de produit introduit au départ et la fragilité du ruban. Les rubans présentent une face brillante (côté « air ») et une face mâte (côté roue).

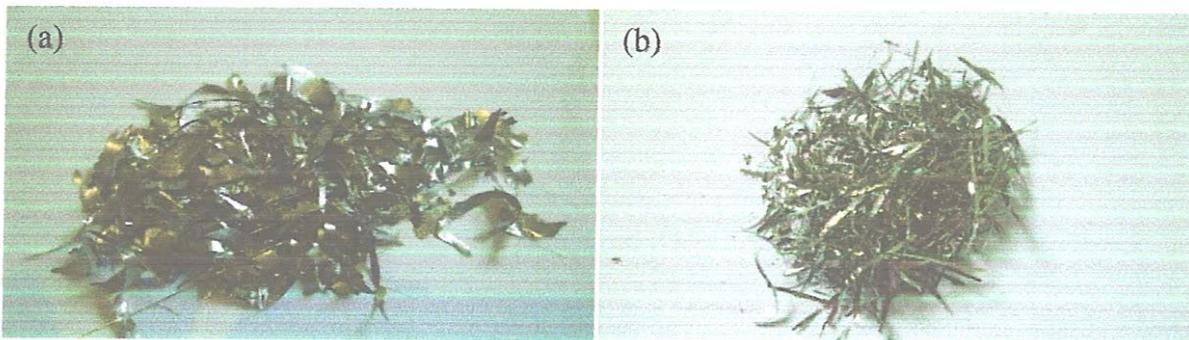


Figure 2.8 : Verres métalliques sous forme des rubans (a) ruban B1(b) ruban B2

2.3. Techniques de caractérisation structurale

L'état amorphe ou cristallisé a été vérifié en couplant diffraction des rayons X, analyse thermique, microscopie électronique à balayage et analyse-x dispersive en énergie.

2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Cette technique a été découverte par Von Laue en 1912. Au début, la diffraction des rayons X a été employée seulement pour la détermination de la structure cristalline. Plus tard, cependant, d'autres utilisations ont été développées, et aujourd'hui la méthode est appliquée non seulement à la détermination de structure, mais également à des problèmes divers tels que des mesures d'analyse chimique et d'effort, et aux mesures de la dimension de particule, à la détermination de l'orientation d'un cristal ou de l'ensemble d'orientations en agrégat de poly-cristalline etc.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff, on l'appelle la relation de Wulff-Bragg (figure 2.9). Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera

réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)}\sin\theta \quad (2.1)$$

Avec:

n : ordre de réflexion,

d : la distance entre les plans du réseau atomique,

λ : longueur d'onde et l'angle d'incidence

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffusant

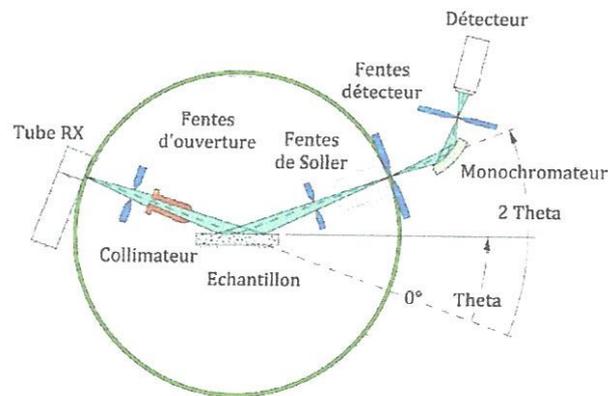


Figure 2.9: Schéma représentatif d'un diffractomètre classique

Habituellement, les spectres de rayons X peuvent être représentés par l'intensité des pics en fonction de l'angle d'incidence 2θ . Dans notre travail, nous présenterons les spectres de Rx en utilisant l'intensité des pics en fonction de vecteur d'onde (S), donnée par la relation suivante:

$$S = 2\pi/d_{(h,k,l)} = 4\pi\sin(\theta)/\lambda \quad (2.2)$$

L'expression de l'intensité diffractée dans l'espace des vecteurs d'onde S permet de transformer en espace d'angle de diffraction d'une autre radiation (par exemple la radiation $K\alpha$ du cobalt) par l'équation 2.2. Cette transformation est très utile afin d'identifier les phases cristallines du diffractogramme en comparant les positions des pics avec les fiches de bases de données auxquelles ces pics pourraient appartenir.

La diffraction de rayons X nous permet de déterminer l'état amorphe ou cristallin des échantillons (figure 2.10). La présence de pics de Bragg indique la présence d'une ou

plusieurs phases cristallisées dans l'échantillon. L'absence de pics de Bragg et la présence d'anneaux de diffusion correspondent à l'état amorphe. L'indexation des pics de diffraction permet de déterminer les phases cristallines en présence.

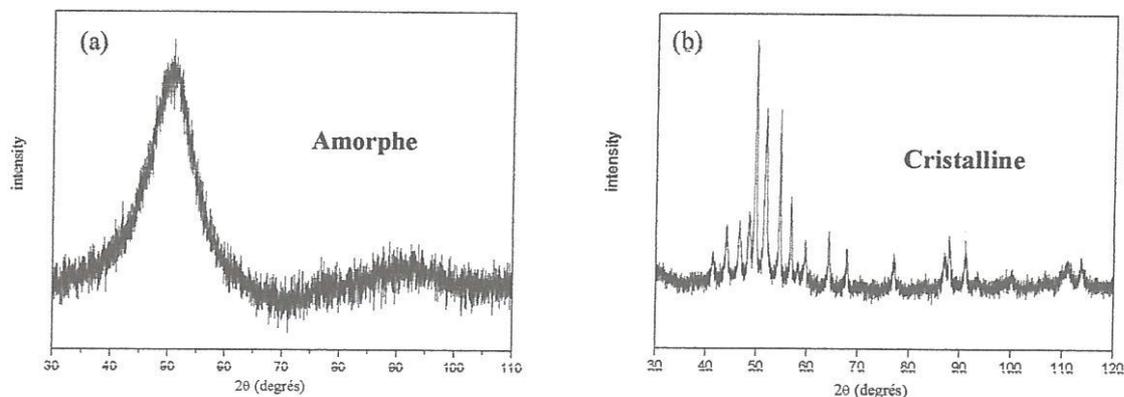


Figure 2.10 : Exemple de spectres de diffraction de rayons X (a) Structure amorphe (b) Structure cristalline

Dans ce travail, les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre du Panalytical X'pert Philips PW 1830 avec une radiation de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.7897 \text{ \AA}$), ces mesures ont été réalisées au niveau du laboratoire l'IFM Université de Turin. Le diffractomètre panalytical X'pert a été actionné à une tension de 40 kV et à un courant de détecteur de 40 mA. La tension de 40 kV et le courant de 30mA, ont été fixés pour nos mesures. Les diffractogrammes ont été collectés en mode continu dans un domaine angulaire 20-120° (2θ) avec un pas de 0.02° et un temps de comptage total de 25 secondes. L'indexation des pics de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel PCPDFWIN (International Centre for Diffraction Data, USA, 1997).

2.3.2. Calorimétrie différentiel à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) repose sur la comparaison des flux de chaleur ou des températures entre une référence inerte (Figure 2.11 ici un porte échantillon vide) et un échantillon à caractériser qui subit des transformations de phase exo-ou endothermiques.

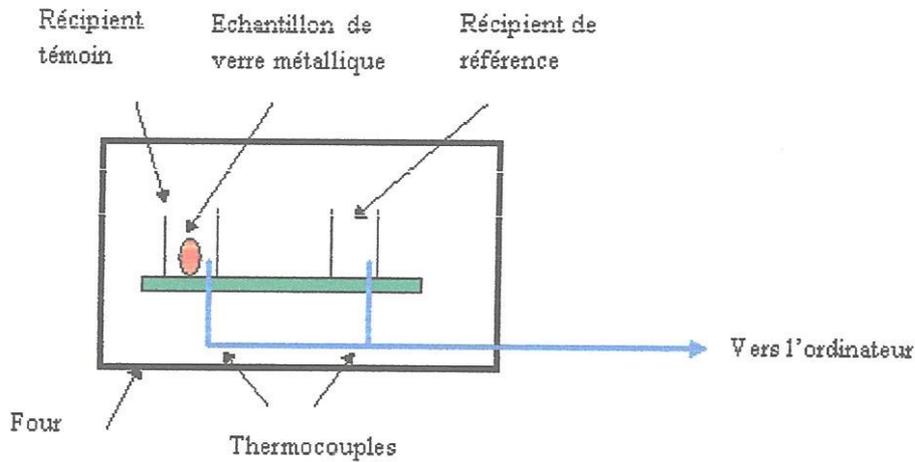


Figure 2.11 : Schéma de principe de la DSC

Dans le cas des verres métalliques ces mesures permettent de déterminer les températures de transition vitreuse T_v , définie par le début de l'événement endothermique, ainsi la température de cristallisation T_x (phénomène exothermique) et de fusion T_f (phénomène endothermique). L'aptitude à l'amorphisation (GFA) peut être reliée directement à ces caractéristiques, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.

Les expériences de DSC ont été menées à laboratoire IFM de département de chimie de l'université du Turin, Italie. Deux appareils sont utilisés dans ce travail. Le premier est une DSC Perkin Elmer Diamond équipé de fours dont la vitesse de chauffage atteint $500\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$, et d'un système de refroidissement capable de baisser la température jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ avec une température maximum de 730°C . Les expériences ont été réalisées dans une plage de température de 50°C à 720°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, les échantillons ont des masses entre 40-110 mg.



Figure 2.12 : DSC Perkin Elmer Diamond

L'autre appareil est SETARAM la haute température de calorimétrie différentielle à balayage (HTDSC) avec une température maximum de 1600 °C. Les échantillons ont été mis dans un porte d'échantillons d'alumine avec une quantité de poudre d'alumine pour éviter la gluant aux murs de creuset, pour les hautes mesures de température, la cellule calorimétrique a été évacuée et purgée plusieurs fois avant la mesure sous un flux de l'Hélium. Les expériences ont été réalisées avec une vitesse d'échauffement de 10 K/mn, les échantillons ont des masses entre 150-185 mg.

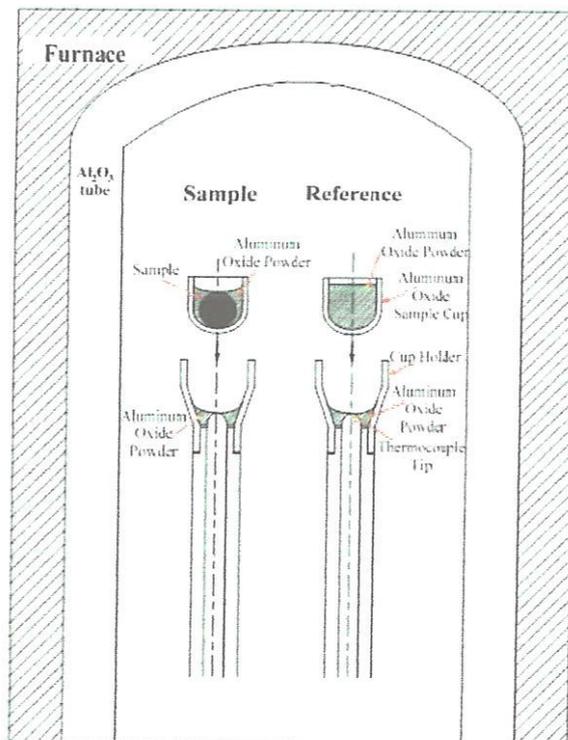


Figure 2.13 : Diagramme de principe HTDSC SETARAM

2.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne [96-97-98] et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. Sans entrer dans les détails de cette technique, nous rappelons brièvement le principe de cette analyse.

Un MEB fournit des informations sous forme d'image lumineuses résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est dirigé par des lentilles électromagnétiques vers l'objet à étudié dans le but de l'exciter. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. L'exploitation de ces électrons donne des images topographiques de la surface de l'échantillon.

Le microscope utilisé est un MEB LEO 1530 Leica Stereoscan 420 microscope au niveau du laboratoire IFM couplé à l'analyse chimique (EDS), nous avons utilisé cet appareil pour examiner nos échantillons avant et après la vitrification. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés complète l'équipement en permettant d'obtenir des images en contraste chimique avec une très bonne résolution.

Pour certaines applications, observation ou dureté, les verres métalliques doivent être coupés et polis. Les échantillons sont alors collés à la colle Cyanoacrylate sur un support permettant de les maintenir parallèles aux tapis de polissage (figure 2.14). Deux étapes sont employées. Une première sur des tapis abrasifs classiques en carbure de silicium de Granulométries différentes, avec comme lubrification de l'eau. Cette étape est très rapide et peut être réalisée à l'aide des papiers de grains 800, 1200 et 2400. Les échantillons sont ensuite polis sur des tapis de feutre sur lesquels une suspension diamantée est déposée. Entre chaque étape le support et l'échantillon sont rincés à l'alcool et la direction de polissage est pivotée de 90°. Avant le processus d'imagerie dans le MEB, les échantillons sont subit un traitement chimique

représentant le processus de l'etching. Dans notre cas l'etching est réalisé par une solution qui consiste de 1ml d'acide nitrique mélangé avec 50ml l'éthanol

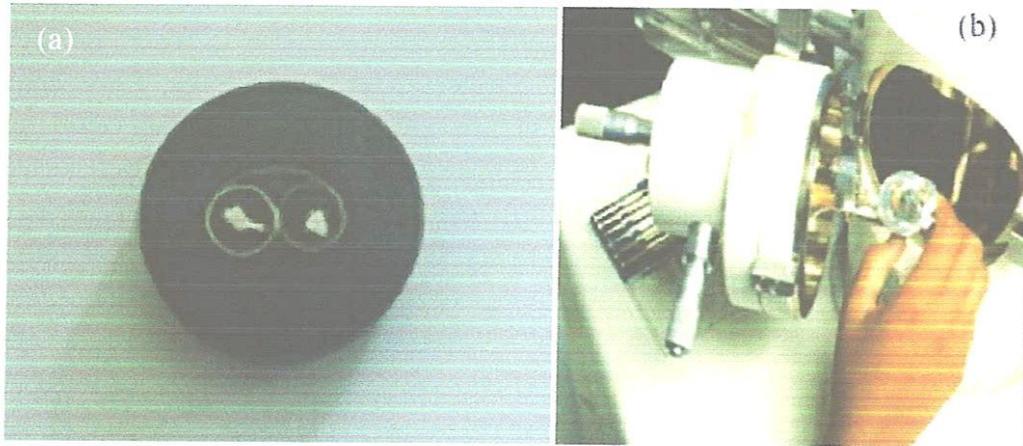


Figure 2.14: Représentation schématique (a) deux échantillons mère dans la résine, (b) chambre d'échantillon

2.3.4. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDS)

Cette technique développée par Casting est basée sur l'analyse de l'énergie des rayons émis lors de la désexcitation d'un atome d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. La figure 2.15 montre un exemple de spectre obtenu dans le cas de l'alliage mère B1.

L'analyse qualitative du spectre consiste à détecter la présence d'un élément chimique et l'analyse quantitative (détermination de la concentration d'un ou plusieurs éléments) nécessite de connaître la hauteur ou la surface de chaque pic du spectre. Pour autant cette technique ne permet pas d'obtenir des informations pour des éléments légers tels que le bore. Mais la complexité des spectres augmente surtout lorsque des raies d'une autre transition se superposent, par exemple la série de raies *L* de chrome et les raies *K* de l'oxygène.

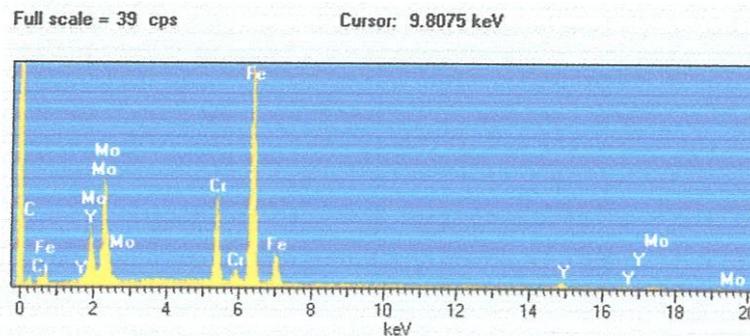


Figure 2.15 : Exemple de spectre EDS obtenue sur l'alliage B1

2.4. Technique de caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation

Plusieurs techniques existent pour mesurer les propriétés mécaniques d'un matériau. Les plus souvent utilisées sont les tests de flexion, de traction, de compression et maintenant d'indentation.

La nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux [89,99-101]. Cette technique a été découverte en 1970 est devenue la méthode primaire pour mesurer et examiner les propriétés mécaniques des volumes très petits. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces. La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. Le matériau de l'indenteur doit être le plus rigide possible et rester élastique lors de l'essai. Il y a Plusieurs géométries d'un indenteur qui sont devenues une norme bien établie due à leurs propriétés bien connues et large utilisation, comme Berkovich, Vickers, et Knoop ... etc. Pour rencontrer la haute précision exigée, des indenteurs doivent être utilisés d'après les définitions ISO 14577-2 [102].

Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement (figure 2.16).

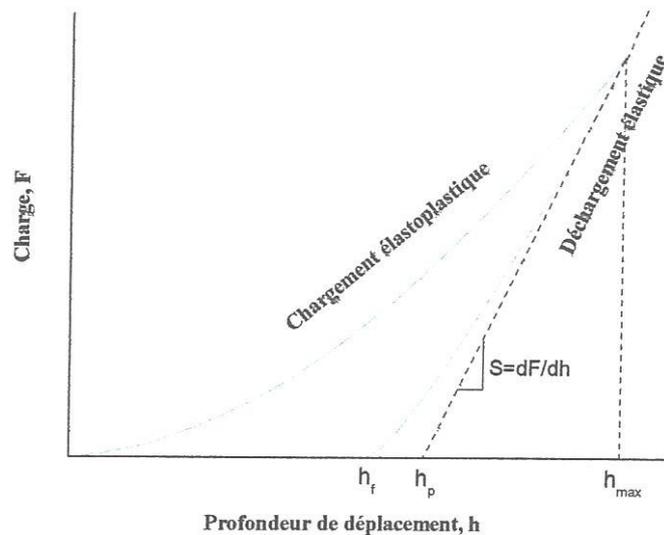


Figure 2.16 : Courbe force- déplacement sur un ruban de l'alliage B2

La courbe de charge présente une allure parabolique. Elle représente à la fois les contributions élastique et plastique et ne peut donc pas être exploitée directement pour, par exemple, le calcul de la dureté. Puisque le matériau subit une déformation plastique, la courbe de décharge est différente de celle de charge. La force s'annule pour une profondeur de pénétration non nulle, caractéristique de la présence d'une empreinte permanente due à la déformation plastique. De plus, Cette courbe ne comprend que la restitution élastique du matériau. Trois paramètres importants sont à retenir dans l'analyse, la force maximale atteinte F_{max} pour la profondeur maximale h_{max} et la profondeur finale résiduelle h_f [87,89].

Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique (E) et la dureté (H) (selon la norme NF EN ISO 14577). Le modèle utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celle développée par Oliver et Pharr [89,91]. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nanoindentation.

Les essais d'indentation instrumentée réalisés au cours de ce travail de thèse ont été effectués sur nanoindenteur de type Fischer scope HM2000 (figure 2.17) équipé d'une pointe Vickers en diamant ayant les caractéristiques suivantes : $E = 1141$ GPa et $\nu = 0,07$, avec E le module d'Young et ν le coefficient de poisson. Les pointes Vickers sont des pyramides à base carrée (figure 2.18). Cette pointe employée sur des échantillons qui ont été polis par du papier abrasif jusqu'à la granulométrie $1200\mu m$ puis par un feutre diamanté jusqu'à la granulométrie $3\mu m$. L'ensemble du bâti est posé sur une table anti-vibratoire qui permet

d'amortir efficacement les vibrations extérieures. En plus l'appareil est enfermé dans une enceinte afin de le protéger de toute perturbation extérieure (courants d'air, ondes sonores). Le dispositif est aussi muni d'une table motorisée qui permet de déplacer l'échantillon sous le microscope optique ce dernier permet d'imager la zone à indenter de manière à la choisir la plus homogène possible. Le mouvement en X-Y étant assuré par une table motorisée, il est possible de programmer des réseaux de plusieurs centaines d'indentations à différentes charges sur des aires de plusieurs mm^2 . Le dispositif est aussi relié à un ordinateur qui permet l'acquisition des paramètres d'indentation. Ainsi au cours de l'indentation d'un matériau, la charge appliquée F et la profondeur d'indentation h correspondante sont enregistrées en temps réel. Ces paramètres sont accessibles à la fin de l'indentation. En effet, les techniques d'indentation instrumentée visent à déterminer les propriétés mécaniques des matériaux (E et H) à partir de ces deux paramètres mesurables (F et h). L'équipement a un mode de contrôle de la force. Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,4mN et 2000mN.



Figure 2.17 : Dispositif de nanoindentation type Fischer scope HM 2000

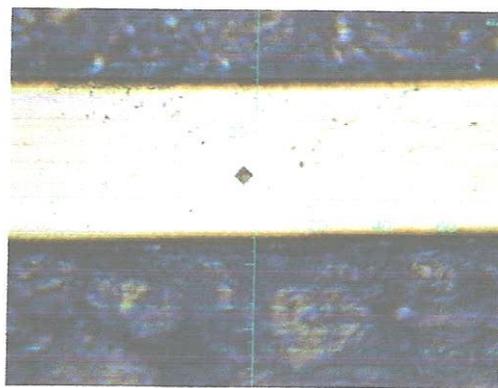


Figure 2.18 : Empreinte laissée par la pointe Vickers après un essai de nanoindentation sur le ruban B2

Nous utilisons un programme d'acquisition qui permet, d'une part le réglage des conditions opératoires, d'autre part, de visualiser en continu les courbes d'indentation et enfin d'assurer

le traitement des données ainsi que le calcul des grandeurs mécaniques recherchées (figure 2.19). Les paramètres fixés par l'opérateur sont :

- Les vitesses d'indentation (lors de la charge et lors de la décharge),
- La profondeur d'indentation maximale,
- Le nombre d'essais,
- La distance entre deux indentations.

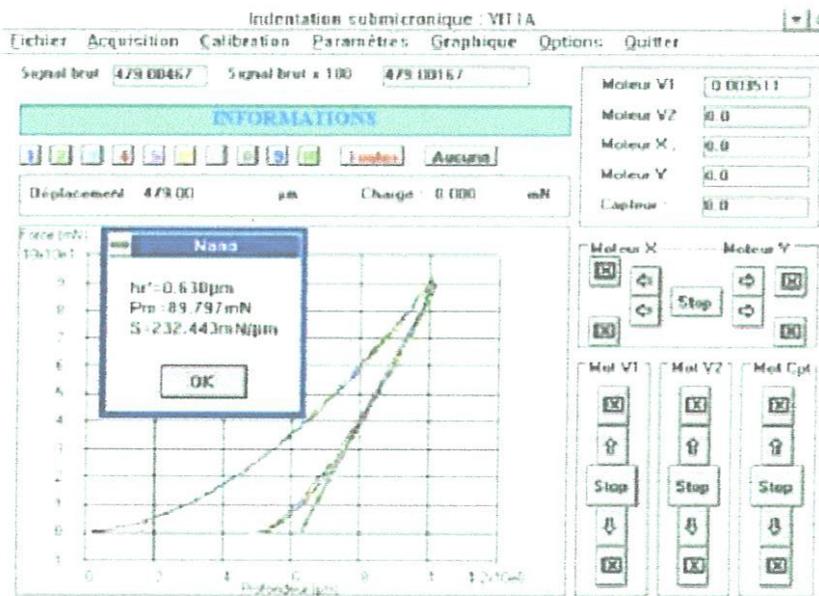


Figure 2.19 : Logiciel pour le pilotage du nanoindenteur

Des essais ont été réalisés pour la composition $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ afin de comparer les mesures pour un massif et un ruban. Une série de 8 essais est effectuée sur chaque échantillon afin de minimiser les artéfacts de mesure dus aux modes opératoires et leur reproductibilité s'avère excellente. En effet, la question de l'influence du substrat (support) pouvait se poser pour la fiabilité des résultats dans le cas de rubans.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre ont été introduites les techniques expérimentales utilisées tout au long de ce travail. Tout d'abord les techniques d'élaboration des verres massifs. Elles font appel à la fusion des éléments métalliques dans un four à arc sous atmosphère d'argon, puis à l'injection du pré alliage dans un moule en cuivre refroidi, en atmosphère d'air. Ces techniques

permettent de produire des échantillons avec deux géométries principales: plaque d'épaisseur 2mm et barre, ce dernier ayant de diamètre de 2 mm, et sur une roue en cuivre mise en rotation rapide pour obtenir des rubans. Puis ont été introduites les techniques de caractérisation. Tout d'abord la technique de diffraction, de rayons X, a été introduite, elle permette de caractériser l'état amorphe et cristallin des échantillons (alliage mère et les verres métalliques). Ensuite la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet de déterminer les températures de transition vitreuse (endothermique) et de cristallisation exothermique)... etc. La microstructure de ces verres a été caractérisée par le MEB couplé à l'analyse chimique (EDS), afin de confirmer les résultats obtenus par la DRX. Enfin ont été introduits les essais mécaniques nanoindentation. Ces essais permettent de mesurées le module d'Young et la dureté H.

CHAPITRE 3
SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES ALLIAGES MERES

CHAPITRE 3

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ALLIAGES MERE

3.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'état cristallin d'un alliage mère d'un verre métallique à base de fer $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$. Deux types d'alliages étudiés B1 qui a été préparé par l'utilisation des éléments purs et l'autre B2 qui a été préparé par l'utilisation des matériaux bruts. Les propriétés thermique et structurale des échantillons ont été mesurées par la combinaison de la calorimétrie différentielle à balayage à haute température (HTDSC), diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique de l'alliage a été vérifiée par la spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDX).

3.2. Caractérisation Microstructurale

3.2.1. Diffraction des rayons X

La figure 3.1 montre le diffractogramme RX de l'alliage mère B1. Le diffractogramme présente plusieurs pics de diffractions correspondant à les suivants phases cristallines, cristaux de solution solide α dont la composition chimique est $(Mo,Cr)+Fe$, carbure chrome et fer $(Cr,Fe)_{23}C_6$ et carbure molybdène et fer (Fe_3Mo_3C) , indiquant que cette échantillon n'est pas amorphe mais est totalement cristalline.

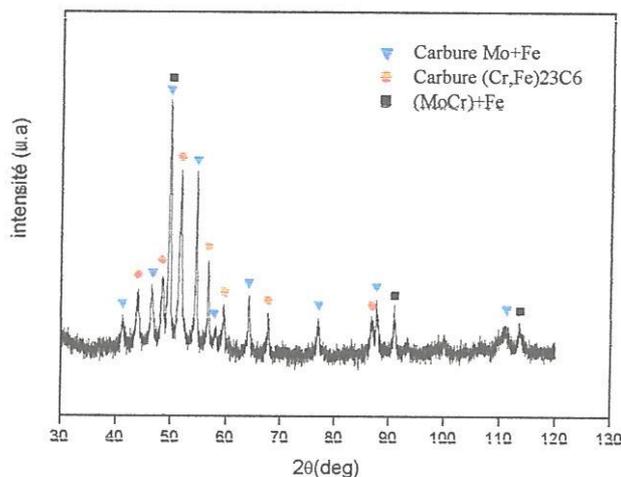


Figure 3.1 : Diffraction de rayons X de l'échantillon mère B1

La figure 3.2 montre le diffractogramme RX de l'alliage mère B2. La composition présente plusieurs pics de diffractions correspondant à des phases cristallines, donc cette composition est totalement cristallisée. On constate que les phases cristallines, sont les phases solide α (Fe,Mo,Cr), carbure $(Cr,Fe)_{23}C_6$, carbure (Mo,Cr) et l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

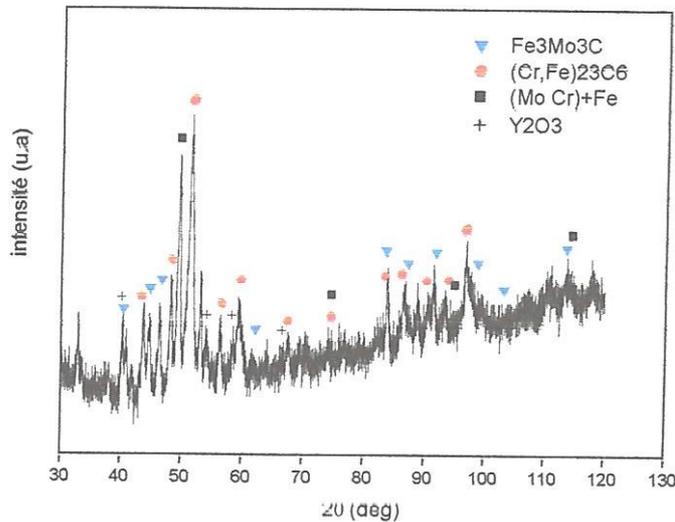


Figure 3.2 : Diffraction de rayons X de l'échantillon mère B2

D'après les résultats de la diffraction des rayons X on peut dire que les composés de départ sont complètement cristallisés.

3.2.2. Microscopie électronique à balayage et analyse-x dispersive en énergie

La microstructure de l'échantillon de l'alliage mère B1 a été observée par MEB (figure 3.3.a), on peut observer d'après cette image que l'échantillon est entièrement cristallisé. La détermination quantitative de la composition locale de chaque phase cristalline se fait à partir d'un spectre EDS. La figure 3.3.(b) montre le spectre EDX de la phase cristalline du point noir. On constate que cette phase est un oxyde d'yttrium Y_2O_3 , que n'est pas visible par DRX parce que la quantité est très petite.

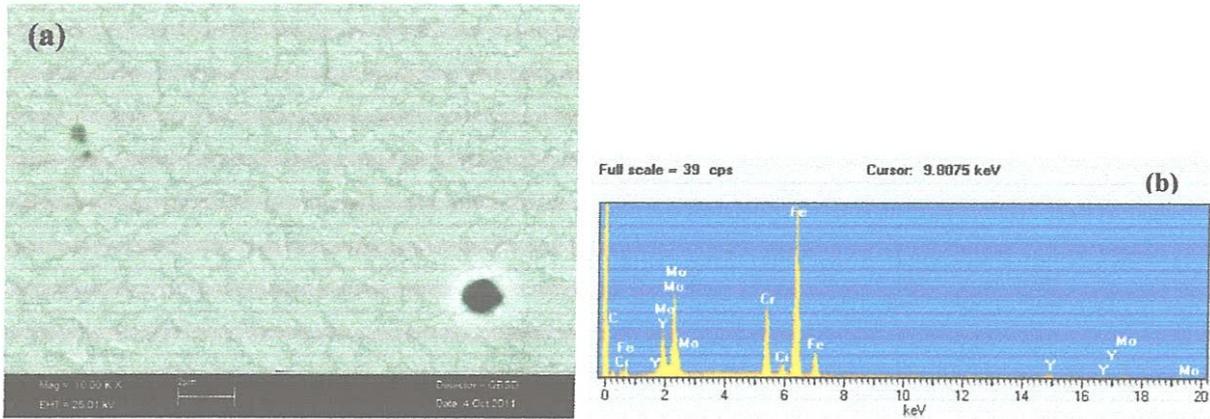


Figure 3. 3 : Image de MEB de B1 et spectre EDX de la phase noir

La deuxième constatation de l'analyse du spectre EDX (figure 3.4.b) qui correspond à la phase cristalline en gris foncé, montre la phase du carbure chrome et fer dont la composition chimique est la suivante $(Cr,Fe)_{23}C_6$.

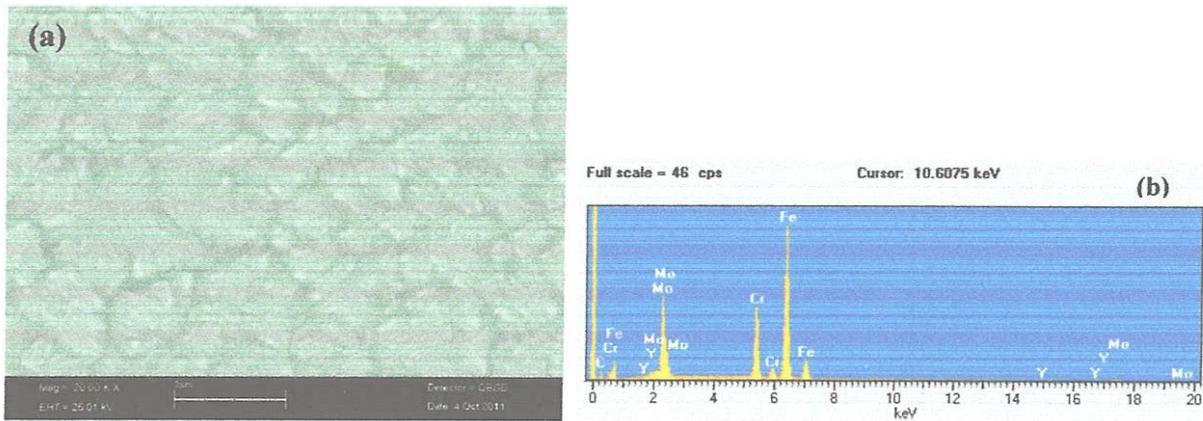


Figure 3. 4 : Image de MEB de B1 avec spectre EDX de la phase gris foncé

Nous présentons sur la figure 3.5.(a) l'image MEB de même échantillon avec leur analyse spectrale EDX (figure 3.5.b) de la phase cristalline en gris moyenne, l'interprétation de cette résultat indique que cette phase est la solution solide α (Fe, Mo, Cr).

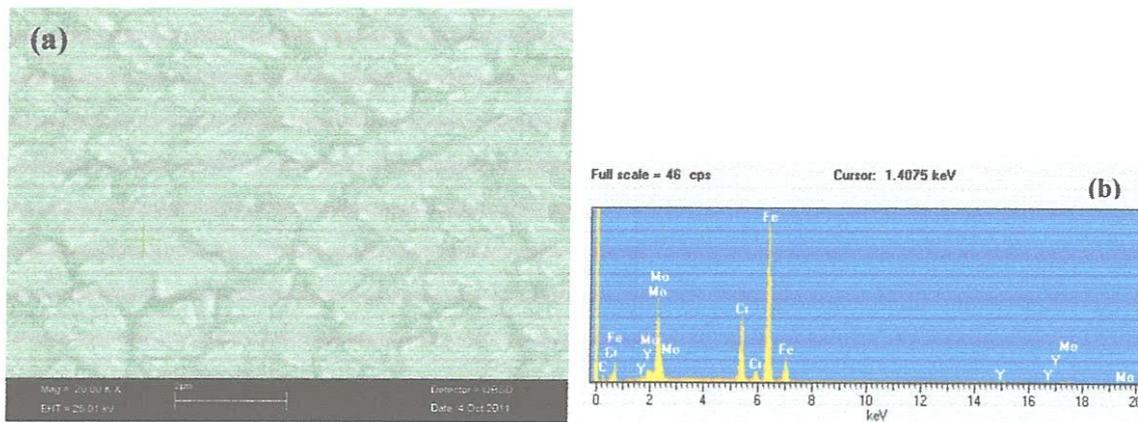


Figure 3. 5 : Image de MEB de B1 et spectre EDX de la phase gris moyenne

L'analyse du spectre de la phase cristalline en gris clair (figure 3.6.b) qui correspond à l'image de MEB (figure 3.6.a), montre que cette phase est un carbure molybdène et fer dont la composition chimique est $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$.

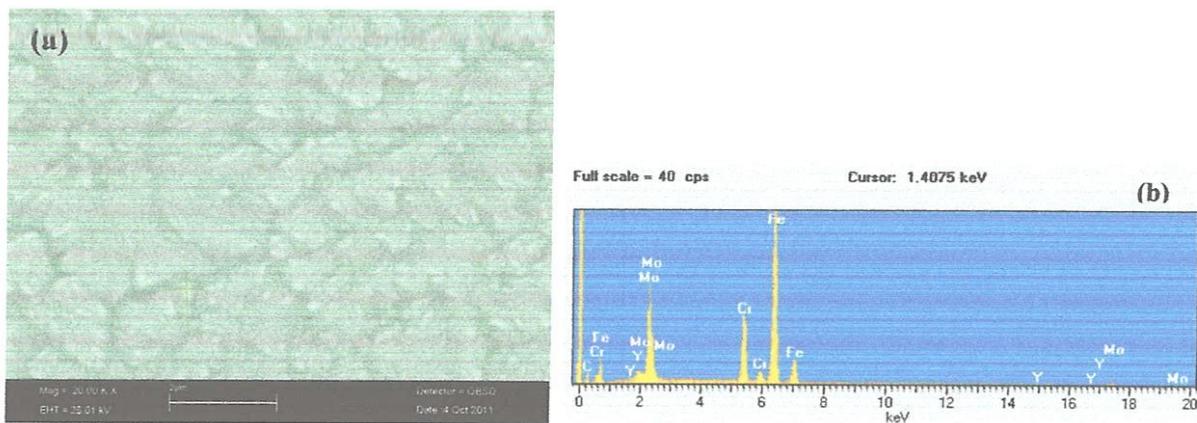


Figure 3. 6 : Image de MEB de B1 et spectre EDX de la phase gris clair

La microstructure de l'échantillon de l'alliage mère B2 a été observée par MEB (figure 3.7.a). La figure 3.7.(b) montre le spectre EDX de la phase cristalline du point noir. On constate que cette phase est un oxyde d'yttrium. Les observations de MEB concernant la détection de l'oxyde d'yttrium sont en bon accord avec les résultats de rayons X

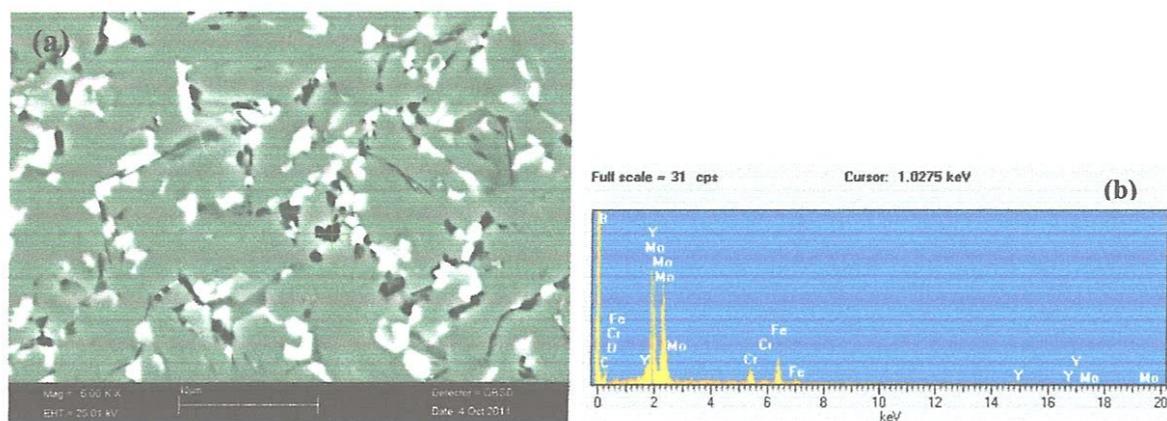


Figure 3. 7 : Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase noir

La deuxième constatation de l'analyse du spectre EDX de l'alliage B2 (figure 3.8.b) qui correspond à la phase cristalline en gris foncé (figure 3.8.a), montre la phase du carbure chrome et fer.

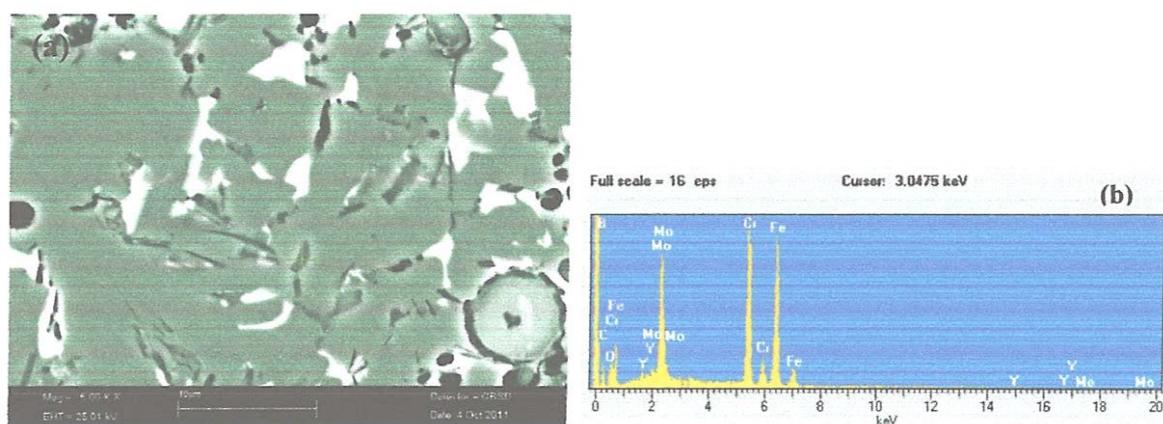


Figure 3.8 : Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase gris foncé

L'analyse du spectre de la phase cristalline blanche (figure 3.9.b) qui correspond l'image de MEB (figure 3.9.a), montre que cette phase est un solide α en composition chimique (Mo Cr)+Fe.

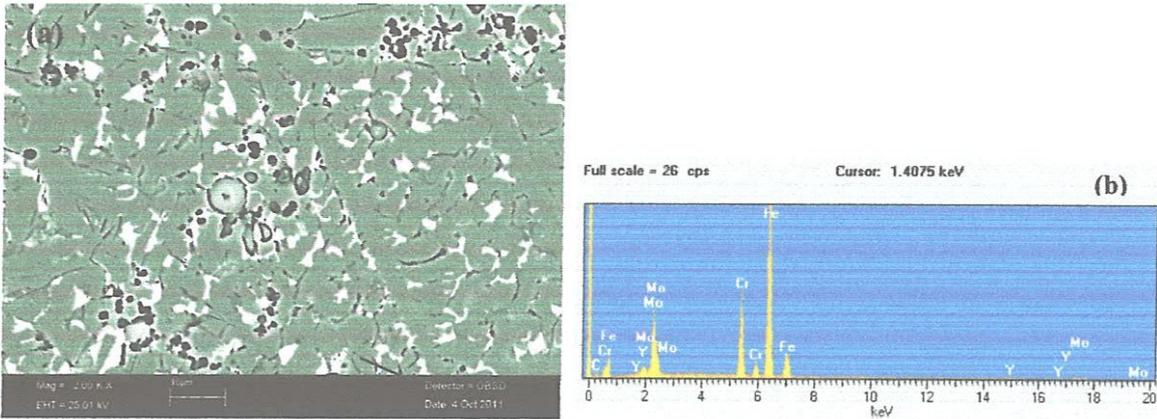


Figure 3.9 : Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase blanche

Nous présentons sur la figure 3.10.(a) l’image MEB d’un échantillon de l’alliage B2, avec leur analyse spectrale EDX (figure 3.10.b) de la phase cristalline en gris moyenne, l’interprétation de cette résultat indique que cette phase est un carbure molybdène et fer.

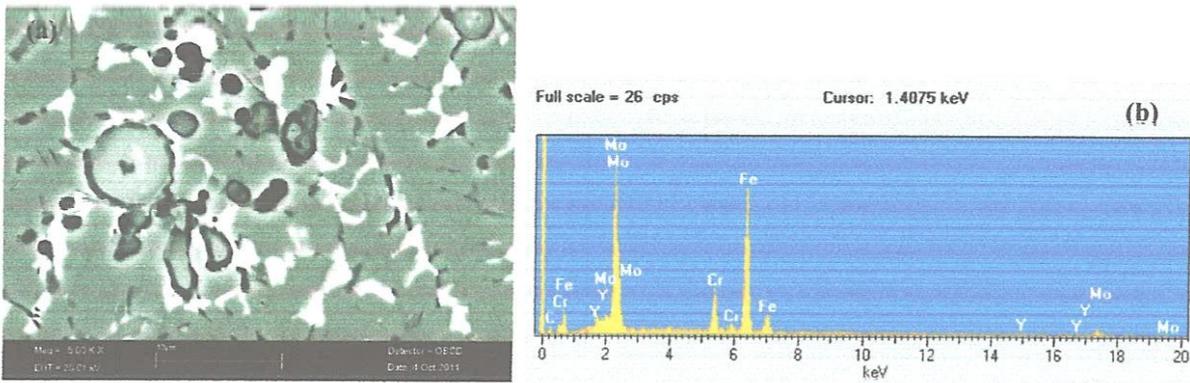


Figure 3. 10 : Image de MEB de B2 et spectre EDX de la phase gris moyenne

3.3. Caractérisation Physique par HTDSC

La calorimétrie différentielle à balayage à haute température HTDSC repose sur la comparaison des flux de chaleur en fonction de la température entre une référence inerte (ici un porte échantillon vide) et un échantillon à caractériser qui subit des transformations de phase exo- ou endothermiques. Dans le cas de l’alliage mère d’un verre métallique ces mesures permettent de déterminer les températures de fusion (endothermique) et de solidification (exothermique).

Le comportement de la fusion des deux alliages mère B1 et B2 est étudié par HTDSC (figures 3.11 et 3.12 respectivement). L’analyse de ce thermogramme montre que pour les deux alliages B1 et B2, les résultats présentent de non-eutectique de la fusion.

Pour l'alliage B1, la première température de fusion (T_m) et la température finale de fusion (T_f) sont 1093°C et 1214°C respectivement.

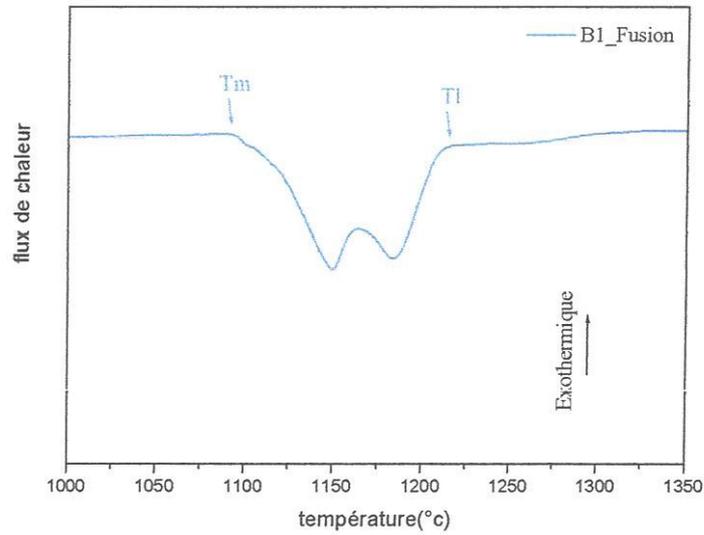


Figure 3.11 : HTDSC trace la fusion de l'alliage B1.

Pour l'alliage B2, la première température de fusion (T_m) et la température finale de fusion (T_f) sont 1120,4 °C et 1233°C respectivement.

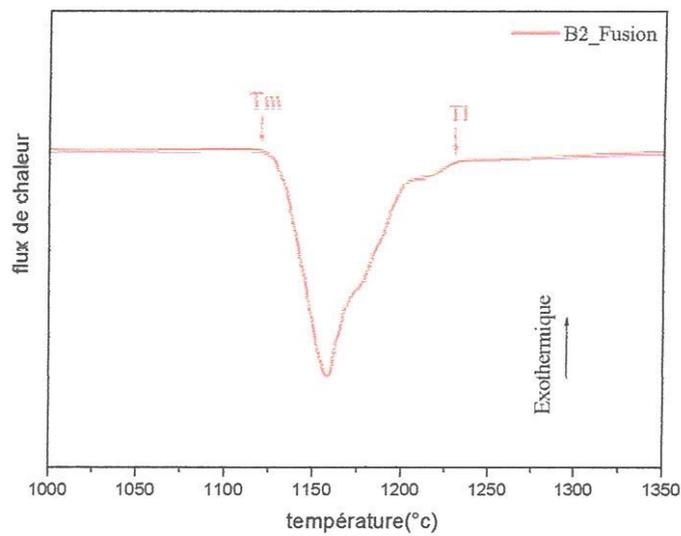


Figure 3.12 : HTDSC trace la fusion de l'alliage B2.

Nous présentons sur la figure 3.13, HTDSC qui trace la solidification de l'alliage mère B1. Durant le refroidissement, deux pics exothermiques de solidification sont observés dont les températures sont les suivantes : 1122,4°C et 1128,9°C.

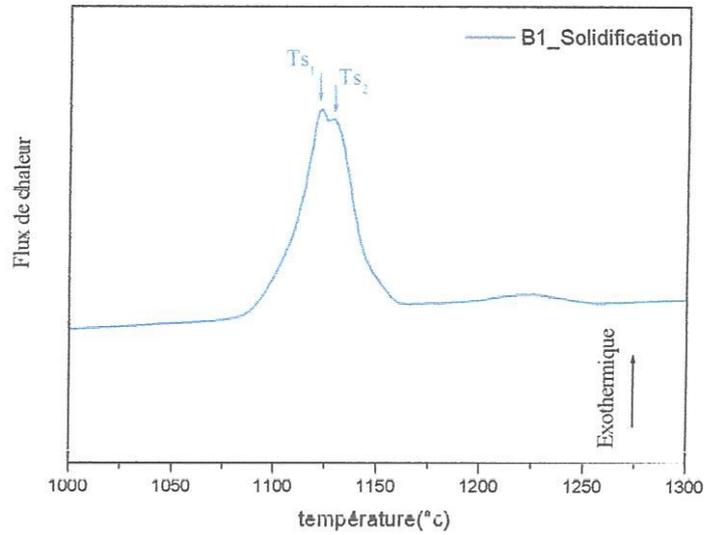


Figure 3.13 : HTDSC trace la solidification de l'alliage B1.

Nous présentons sur la figure 3.14, HTDSC qui trace la solidification de l'alliage mère B2. Pour l'alliage B2, on observe trois pics de solidification dont les températures sont les suivantes : 1127,6°C, 1138°C et 1171,2°C.

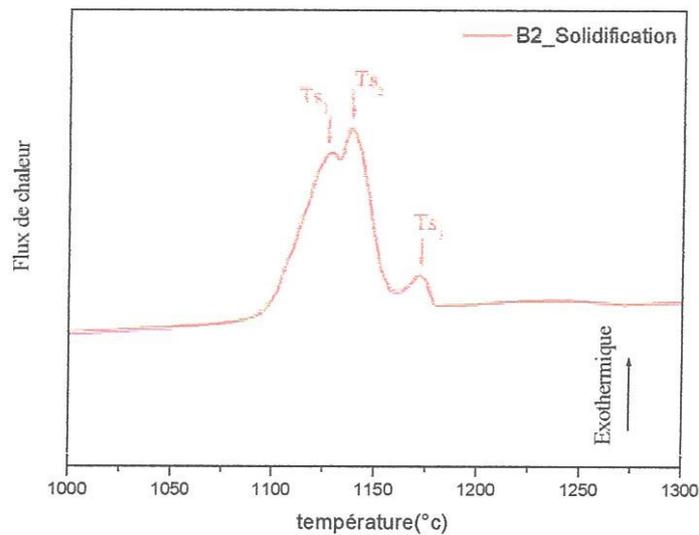


Figure 3.14 : HTDSC trace la solidification de l'alliage B2.

3.4. Conclusion

Notre étude s'est donc attachée à étudier les propriétés thermique et structurale de deux alliages mère du verre métallique à base de fer et à mieux appréhender les phases cristallines existant dans ces alliages et faire une comparaison entre celles-ci dont le but est la possibilité industrielle de fabriquer des verres métalliques à partir des éléments bruts.

La diffraction de rayons X montre que ces alliages ont généralement des structures cristallines. Nous avons vu d'après les résultats de DRX en combinaison avec du MEB et EDX qu'il y a quatre phases cristallines qui sont les mêmes pour les deux alliages B1 et B2 qui sont carbure (molybdène + fer), carbure (chrome + fer), solide α ((Mo Cr) +Fe) et oxyde d'yttrium, c'est pour cela, on peut dire qu'il y a une similarité entre les deux alliages mères.

Il faut noter d'après les résultats de HTDSC que les températures de la fusion et de solidification de l'alliage B2 sont plus élevées en comparaison avec celle-ci de l'alliage B1 cela est dû à l'homogénéité de l'alliage B1 car ces éléments sont purs.

CHAPITRE 4
SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES VERRES METALLIQUES

CHAPITRE 4

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES VERRES METALLIQUES

4.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'état amorphe des verres métalliques. On présentera les résultats obtenus au cours de notre stage dans laboratoire IFM département de chimie université du Turin (Italie). Des verres métalliques massifs sous la forme de plaque de 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de long (alliage B1), barre de 2 mm de diamètre et 20 mm de long (alliage B2) obtenus par injection dans un moule en cuivre refroidi (copper mold casting) et rubans par la trempe sur roue tournante (melt spinning) d'une épaisseur d'environ 30 μm ont été élaborés. L'aptitude à la vitrification (GFA) a été discutée selon les résultats des caractérisations structurales, microstructurales et des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui permettent d'évaluer les températures caractéristiques des verres.

4.2. Caractérisation microstructurale

4.2.1. Diffraction des rayons X

Dans de nombreux cas, l'amorphicité des verres métalliques est vérifiées par simple passage des échantillons en diffraction des rayons X. Cette méthode simple permet effectivement de vérifier si les échantillons qui seront étudiés ne sont pas en partie cristallisés. Les mesures de diffraction X sur le matériau (massif ou sous forme de ruban) renseignent sur son état structural et microstructural. L'absence de pics de Bragg et la présence d'anneaux de diffusion correspondent à l'état amorphe.

La figure 4.1 montre les diffractogrammes RX des rubans B1 et B2. Tous les spectres de rayons X ne présentent aucune trace des pics de Bragg (absence des phases cristallins) mais seulement un large halo, qui correspond à l'existence d'une structure entièrement amorphe. De plus un second anneau est plus difficile à détecter. On montre aussi que leurs spectres de diffraction comparés révèlent que la bosse amorphe est située pour les mêmes valeurs de 2θ .

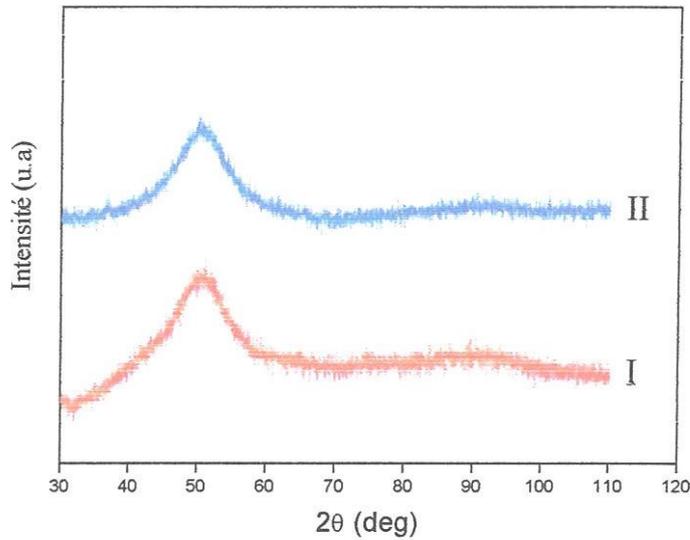


Figure 4.1 : Spectres de diffraction X (I) ruban B1, (II) ruban B2

La figure 4.2 présente les spectres de rayons X des échantillons massifs B1 et B2.

Dans le cas de l'échantillon massif B1, le spectre de diffraction de rayons X de la surface extérieure de la plaque (courbe I Figure 4.2) montre l'existence d'un halo typique de la structure amorphe avec la présence de quelques pics de diffraction qui correspondent aux phases $M_{23} (B, C)_6$ (Métal) et un oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Des observations semblables ont été déjà rapportées dans le même verre métallique massif à base de Fer [8]. Après élimination d'une couche d'environ $0,1 \text{ mm}$ de la surface externe, aucun pic cristallin de diffraction ne peut être détecté sur la surface polie de l'échantillon B1 (courbe II Fig.4.2), indiquant que les phases cristallines précédemment observées sont principalement situées sur la surface. La formation des phases cristallines sur la surface peut être vraisemblablement attribuée à la présence des contaminations de l'oxygène dans l'atmosphère de dispositif d'injection et à la présence des imperfections sur la surface de moule [103].

Le spectre de diffraction de rayons X de la section transversale de l'échantillon B1 (courbe III Figure 4.2) présente un large halo avec aucune trace des pics de Bragg (absence des phases cristallines) correspond à une structure entièrement amorphe. Néanmoins, ça ne peut pas être éliminé la présence de la petite fraction des phases cristallines, principalement sur la surface, qui ne pourrait pas être détectée par DRX.

Dans le cas de la section transversale de l'échantillon B2, le spectre de diffraction des rayons X (courbe IV Figure 4.2) ne présente aucun pic de diffraction mais seulement un large halo autour de $2\theta \approx 50^\circ$, caractéristique des phases amorphes.

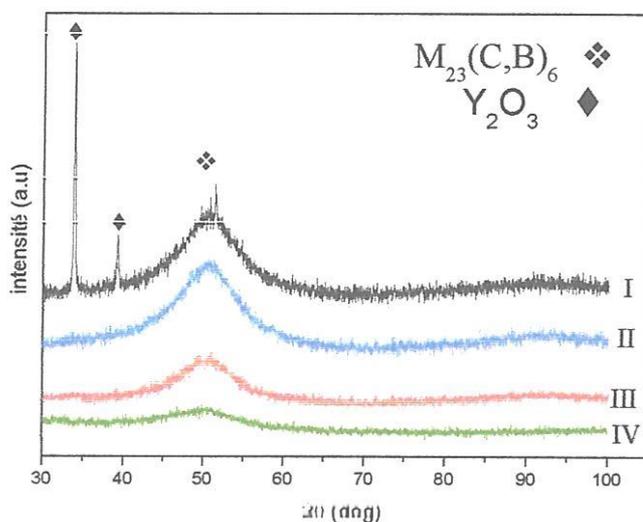


Figure 4.2 : Spectres de diffraction X (I) B1 massif surface extérieure, (II) B1 massif surface après polissage, (III) B1 massif section transversale et (IV) B2 massif section transversale.

Dans le cas des différents échantillons amorphes les diffractogrammes présentent une première bosse centrée sur la valeur angulaire $2\theta \approx 50^\circ$ (raie k_α du cobalt) ce qui correspond à une distance de 2.117 Å. Comme l'ont évoqué certains auteurs la diffraction des rayons X reste pour autant un moyen insuffisant pour détecter un faible taux de cristallisation [104].

4.2.2. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage

L'observation de la microstructure de tous les échantillons a été réalisée en microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre par dispersion en énergie des rayons X (EDS Energie Dispersive Spectroscopie) seulement pour les métaux parce que les éléments légers ne peuvent pas être détectés avec exactitude. Des analyses de compositions chimiques ont été effectuées sur les cristaux et la matrice amorphe adjacente, et sur l'échantillon global par EDX en MEB.

La figure 4.3. (a) montre une image de MEB de l'échantillon B1 massif et l'analyse EDX (figure 4.3.b) de la zone sombre, présente dans la structure. L'observation d'échantillon en microscopie électronique à balayage révèle la présence de quelques cristallites noyées dans une matrice amorphe. Elles sont cependant peu nombreuses et sont détectées par diffraction des rayons X, ils sont apparus principalement dans la surface de l'échantillon, due à

l'oxydation d'yttrium avec l'oxygène dans l'atmosphère d'air au cours d'injection. D'après, l'analyse l'EDS qui montre que la phase sombre riche en yttrium (95 at. %) entourée par une matrice amorphe.

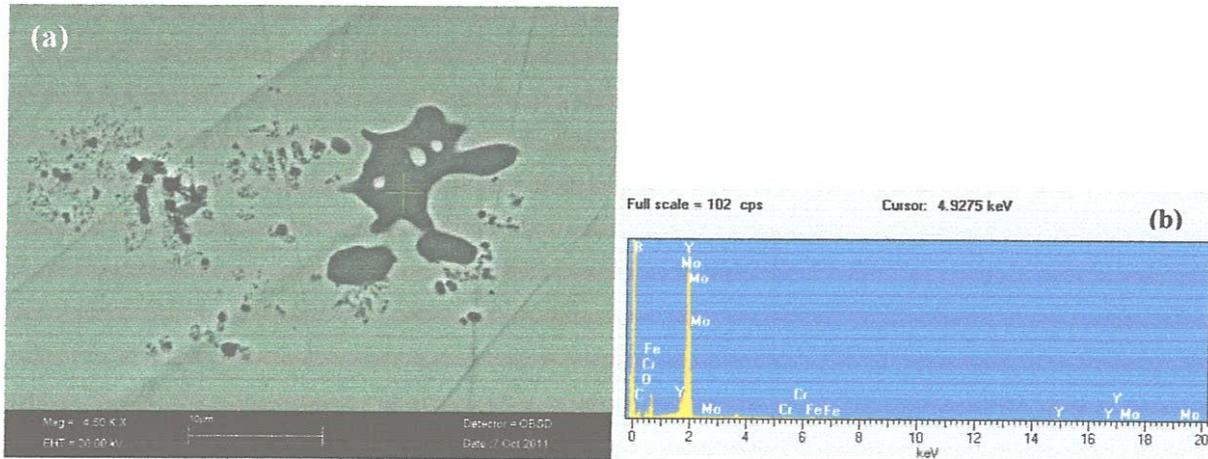


Figure 4.3 : Image de MEB de B1 massif avec analyse EDX de la zone indiquée sur figure

Les figures 4.4. (a) et 4.5. (a) montrent des images MEB de l'échantillon B1 massif et l'analyse EDX de deux zones, l'une noir l'autre sombre, présentes dans la structure. La microstructure de l'image MEB présente une matrice amorphe avec des précipités. EDX de la zone noir (figure 4.4.b) a donné une saturation d'yttrium, de la même façon les précipités indiqués par la zone sombre contiennent une concentration d'yttrium. Ces précipités sont des oxydes d'yttrium dispersés dans l'échantillon.

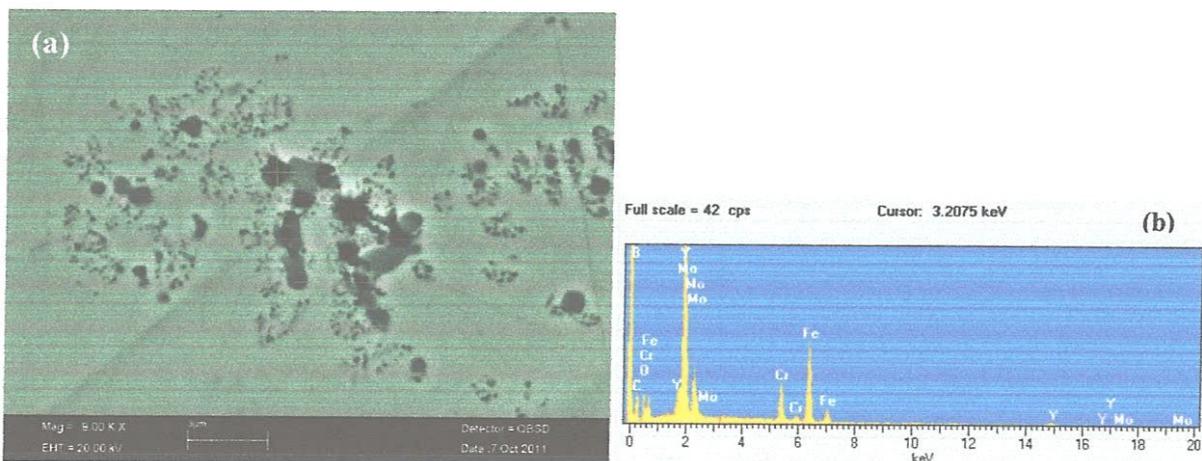


Figure 4.4 : Image de MEB de B1 massif (a), analyse EDX de la zone indiquée sur figure (b)

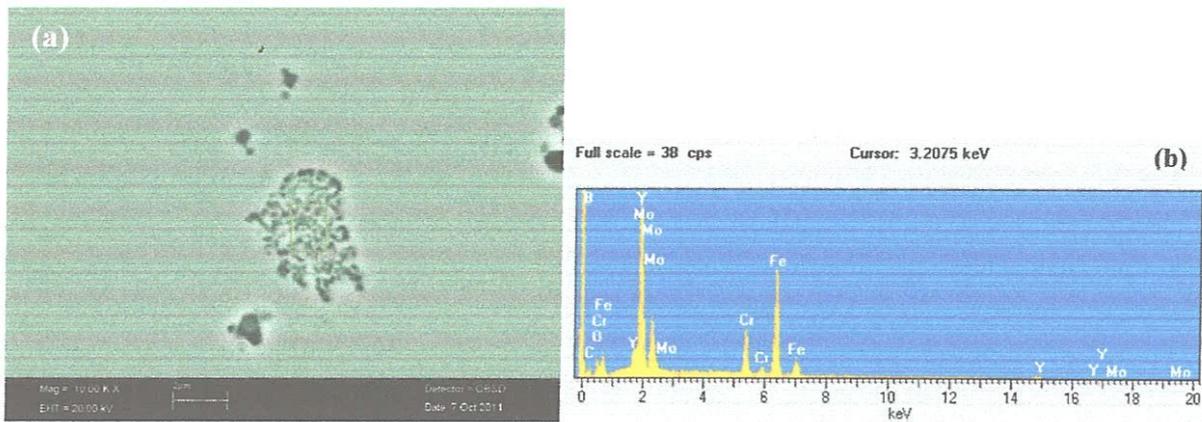


Figure 4.5 : Image de MEB de B1 massif (a), analyse EDX de la zone indiquée sur figure (b)

L'observation de l'échantillon B1 massif en microscopie électronique à balayage révèle la présence d'un seul cristal de carbure Mo et Cr (phase intermétallique) noyée dans la matrice amorphe (figure 4.6.a). Les résultats obtenus par EDX (figure 4.6.b) illustrent l'enrichissement en molybdène (21 at. %), et chrome (20 at. %).

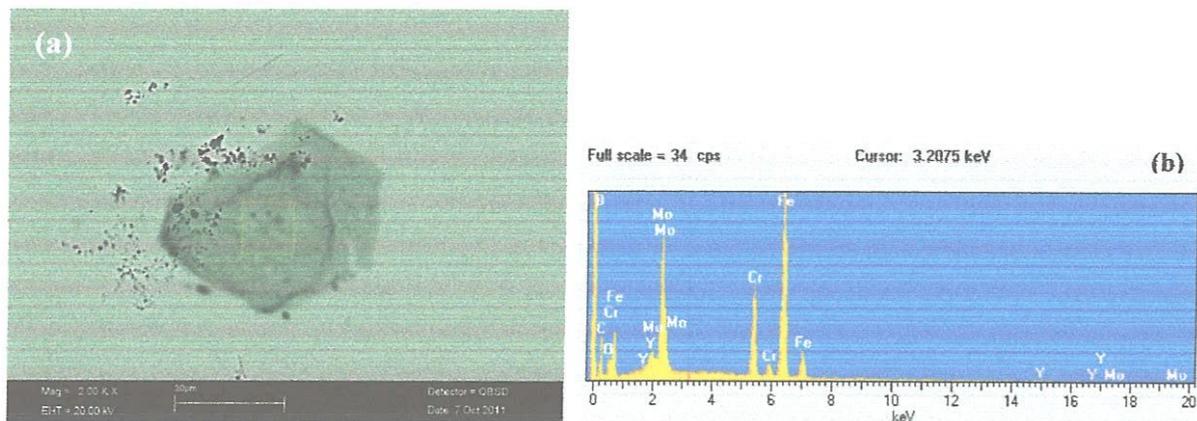


Figure 4.6 : Image de MEB de B1 massif (a) analyse EDX de la zone indiquée sur figure (b)

Les observations de MEB concernant la détection de l'oxyde d'yttrium sont en bon accord avec les résultats de rayons X et confirment qu'ils sont formés non seulement sur la surface mais également à l'intérieur du plaque. De plus, Y_2O_3 est certainement formé dû à la réactivité élevée de l'yttrium avec l'oxygène dans l'atmosphère d'air.

Il est connu que l'addition de petite quantité des éléments terres rares (REs) est un moyen puissant pour modifier les propriétés et d'améliorer l'aptitude à la vitrification des verres métalliques, il a été déjà employé dans les verres métalliques à base de fer [9].

Les effets de balayage de l'oxygène avec les terres rares est de retarder la croissance des carbures, stabilisant le liquide sous-refroidi et, par conséquent, favorisant l'amorphisation [2].

En dehors de ces zones particulières présentant des cristaux micrométriques, le matériau est pleinement amorphe. La figure 4.7. (a) montre la microstructure de l'échantillon B1 massif avec l'analyse chimique EDX ont été effectuée sur l'échantillon global (figure 4.7.b)

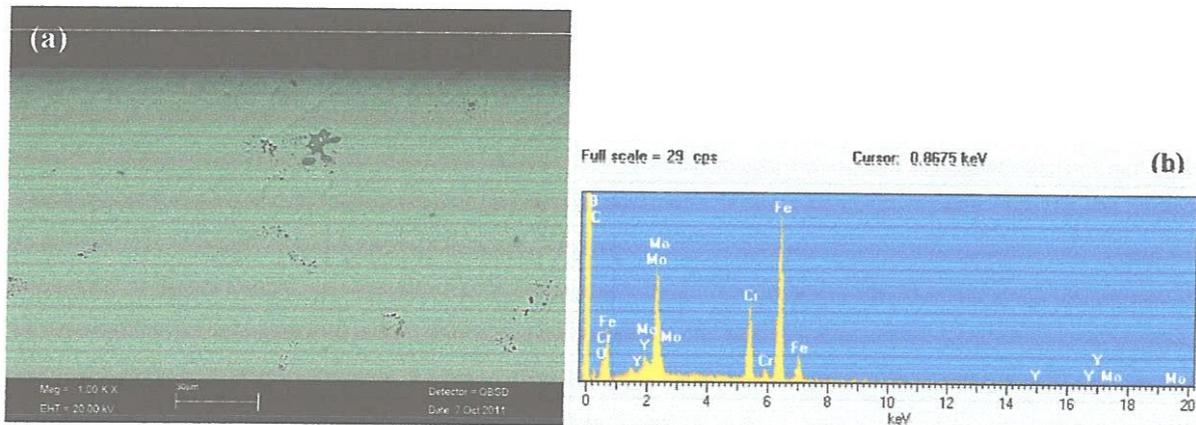


Figure 4.7 : Image de MEB de B1 massif (a), spectre EDX globale (b)

La microstructure de l'image MEB de la section transversale prise de la partie supérieure moyenne de l'échantillon B2 est montrée dans la Figure 4.8.a. Il est possible de distinguer quelques précipités classés micrométrique qui sont homogène et distribués à travers la section. L'analyse chimique EDS (figure 4.8.b) indique que les précipités présentent la fraction très haute de l'Y et d'O, alors que la matrice amorphe environnante a moins de contenu de l'Y que prévu.

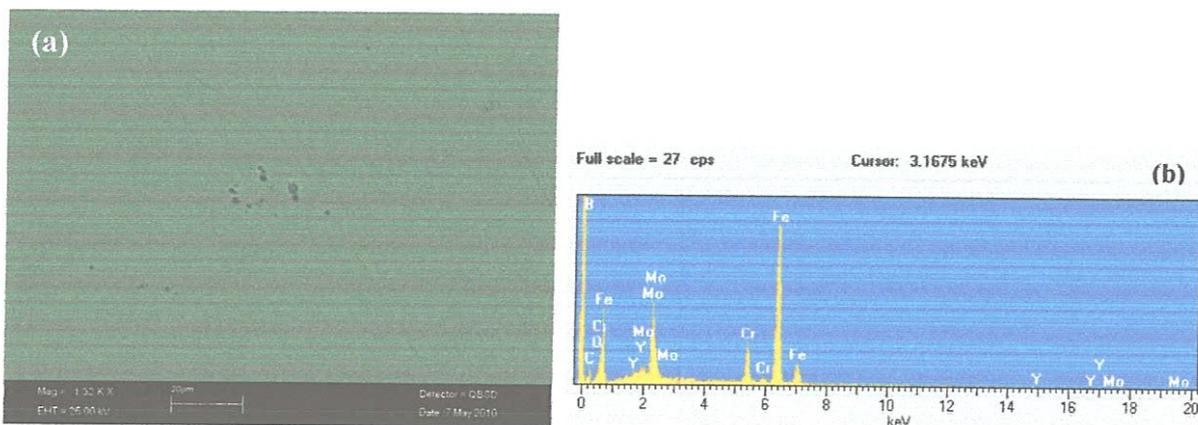


Figure 4.8 : Image de MEB de B2 massif (a), spectre EDX globale (b)

Dans le cas du ruban B1, la microstructure de l'image MEB (Figure 4.9.a) présente une matrice amorphe avec des précipités. EDX de la zone indiquée sur la figure MEB (figure

4.9.b) a donné une saturation de l'Y (27 at. %), ils sont due à l'oxydation de terre rare produite au cours de moulage.

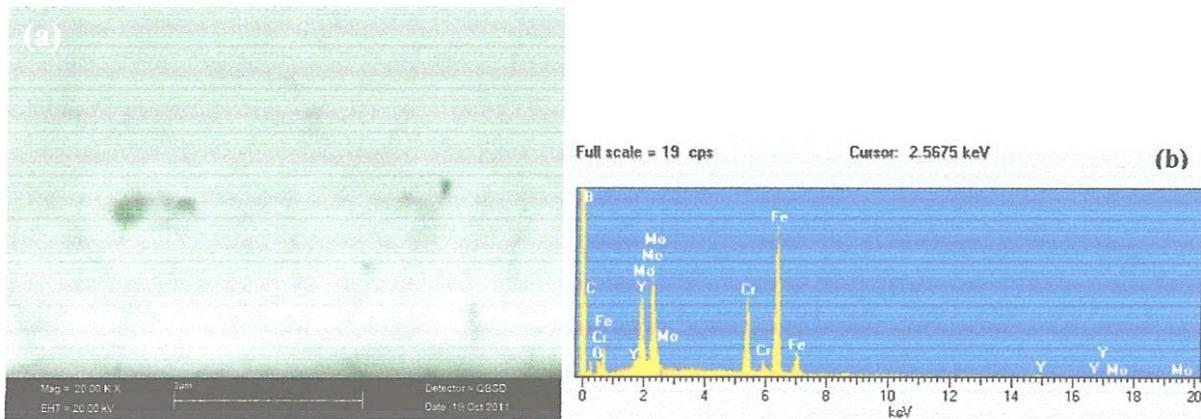


Figure 4.9 : Image de MEB de B1 ruban(a), spectre EDX de la zone indiquée sur figure (b)

L'observation au microscope à balayage du ruban B2 montre son caractère principalement amorphe (Figure 4.10.a) avec cependant quelques cristaux inclus dans la matrice de composition Y_2O_3 . Ces phases sont les mêmes phénomènes trouvées pour B1 massif, B2 massif et B1 ruban. Ce résultat est bien éclairé par l'analyse chimique EDX (Figure 4.10.b).

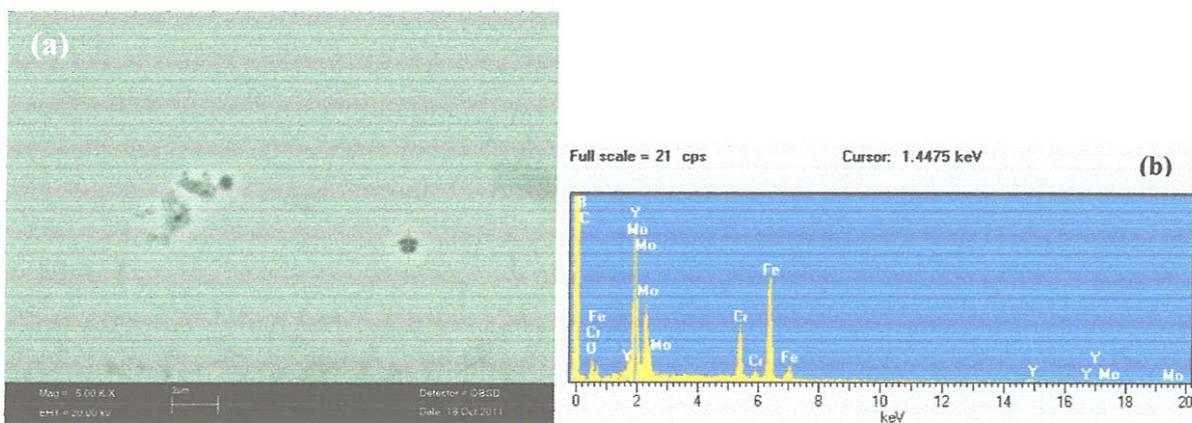


Figure 4.10 : Image de MEB de B2 ruban (a), spectre EDX de la zone indiquée sur figure (b)

Il est bien connu que les terres rares jouent un rôle primordial dans l'amélioration de l'aptitude à la vitrification (GFA) des alliages amorphes à base de fer qui a été publiée par les chercheurs [9]. Cette amélioration a plusieurs raisons : l'yttrium ajuste la composition tous près de l'eutectique [2], Y déstabilise la phase métastable $Fe_{23}C_6$ cette dernière est toujours la

cause principale pour la dévitrification du verre métallique massif à base de fer [6]. L'yttrium peut jouer le rôle d'extracteur d'oxygène pour former l'oxyde d'yttrium [2].

4.3. Caractérisation physique par DSC et HTDSC

Enfin, l'état amorphe est également confirmé par analyse thermique (DSC). Cette dernière technique permet en plus d'avoir une estimation de l'aptitude à la vitrification pour ces échantillons à partir des paramètres $\Delta T_x = T_x - T_g$, caractéristique de la stabilité du verre vis-à-vis du chauffage, et $\gamma = T_x / (T_g + T_1)$, facteur représentatif de l'aptitude à la vitrification pour de nombreux verres métalliques [56]. Récent Q. Shen et autres ont proposé un paramètre δ qui est défini par $\delta = T_x / (T_l - T_g)$. Ils prétendent que ce paramètre δ est un bon indicateur de GFA par rapport aux T_{rg} et γ .

Les courbes de comportement de cristallisation et de fusion de tous les échantillons amorphes de l'alliage B1 et B2 ont été étudié par la haute température de calorimétrie différentielle à balayage (HT-DSC) avec un taux de chauffage de 10 K/min et les résultats sont indiqués dans la figure 4.11.

Les températures caractéristiques T_g , T_x , T_m et T_l des verres métalliques étudiés ainsi que l'étendue du liquide surfondu ΔT_x , T_{rg} , γ et δ calculées sont regroupées dans le tableau 4.1.

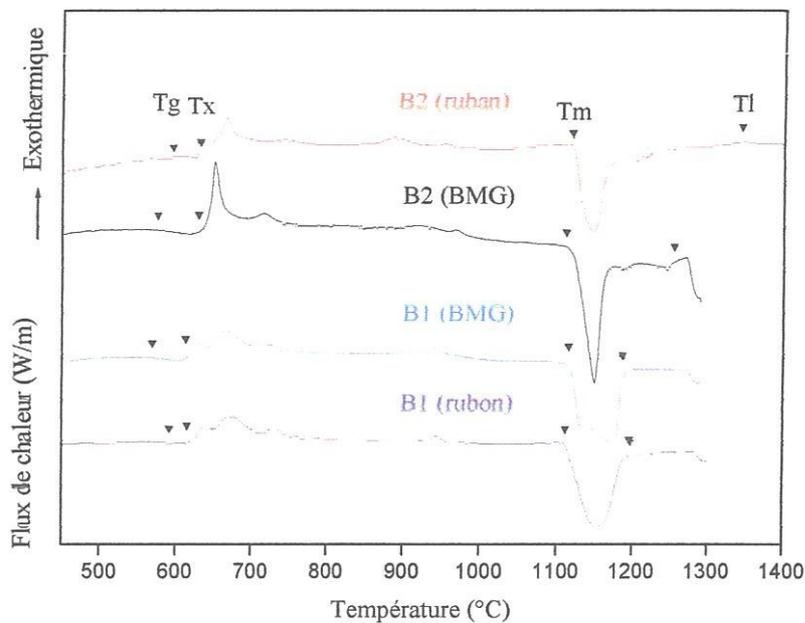


Figure 4.11 : Courbes HT-DSC pour les quatre verres métalliques de l'alliage B1 et B2

La transition vitreuse correspond au passage du verre au liquide surfondu. D'un point de vue structural, des réarrangements atomiques locaux sont responsables de ce phénomène. Les quatre verres métalliques présentent un phénomène bien visible de transition vitreuse.

Inoue [110] montre que l'écart entre T_x et T_g augmente principalement si T_g diminue. Or, T_g augmente si la température de fusion des éléments intermétalliques est élevée, ce qui est le cas des éléments réfractaires.

Après le passage de la transition vitreuse, le phénomène de cristallisation, mis en évidence par un premier pic exothermique, marque la fin du domaine du liquide surfondu.

L'analyse de HT-DSC du B1 massif informe la première phase de la cristallisation inclut la température de début de cristallisation à la valeur de $T_x = 888$ K et la température de pic de cristallisation à $T_{p1} = 903$ K. La deuxième étape de cristallisation du B1 massif étudié est déterminée par la température de pic de cristallisation, avec une valeur de $T_{p2} = 938$ K. Un dernier pic très petit de cristallisation est visible à plus haute température (1214 K) et selon la littérature correspond à une transformation d'une phase métastable vers une phase plus stable [111].

Une conséquence des règles empiriques d'Inoue utilisées pour trouver les compositions capables de former un verre métallique est l'existence d'un eutectique profond [54]. Le thermogramme de l'échantillon B1 massif indique de non-eutectique de mélange, tandis que B1 ruban, B2 massif et B2 ruban fondu dans une crête endothermique simple qui indique un eutectique de mélange.

Dans le cas de l'alliage B2, la température de fusion apparaît dans les événements à hautes températures qui pourraient être dus au fondu des impuretés actuelles dans les matières brutes de qualité commerciale. La température de liquidus apparente de l'alliage B2 est hautement significative que celle observée pour l'alliage B1 menant à une diminution du paramètre γ utilisé pour évaluer la capacité de l'aptitude à la vitrification.

L'épaisseur maximale amorphe réalisable (épaisseur critique de moule) est au moins de 2 mm dans le cas de l'alliage B2 massif. Cependant, on s'attend à ce que l'utilisation des matières brutes conduit à le réduire en ce qui concerne l'utilisation des éléments purs. La réduction sur le GFA peut être déduite par la différence du paramètre γ entre B1 et B2 qui a été suggéré pour être corrélé avec l'épaisseur critique [56].

Les valeurs de ΔT_x pour les verres métalliques massifs B1 et B2 sont situées dans l'intervalle des valeurs typiques de ΔT_x (40–50 K) [23].

	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	ΔT_x (K)	T_{rg} (K)	γ	δ
B1 massif	846	888	1389	1460	42	0.58	0.349	1.446
B2 massif	863	908	1395	1528	45	0.56	0.344	1.365
B1 ruban	852	887	1373	1470	35	0.58	0.336	1.435
B2 ruban	868	905	1387	1617	37	0.537	0.325	1.208

Tableau 4.1 : Températures caractéristiques des verres métalliques étudiés

Afin de confirmer la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x et l'étendue des zones de liquide surfondu des différents échantillons. Des mesures répétées de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées à vitesse de chauffe constante 10 K/mn.

La figure 4.12 montre le thermogramme obtenu par analyse DSC de l'échantillon B1 massif, ce dernier indique l'existence d'une transition vitreuse endothermique à 852 K, où deux pics intenses de cristallisation sont visibles à T_{p1} égale 910 K et T_{p2} égale 944 K.

Ainsi que la figure 4.13 présente le thermogramme obtenu par analyse DSC de l'échantillon B1 ruban. Dans le cas des échantillons B1 massif et B1 ruban, les traces de DSC de la cristallisation apparaissent très semblables. La cristallisation constitue vraisemblablement un mélange métastable, comme démontré par la petite crête exothermique à environ 1213 K [6]. Les traces de DSC de l'alliage B1 sont très similaires à celles obtenues par HT-DSC.

Les températures caractéristiques mesurées pour l'alliage B1 sont également en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour une même vitesse de montée en température, que se soit dans le cas d'autres compositions de verres métalliques base de fer [60] ou dans le cas du même verre [112].

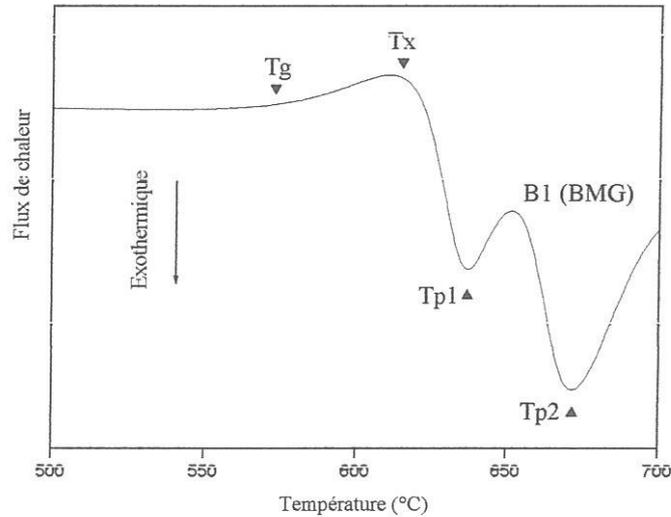


Figure 4.12 : Courbe DSC sur l'échantillon B1 massif

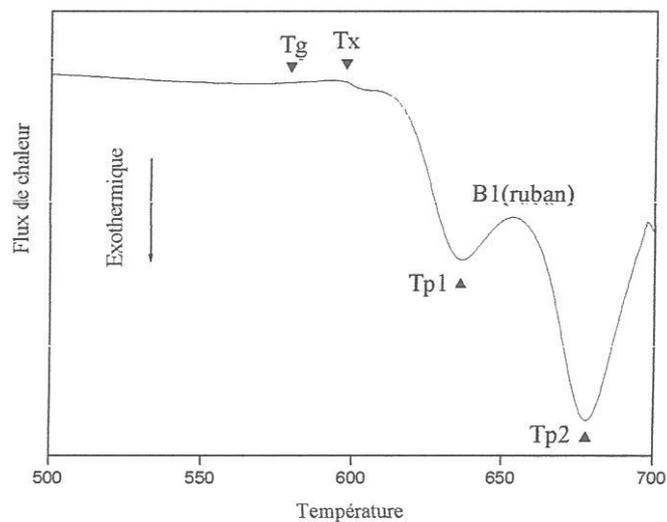


Figure 4.13 : Courbe DSC du ruban B1

Des comportements très similaires à nos résultats de la figure 4.11 concernant l'alliage B2 ont été également obtenus par des mesures de DSC comme le montre les figure 4.14 et 4.15.

L'alliage B2 massif possède un large ΔT_x (de l'ordre 45 K) témoignant d'une bonne stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation. Le seul pic de cristallisation visible dans cette gamme de température est simple, pointue et se situe à 929 K.

Le premier pic de cristallisation de l'échantillon B2 ruban est assez large et semble composé de deux pics qu'il n'est pas possible de séparer, sa valeur T_{p1} égale 942 K.

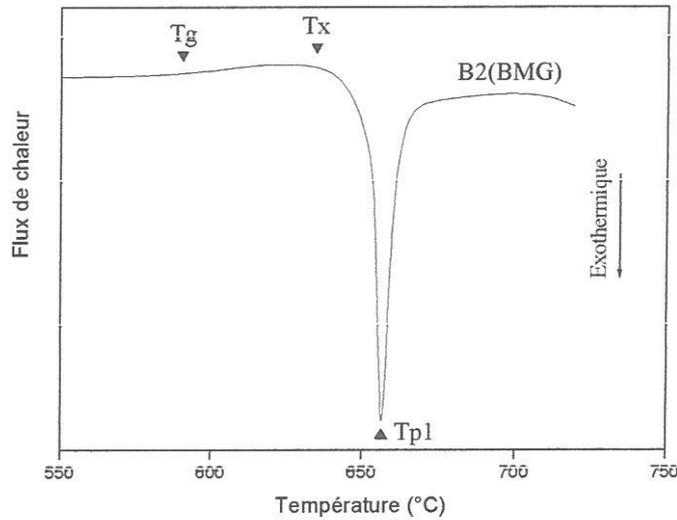


Figure 4.14 : Courbe DSC du B2 massif

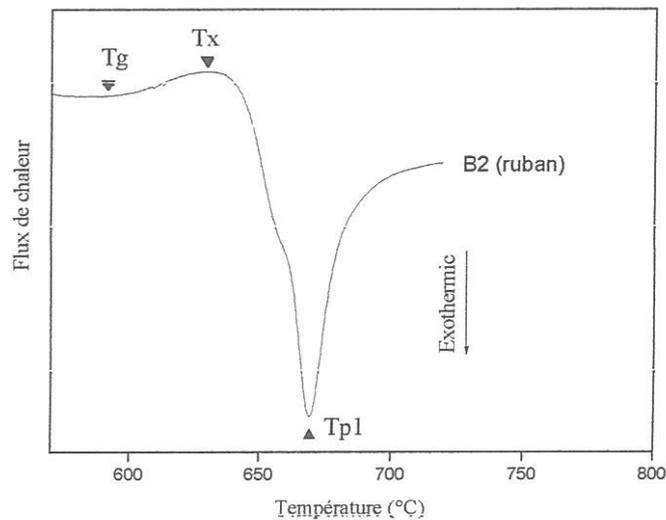


Figure 4.15 : Courbe DSC du ruban B2

Par rapport aux résultats trouvés pour des compositions identiques, les échantillons étudiés ont une bonne stabilité thermique. Par exemple, dans la composition $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ (éléments purs) [112], l'étendue de la zone de liquide surfondu ΔT_x est trouvée d'environ 23 K, la température de transition vitreuse est égale à 881 et la température de cristallisation étant de 904 K.

Cependant, les alliages maintiennent leur structure amorphe s'ils sont rapidement refroidis et la capacité de formation d'un verre, c.-à-d. la valeur de la température de transition vitreuse réduite T_{rg} et la zone de liquide surfondu ΔT_x , sont plutôt élevées. Ceci est provoqué par le

grand nombre de composants et la différence dans leur rayon atomique, aussi bien que l'enthalpie de mélange proche de zéro des éléments métalliques et la grande valeur négative d'enthalpie de mélange entre les métaux et les métalloïdes [113, 114] (voir tableau 4.2).

	Fe	Cr	Mo	C	B	Y
Fe		-1	-2	0	-26	-1
Cr	-1		0	0	-31	11
Mo	-2	0		0	-34	24
C	0	0	0		0	-117
B	-26	-31	-34	0		-50
Y	-1	11	24	-117	-50	

Tableau 4.2 : Enthalpie de mélange ΔH (KJ/mol) entre les différents métaux et métalloïdes

S.J. Pang et autres ont constaté que les alliages Fe-Cr-Mo-C- B ont une bonne résistance à la corrosion dans les solutions agressives de HCL [115]. Le système Fe-(Cr,Mo)-(C,B) comme un système d'alliage de base n'est pas parfait dans la satisfaction des trois règles empiriques. Le rapport atomique de taille est de 1,00 à 1,10 pour (Cr, Mo) /Fe et 1,39 à 1,45 pour Fe /(C, B). L'addition de l'élément Y est effective pour l'augmentation du degré de la satisfaction des trois règles. C'est-à-dire, l'addition de l'élément de Y cause le changement plus séquentiel de la taille atomique dans l'ordre $Y > Mo > Cr > Fe > B > C$ aussi bien que la génération de nouvelles paires atomiques avec le divers mélanges négatifs (voir tableau 4.2).

La phase partielle de cristallisation $Fe_{23}B_6$ est identifiée dans l'alliage $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$. Cette phase métastable qui se forme lors de la dévitrification du Fe-Cr-Mo-C-B devient moins stable une fois alliée avec Y [6]. Par suite, il a été observé lorsque on l'allie avec Y, la croissance de la phase $Fe_{23}C_6$ pendant la dévitrification est rigoureusement empêchée [6].

L'effet extrinsèque de Y sur la formation en verre devrait être également considéré, comme a été récemment suggéré, parce que l'élément Y peut jouer le rôle de l'extracteur d'oxygène en quelques alliages amorphe à base de fer, qui mène à la suppression de la nucléation hétérogène et, en conséquence, une amélioration de l'aptitude à la vitrification [5]. En conclusion l'addition de l'élément de Y est indispensable pour améliorer GFA en système Fe-(Cr, Mo)-(C, B). Finalement les alliages actuels satisfont les trois règles empiriques. Les verres métalliques Fe-Cr-Mo-B-Y-C sont des alliages fortement anticorrosifs. La résistance à la corrosion élevée de ces alliages est due à la formation des films d'oxyde tenaces sur leurs surfaces [116,117]. Le Cr et le Mo en outre aident également la formation en verre. Ils

montrent également une influence positive au sujet de la résistance à la corrosion des échantillons amorphes [118, 119].

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les résultats expérimentaux concernant des mesures structurales, thermique et des discussions ont été présentées.

Malgré la présence de cristallites dans les verres notamment des oxydes d'yttrium (Y_2O_3), les échantillons élaborés présentent toutes les caractéristiques de matériaux vitreux, aussi bien par diffraction et calorimétrie. De plus, la matrice obtenue est homogène et de composition proche de celle désirée.

Tout d'abord, les analyses DRX des différents échantillons ont montré que les verres élaborés possèdent un large halo centré sur la valeur angulaire $2\theta \approx 50^\circ$.

Ensuite, les analyses DSC ont montré que les verres produits possèdent un intervalle de transition vitreuse assez large et une bonne stabilité thermique. Tous les alliages étudiés ayant un mélange eutectique sauf l'alliage B1 massif.

L'indice de GFA utilisé, γ reste sur toute la gamme présentée, en bon accord avec le diamètre critique mesuré de B2 et de l'épaisseur de la plaque B1. Il est aussi intéressant de noter que toutes ces compositions présentent, sur leurs thermogrammes de DSC une cristallisation essentiellement triade pic. Ces alliages présentent aussi un T_{rg} moins élevés. En conséquence, les verres métalliques à base de fer peuvent être formés même sans augmentation de T_{rg} .

Quatre différents verres métalliques sont obtenus avec succès :

- Une plaque de 2 mm et de 20 mm de long avec des éléments purs (alliage B1);
- Un ruban avec des éléments purs (alliage B1);
- Acier commercial AISIS 430 plus alliage commercial FeB sont employés pour la préparation d'un verre métallique sous forme d'une barre de diamètre de 2 mm et un ruban (alliage B2) ;
- Les deux verres métalliques sous forme massif sont préparés en atmosphère d'air.

La formation amorphe de l'état liquide a été favorisée par l'addition de petite quantité de Y, est confirmé par des études précédentes. L'alliage avec les terres rares est exploité pour l'obtention des verres métalliques massifs, en suggérant que la formation des phases

crystallines puisse être évitée quand l'oxygène est enlevé de l'alliage liquide en formant les oxydes inoffensifs.

CHAPITRE 5

CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES PAR NANOINDENTATION

CHAPITRE 5

CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANQUES PAR NANOINDENTATION

5.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement mécanique des verres métalliques à base de fer élaborés précédemment. Cette caractérisation est essentiellement réalisée par des essais d'indentation instrumentée (nanoindentation). Nous mettrons d'abord en place les lois de comportement spécifiques à partir des travaux d'Oliver et Pharr, ensuite les résultats de nos mesures sur les quatre types de verres métalliques étudiés.

5.2. Principe de l'indentation instrumenté

Les propriétés mécaniques locales de nos échantillons amorphes ont été testées en utilisant la technique de nanoindentation. Un essai d'indentation instrumenté consiste à mesurer l'enfoncement h d'un indenteur sous l'application d'une force F . Ces essais nous permettent de déterminer diverses propriétés mécaniques sans avoir besoin d'un grand volume de matière. Ils sont très pratiques pour le cas de rubans ou de massifs dont les dimensions ne permettent pas l'usinage des éprouvettes pour des essais mécaniques macroscopiques. Son inconvénient réside dans le fait qu'on sollicite seulement un volume réduit du métal qui peut ne pas être représentatif du comportement global du matériau surtout si ce dernier présente une forte anisotropie. Ce problème ne se pose pas pour les verres métalliques à cause de leur isotropie et homogénéité structurale.

D'un point de vue visuel, l'essai complet est décrit sur la figure 5.1. Elle met en évidence la notion d'aire de contact A existant entre l'indenteur et l'échantillon.

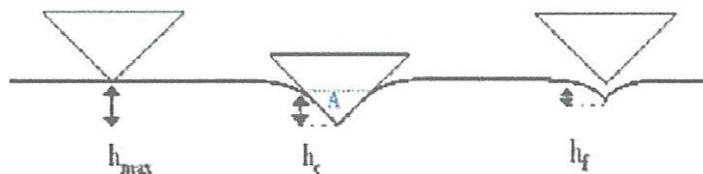


Figure 5.1 : Schéma de pénétration d'un indenteur dans un matériau

- Le chargement : une fois le contact établi, la charge imposée est progressivement augmentée, l'indenteur s'enfonce jusqu'à atteindre un seuil correspondant à un effort maximum ou un déplacement maximum.
- Maintien : la charge maximale est maintenue pendant la durée voulue.
- Le déchargement : la charge est progressivement diminuée jusqu'à l'annulation de celle-ci, c'est-à-dire la fin du contact entre l'indenteur et l'échantillon.

5.3. Choix des formules utilisées

5.3.1. Le module d'Young et la dureté

Les deux principales propriétés mesurées par un essai « charge-décharge » en nanoindentation sont le module élastique (E) et la dureté (H). Le modèle utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celle développée par Oliver et Pharr [89]. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nanoindentation.

Le module d'Young est estimé de manière standard par l'analyse de la partie décharge de la courbe force-profondeur d'indentation. Dans un test d'indentation, la décharge est purement élastique. Il en résulte que la dérivée de la courbe de décharge représente la rigidité S du matériau.

Sur la base du travail de Sneddon [87], la rigidité S peut être reliée au module élastique et à l'aire de contact par l'équation suivante :

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = 2E_{\text{éq}} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (5.1)$$

$E_{\text{éq}}$ représente ici le module équivalent (appelé aussi module réduit), comprenant les contributions de l'indenteur et du matériau. On peut isoler le module élastique E_m du matériau par la relation suivante :

$$\frac{1}{E_{\text{éq}}} = \frac{1-\nu_m^2}{E_m} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5.2)$$

E_m , E_i et ν_m , ν_i sont les modules élastiques et les coefficients de poisson respectivement du matériau et de l'indenteur.

Il résulte de cette analyse que, lors d'un essai d'indentation, on n'obtient pas directement le module d'Young E_m de l'échantillon mais le rapport $\frac{E_m}{1-\nu_m^2}$

A l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon,

Pour un indenteur Vickers, la relation géométrique $A = f(h_c)$ est très proche et donnée par [120]:

$$A = 26,42865 \cdot h_c^2 \quad (5.3)$$

Enfin l'expression de la dureté pour ce modèle est :

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (5.4)$$

La difficulté de ces mesures vient surtout de l'estimation de l'aire de contact. Deux types de mesures sont possibles : *post mortem* ou directe.

- ✓ *post mortem* : la mesure se fait soit sur l'empreinte résiduelle (comme pour les essais Vickers, les déplacements de surface lors de la décharge ne modifiant que peu l'aire projetée, $A \approx A_{empreinte}$), soit en faisant le profil de l'indent avec une pointe AFM. Cette méthode est considérée comme la plus fiable mais prend beaucoup de temps.
- ✓ Directe (méthode choisie) : Connaissant la fonction d'aire $A(h)$ pour un indenteur, la question restante est l'estimation de h_c , avec h_c la profondeur pour laquelle il y a contact entre l'indent et le matériau.

Oliver et Pharr proposent la relation suivante, qui est la plus souvent utilisée dans la littérature (figure 5.2):

$$h_c = h_{max} - 0.72 \frac{F_{max}}{S} \quad (5.5)$$

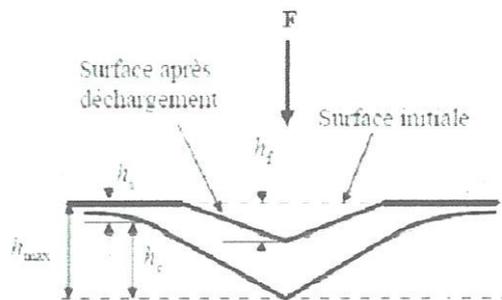


Figure 5.2 : Représentation d'une section d'empreinte d'indentation.

Le problème est que la formation d'un bourrelet en bordure d'indent lors de la charge n'est pas prise en compte.

En effet, il y a deux types de topologie du contact (figure 5.3) :

- ✓ Type bourrelet "Pile-up" en anglais où la profondeur de contact (u_c) est supérieure à la profondeur de l'indent par rapport à la surface de l'échantillon (u). Le paramètre $\gamma = u/u_c$ est dans ce cas inférieur à 1.
- ✓ Type enfoncement "Sink in" en anglais $\gamma > 1$

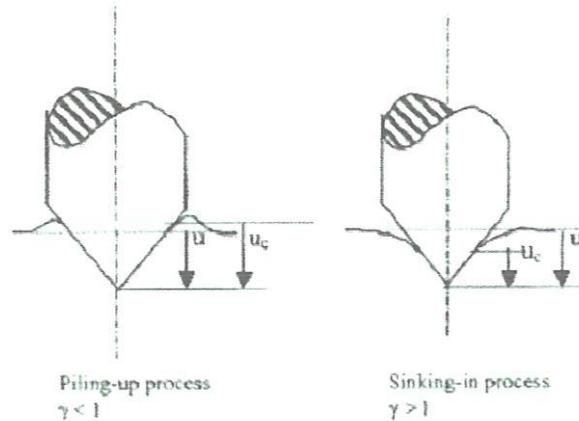


Figure 5.3 : Schéma des deux topologies de contacts possibles : à gauche, le cas d'un bourrelet. A droite, le cas d'un enfoncement [121].

5.3.2. Contrainte et déformation élastique

De façon générale, la dureté évaluée par des essais d'indentation peut être utilisée comme une mesure indicative de la limite élastique du matériau. En effet, il a été empiriquement observé que, lorsque la contrainte effective appliquée sous l'indenteur atteint une valeur constante pour une charge suffisante (régime plastique), la dureté "H" est directement proportionnelle à la limite élastique " σ_y " obtenue par des essais de compression uniaxiale. Autrement dit la contrainte et la dureté suivent une relation linéaire du type [122] :

$$\sigma_y = \frac{H}{C} \quad (5.6)$$

La valeur de la constante est sujette à débat. Fischer et Cripps [120] indique une valeur de 3 pour les matériaux ayant un rapport E/σ élevé. Lee et autres [123], ont étudié cette relation dans le cas de l'indentation ; ils appellent cette constante le facteur de confinement qui dépendrait de la profondeur maximale de l'indent et serait compris entre 2 et 3.

La valeur $C = 3.5$ est couramment utilisée comme une bonne approximation pour les verres métalliques à base de Fer et une valeur $C = 3$ pour les métaux amorphes à base de Zr, Cu et Al [124].

Enfin, la déformation élastique est définie par le rapport entre la contrainte et le module d'Young puisque :

$$\sigma_y = \varepsilon E \quad (5.7)$$

Les formules 5.6 et 5.7 conduisent à une estimation des valeurs de la limite élastique et de déformation élastique.

5.3.3. Critère de plasticité

On décompose l'aire totale de la courbe, représentant le travail total, en travail réversible (correspondant à l'aire sous la courbe de décharge) et travail irréversible (aire entre les courbes de charge et décharge). Le pourcentage de déformation plastique correspondant au rapport du travail irréversible sur le travail total est appelé critère de plasticité (R_W).

$$R_W = \frac{W_{irr}}{W_{tot}} = \frac{h_f}{h_{max}} \quad (5.8)$$

Schématiquement, la zone subissant la déformation irréversible, c'est-à-dire la déformation plastique, est située près de l'indent. Puis, au-delà de cette zone se trouve la déformation élastique, comme schématisé à la figure 5.4.

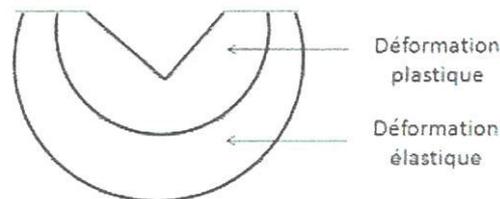


Figure 5.4 : zones de déformation sous l'indent lors d'un essai de nanoindentation d'après [125].

5.4. Choix des conditions

Trois paramètres sont à fixer pour un essai standard d'indentation : la profondeur d'indentation maximale, la vitesse de charge et le temps de palier avant décharge.

5.4.1. Choix de la profondeur d'indentation maximale

Du fait de la sollicitation d'un faible volume (cas d'un ruban), l'indentation instrumentée devient capitale pour la caractérisation des propriétés mécaniques de films minces déposés sur un substrat. On est alors confronté à la difficulté liée à l'influence du substrat sur les propriétés mesurées. Il est alors usuel d'avoir recours à la règle Bückle [126]. Cette règle postule qu'afin de minimiser l'effet du substrat sur les propriétés mesurées du film, la profondeur d'indentation h ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur du film.

Pour éviter l'influence du substrat, les tests d'indentation ont été réalisés à des profondeurs très inférieures à $1/10^{\text{ème}}$ de l'épaisseur pour chaque échantillon.

5.4.2. Choix de la vitesse de charge

Lee et autres [127] ont remarqué un point important à propos du volume du pile-up et de l'indent : plus la vitesse est élevée, plus la proportion du volume du pile-up sur le volume indenté est réduite. Cela ne signifie pas nécessairement une influence pour la mesure de l'aire. des vitesses relativement élevées (2mN/s pour massif B1 et 0.2mN/s pour rubans B1, B2 et massif B2) ont toutefois été choisies, car les essais rapides ont l'avantage d'être moins influencés par la dérive thermique.

5.4.3. Choix du temps de palier

En raison des dérives thermiques et de l'effet du fluage, la force maximale qui correspond au profondeur d'indentation maximale, une fois atteinte, est maintenue, d'après nos essais, un temps de palier de 5 secondes n'influence pas sur les valeurs de module d'Young et de dureté. Le schéma de nos essais est représenté à la figure 5.5

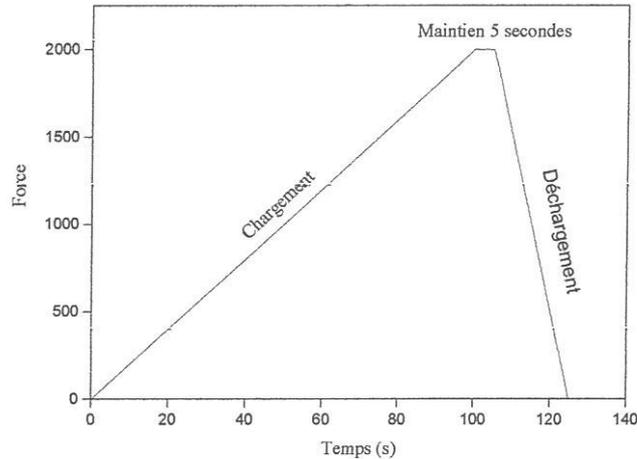


Figure 5.5 : Programme de force lors d'une indentation de l'échantillon massif B1.

5.5. Résultats expérimentales

Les Figures 5.6 et 5.7 présentent la charge F en fonction de la profondeur de l'indentation h au cours d'essais de nanoindentations instrumentées, faits sur des rubans amorphes. La charge est menée jusqu'à une profondeur légèrement supérieure à $1\mu m$ et une série de huit d'essais sont superposés sur les figures mettant en évidence la très bonne reproductibilité des mesures.

Dans une première phase, la charge est augmentée jusqu'à $F = F_{max}$, la pénétration est alors maximale et vaut $h = h_{max}$. Dans la seconde phase, la charge est diminuée et s'annule pour $h = h_f$. Il n'y a alors plus de contact entre l'indent et la surface. h_f correspond donc à l'empreinte résiduelle.

La méthode d'analyse d'Oliver et Pharr [89] qui est basé sur la solution élastique de Sneddon pour l'indentation par une pointe axisymétrique. Sneddon a dérivé la relation générale entre la charge et le déplacement pour beaucoup des géométries simples de la pointe par :

$$F = Cst. h^m \quad (5.9)$$

Où h est la profondeur mesurée, Cst et m sont des constantes. Les valeurs de l'exposant m pour quelques géométries de la pointe sont : $m=1$ pour cylindre plat, $m=2$ pour les cônes et $m=1.5$ pour les sphères. La constante proportionnelle Cst est déterminée par des propriétés du matériau et la géométrie de la pointe. Sun, Bell et Smith [non publié] et Hainsworth [128] ont prouvés que, pour une pointe parfaitement pointu, Cst est principalement déterminé par le module d'Young et la dureté du matériau indenté.

Jusqu'ici, les expériences ont prouvés que des courbes de chargement d'indentation obtenues avec des indenteurs de Vickers et Berkovich $m=2$.

Donc dans notre cas, la courbe de charge peut être modélisée par une parabole de la forme :

$$F = Ch^2 \tag{5.10}$$

Où Cst appelé préfacteur de charge et caractérise la résistance à l'enfoncement du matériau, il définit donc la charge de l'indenteur.

Le fait de pouvoir modéliser la charge par une parabole signifie qu'il n'ya pas d'effet de taille dans le matériau indenté, ce qui est rassurant au vu de la grande homogénéité de l'amorphe.

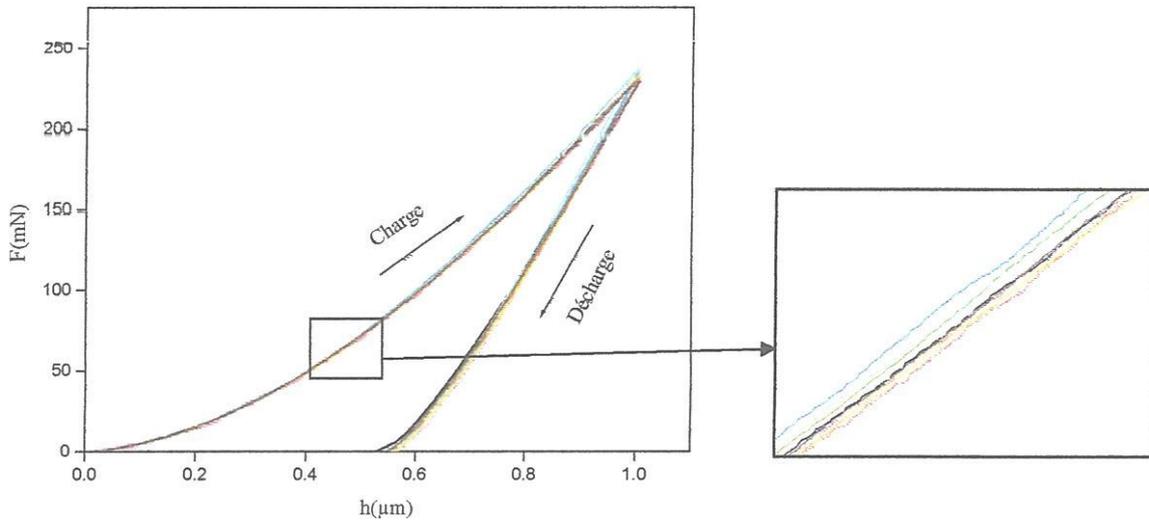


Figure 5.6: (a) Courbes d'indentation (F,h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique sous forme du ruban BI (b) Zoom sur la partie de chargement élastoplastique d'un ruban BI

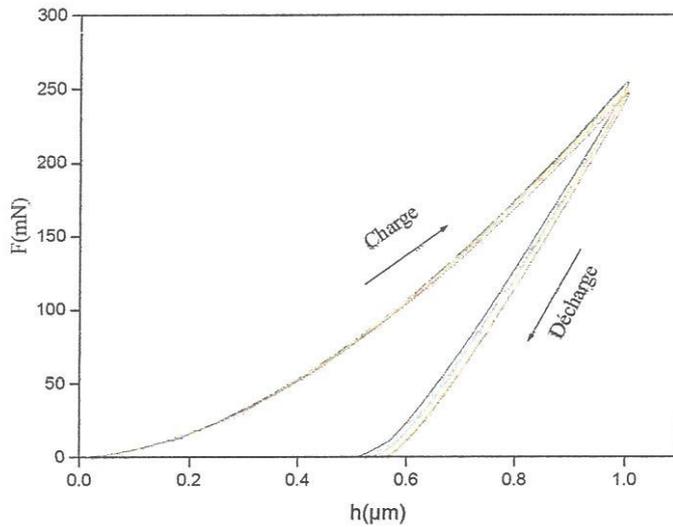


Figure 5.7 : Courbes d'indentation (F, h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique sous forme du ruban B2

Les figures 5.8 et 5.9 présentent des données expérimentales d'essais de nanoindentation instrumentée, faits sur des massifs amorphes. La courbe force-déplacement est obtenue en imposant une profondeur de pénétration de 3 μm pour massif B1 et 1 μm pour massif B2.

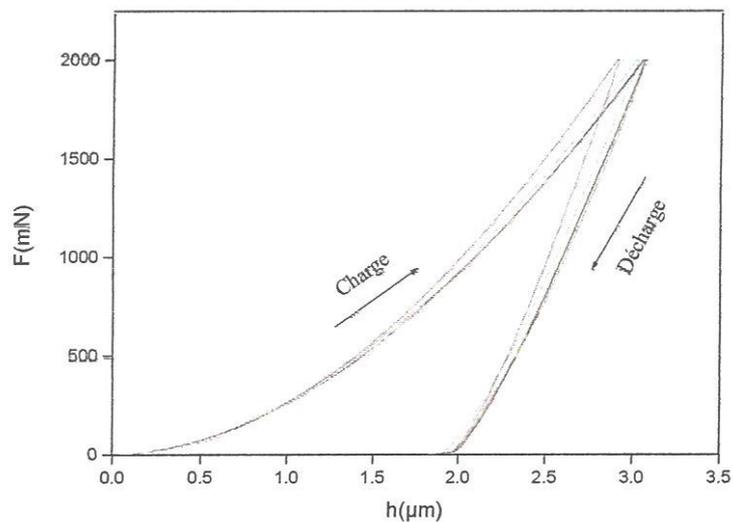


Figure 5.8: Courbes d'indentation (F, h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique du massif B1

On note que tous les échantillons testés manifestent pratiquement une même hystérésis de chargement et de déchargement, indiquant un comportement élastoplastique à peu près semblable

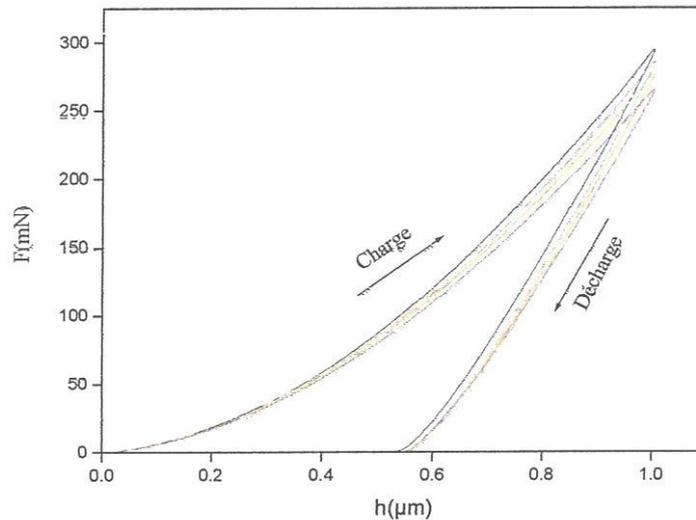


Figure 5.9: Courbes d'indentation (F, h) lors de la charge et de la décharge d'un verre métallique du massif B2

Les bandes de cisaillement visibles en surface de l'échantillon après les essais de nanoindentation ont pu être mises en évidence sous la forme de marches ("pop-in") dans les courbes de nanoindentation [129]. Schuh et al. ont montré que la somme de ces événements plastiques dans le cas où la déformation est suffisamment lente constituait la totalité de la déformation plastique dans les verres métalliques (figure 5.10) [130]. Ces marches ont depuis été associées à la propagation des bandes de cisaillement par des essais de nanoindentation en MEB [131].

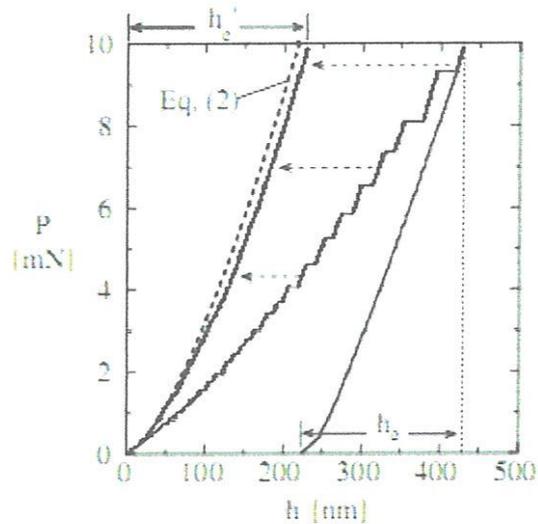


Figure 5.10 : Courbe avec des marches (pop-in) montre la charge (P) en fonction de profondeur (h) suivie de la décharge élastique. Après le retrait des discontinuités plastiques, on obtient la courbe lisse noire (indiquée par des flèches) qui correspond à la théorie du contact élastique [130].

Un zoom sur la partie de chargement élastoplastique (figure 5.6.b) ne montre aucune évidence claire de la présence de paliers 'pop-in', probablement parce que la gamme de profondeur parcourue pendant nos essais (1 μm et 3 μm) est trop élevée pour être sensible à la présence de ces paliers (de dimension de l'ordre de quelques nanomètres) [132, 133]. Cependant les marches disparaissent aussi pour des gammes de vitesse de charge élevées

Les propriétés mécaniques locales sont obtenues par l'analyse du courbe début de déchargement et la mesure de dimension de l'empreinte laissée par l'indenteur. Par souci de simplicité, nous avons appliqué la méthode d'analyse d'Oliver et Pharr [89]. Elle est d'ailleurs incluse dans le programme d'acquisition et d'analyse du nanoindenteur de type Fischer scope HM2000 utilisé.

La première étape est de calculer la limite élastique (équation 5.6), pour calculer cette valeur, on prend la valeur du constante égale 3.5 pour notre cas. Ensuite la déformation élastique est définie par le rapport entre la contrainte et le module d'Young. Toutes les valeurs de module d'Young, de dureté, de dureté de Vickers, de limite élastique, de déformation élastique et de critère de plasticité (R_w) sont regroupées dans le tableau 5.1.

Nom échantillon	Module d'Young (GPa)	Dureté (GPa)	Dureté Vickers	Limite élastique (MPa)	Déformation élastique (%)	Critère de plasticité (%)
Massif B1	174 ±23	13.1 ±0.4	1236.87	3739.6±2.6	1.96±0.1	54.76±4.5
Massif B2	192.49 ±3.3	17.70 ±3.83	1672.94 ±3.83	5058.04±3.8	2.63±0.02	45.66±1.7
Ruban B1	153.99 ±1.33	14.89 ±2.36	1407.63 ±1.37	4255.9±1.37	2.75±0.03	46.00±2.3
Ruban B2	166.34 ±1.69	16.29 ±2.7	1539.91 ±2.70	4655.83±2.7	2.80±0.04	45.28 ±2.9

Tableau 5.1 : Valeurs du module d'Young, de la dureté, de la dureté de Vickers, de la limite élastique, de la déformation élastique maximale et du critère de plasticité R_w pour les 4 échantillons base fer.

Les valeurs mesurées par nanoindentation (E , H) restent approchées, ne connaissant pas le coefficient de poisson des échantillons ni la surface réelle de contact.

Les valeurs de la dureté et du module d'Young de l'alliage B1 sont en très bon accord avec les résultats précédemment rapportés pour le même alliage préparé par des éléments purs [6].

Les valeurs relativement élevées de la dureté et de rigidité enregistrées dans l'alliage B2 sont dues probablement à l'augmentation de la dureté par cristallisation qui a été attribuée à la formation de précipités fins et durs de phases intermétalliques dans la matrice amorphe [134, 135].

Les verres métalliques ont un pourcentage de déformation élastique d'environ 2%. Il est à noter, aussi, que les valeurs de la limite élastique et de déformation élastiques obtenues sont des valeurs approchées

La décharge peut, quant à elle, être caractérisée en mesurant le rapport du travail irréversible sur le travail total (équation 5.8) On trouve des valeurs de critère de plasticité 55%, 46%, 46% et 45% pour les échantillons B1 massif, B2 massif, B1 ruban et B2 ruban respectivement et qui peuvent être comparées aux valeurs mesurées dans le cas d'alliages métalliques

(matériaux ductiles) ou de verres de silice (matériaux fragiles). Les alliages d'aluminium donnent typiquement des valeurs de $R_W = 96\%$ alors que le verre de silice donne typiquement des valeurs $R_W = 28\%$. Les quatre verres métalliques ont donc des valeurs intermédiaires entre ces deux types de matériaux, ce qui est compréhensible étant donné qu'ils montrent un comportement globalement fragile. Au présent, un inconvénient majeur des verres métalliques à base de fer reste relatif à leurs fragilités élevées. Des efforts ont été faits pour améliorer leurs ductilités [136].

La figure 5.11 représente des images qui montrent les empreintes observées au microscope optique de nanoindenteur du B2 massif

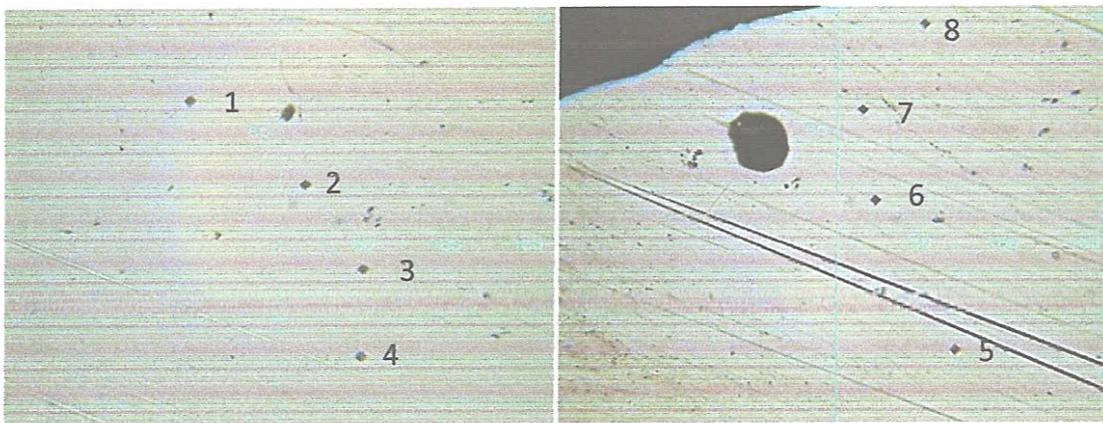


Figure 5.11 : Empreintes observées au microscope optique de nanoindenteur du B2 massif

5.6. Relation entre la dureté d'indentation H et la dureté de Vickers HV

La courbe 5.12 montre la relation entre la dureté d'indentation H et la dureté de Vickers HV. La ligne droite montrée dans la figure 5.13 représente une hypothèse que H et HV ont une relation décrite ci-dessous avec un coefficient C_1 .

$$H = C_1 HV$$

D'après la figure on montre que la dureté H ne coïncide pas avec HV, c'est-à-dire C_1 n'est pas égale 1. On cite quelques raisons pour lesquelles H n'est pas égale HV :

- Pour calculer H, on utilise pas l'aire de contact d'indentation mais l'aire projetée ;
- Erreur due à la détection du point zéro (nommé, l'instant où l'indenteur commence le contact avec la surface spécimen ;
- La surface de spécimen est réellement plus dure (durcissement de travail).

- d. L'effet de taille au sujet de la dureté (car la profondeur de pénétration est plus petite, la dureté augmente).

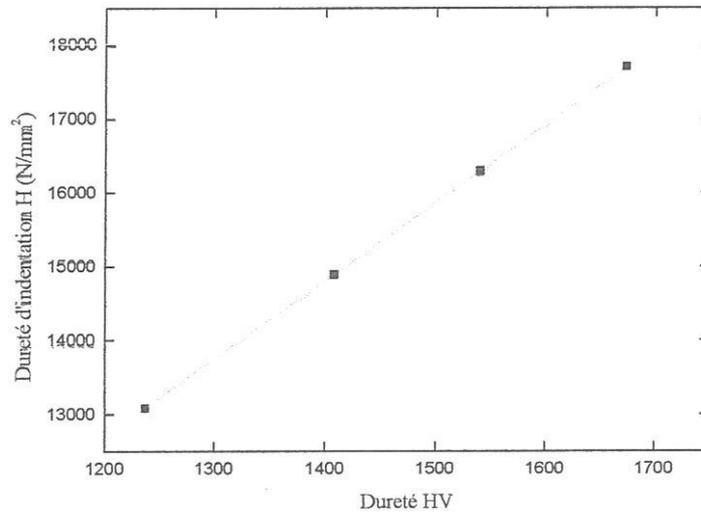


Figure 5.12 : Relation entre H et HV

5.7. Conclusion

- La technique de nanoindentation permet de caractériser mécaniquement ces alliages par la mesure : du module d'Young, de la dureté, du critère de plasticité R_w , de la limite élastique et de la déformation élastique maximale.
- Pour éviter l'influence du substrat, les tests d'indentation ont été réalisés à des profondeurs très inférieures à 10% de l'épaisseur pour chaque échantillon (cas du ruban).
- Tous les échantillons testés manifestent pratiquement d'après la courbe d'indentation un comportement élastoplastique.
- Les caractéristiques mécaniques de l'alliage B1 sont en très bon accord avec des études antérieures ;
- On peut montrer l'effet de la cristallisation (formation des oxydes d'yttrium) sur les propriétés mécaniques des métaux amorphes. L'augmentation de la dureté de l'alliage B2 par rapport à l'alliage B1 est due probablement au taux des cristaux formés dans la matrice amorphe. Ces derniers sont plus élevés dans l'alliage B2 que dans l'alliage B1 (B2 préparé avec des éléments bruts) ;
- On peut représenter la dureté H en fonction HV par la formule suivante : $H = C_1 HV$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre général de l'étude des propriétés structurales, thermiques et du comportement mécanique des verres métalliques à base de fer. L'objectif principal de ce travail était d'aborder une voie d'élaboration nouvelle pour produire des alliages amorphes sous forme massif et ruban avec l'utilisation des matériaux purs ainsi que des matériaux commerciales qu'ils sont tous préparés en atmosphère d'air, sans qu'ils présentent nécessairement un GFA très élevé.

Deux alliages de la composition $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ ont été élaborés, B1 qui a été préparé par l'utilisation des éléments purs et l'autre B2 qui a été préparé par l'utilisation des matériaux commerciales, puis caractérisés dans leurs état cristallisé et amorphe. Nous nous sommes servis de plusieurs techniques de caractérisation structurale et mécanique pour examiner les échantillons préparés, et corrélés leurs propriétés macroscopiques à leur structure microscopique.

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'élaboration des verres métalliques par deux techniques, la trempe dans un moule en cuivre refroidi, nous avons élaboré deux verres métalliques sous forme massifs par cette technique, une plaque de 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de long (alliage B1), barre de 2 mm de diamètre et 20 mm de long (alliage B2), et la trempe sur roue tournante pour la production des rubans d'épaisseur de l'ordre de 30 μm .

Tout d'abord, Notre étude s'est donc attachée à étudier les propriétés thermiques et structurales de deux alliages mère du verre métallique à base de fer et à mieux appréhender les phases cristallines existant dans ces alliages et faire une comparaison entre celles-ci. Ces alliages ont été obtenus par la fusion dans un four à arc. Les diffractogrammes RX montrent que ces alliages ont généralement des structures cristallines. Les mesures de diffraction de rayons X en combinaison avec du MEB et EDS ont montré qu'il ya quatre phases cristallines sont les mêmes pour les deux alliages B1 et B2 qui sont Fe_3Mo_3C , $(Cr,Fe)_{23}C_6$, solide α $((Mo,Cr)+Fe)$ et Y_2O_3 , c'est pour cela, on peut dire qu'il ya une similarité entre les deux alliages mères. Il faut noter d'après les résultats de HTDSC que les températures de la fusion et de solidification de l'alliage B2 sont plus élevées en comparaison avec celle ci de l'alliage B1 cela est dû à l'homogénéité de l'alliage B1 car ces éléments sont purs.

Concernant, la caractérisation structurale des quatre verres métalliques base de fer élaboré, nous avons utilisé la diffraction de rayons X pour vérifier si les échantillons ne sont pas en partie cristallisés. Les mesures de DRX des rubans B1 et B2 montrent l'existence d'un large halo de la structure amorphe. Dans le cas de l'échantillon massif B1, le spectre de diffraction de rayons X de la surface extérieure de la plaque montre l'existence d'un halo typique de la structure amorphe avec la présence de quelques pics de diffraction qui correspondent aux phases M_{23} (B, C) ϵ (Métal) et un oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Après élimination d'une couche d'environ $0,1\text{ mm}$ de la surface externe, aucun pic cristallin de diffraction ne peut être détecté sur la surface polie de l'échantillon B1, indiquant que les phases cristallines précédemment observées sont principalement situées sur la surface.

Tandis que le spectre de diffraction de rayons X de la section transversale de l'échantillon B1 présente un large halo correspond à une structure entièrement amorphe. Dans le cas de la section transversale de l'échantillon B2, le spectre de diffraction des rayons X ne présente aucun pic de diffraction mais seulement un large halo caractéristique d'une structure entièrement amorphe.

Ensuite, les analyses DSC ont montré que les verres produits possèdent un intervalle de transition vitreuse assez large et une bonne stabilité thermique. Tous les alliages étudiés ayant un mélange eutectique sauf l'alliage B1 massif.

L'indice de GFA utilisé, γ reste sur toute la gamme présentée, en bon accord avec le diamètre critique mesuré de B2 et de l'épaisseur de la plaque B1. Il est aussi intéressant de noter que toutes ces compositions présentent, sur leurs thermogrammes de DSC une cristallisation essentiellement triade pic. Ces alliages présentent aussi un T_{rg} moins élevés. En conséquence, les verres métalliques à base de fer peuvent être formés même sans augmentation de T_{rg} .

Les principaux résultats sont les suivants quatre verres métalliques base de fer sont obtenus avec succès :

- Une plaque de 2 mm et de 20 mm de long (alliage B1);
- Un ruban (alliage B1);
- Acier commercial AISIS 430 plus alliage commercial FeB sont employés pour la préparation d'un verre métallique sous forme d'une barre de diamètre de 2 mm et d'un ruban (alliage B2) ;
- Les deux verres métalliques sous forme massif sont préparés en atmosphère d'air.

Cette étude a montré qu'il était possible l'obtention des verres métalliques massifs à base de fer avec l'addition d'une petite quantité de l'élément Y par la technique de couler dans un

moule de cuivre et l'injection à atmosphère d'air parce que l'élément Y peut jouer le rôle de l'extracteur d'oxygène en quelques alliages amorphe à base de fer et la formation des phases cristallines puisse être évitée quand l'oxygène est enlevé de l'alliage liquide en formant les oxydes inoffensifs (dans notre cas l'oxyde d'yttrium Y_2O_3). Comme résultat final, l'addition d'une petite quantité des éléments terres rares (Y), des matériaux commerciaux et l'injection à atmosphère d'air sont utilisés avec succès pour obtenir des verres métalliques à base de fer. Ces avantages pratiques contribuent à la diminution des coûts de ces alliages. Dû à cet aspect positif leur potentiel pour engineering d'application signifie un gain.

La caractérisation des propriétés mécaniques des verres métalliques à base de fer élaborés a été réalisée par la technique de nanoindentation, outil de choix lorsque l'on est en présence de petit volume de matière dont les dimensions ne permettent pas l'usinage des éprouvettes pour des essais mécaniques macroscopiques.

Cette technique de mesure est une nouvelle approche, valable pour toutes les compositions, quel que soit leur GFA et réalisée à température ambiante. L'indentation instrumentée et les différentes méthodes d'analyse des données expérimentales sont présentées dans le chapitre 1. Nous avons montré que les caractéristiques (H et E) obtenues, avec, en particulier la méthode de Oliver et Pharr [83], dépendent du pourcentage de la courbe de décharge modélisée par la loi de puissance (équation 1.9) pour un matériau massif aussi bien que pour un système ruban-substrat. Tous les échantillons testés manifestent pratiquement d'après la courbe de chargement et de déchargement, un comportement élastoplastique. Les essais mécaniques effectués sur les échantillons amorphes ont permis de confirmer les valeurs de dureté, du module d'Young et de critère de plasticité du l'alliage B1, comme dans les études antérieures.

Néanmoins, cette étude effectuée en fin de thèse ne peut être considérée que comme un essai de faisabilité d'un nouveau verre métallique avec l'utilisation des matériaux commerciales (acier commercial AISIS 430 plus alliage commercial FeB). Le futur travail dans le système $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ sera basé sur l'utilisation des éléments bruts au lieu des éléments purs pour tous les éléments du système.

Les verres métalliques massifs à base de Fe ont de très bonnes propriétés mécaniques, cependant leur inconvénient majeur reste relatif à leurs fragilités élevées qui peut limiter leurs applications. Il est donc très intéressant de trouver une méthode qui permettra d'améliorer leur ductilité tout en conservant leurs propriétés mécaniques. Il serait intéressant d'orienter aussi

les futurs travaux sur des verres métalliques à base de fer dans le système Fe-Cr-Mo-C-B-Y en incluant du cobalt, permettra de fabriquer des verres métalliques ductiles.

ANNEXES

Annexe I

I.1. Rappels de mécanique des milieux continus solides

La mécanique des milieux continus solides étudie et modélise le comportement de la matière en prenant en compte sa déformation contrairement à la mécanique rationnelle (encore connu sous le vocable de mécanique du solide indéformable). Les lois gouvernant la déformation sont loin d'être simples. En effet, si on applique une sollicitation mécanique (par exemple sollicitation de traction simple) à un matériau isotrope et homogène, il est possible d'observer deux étapes de comportement : élastique et plastique (figure I.1).

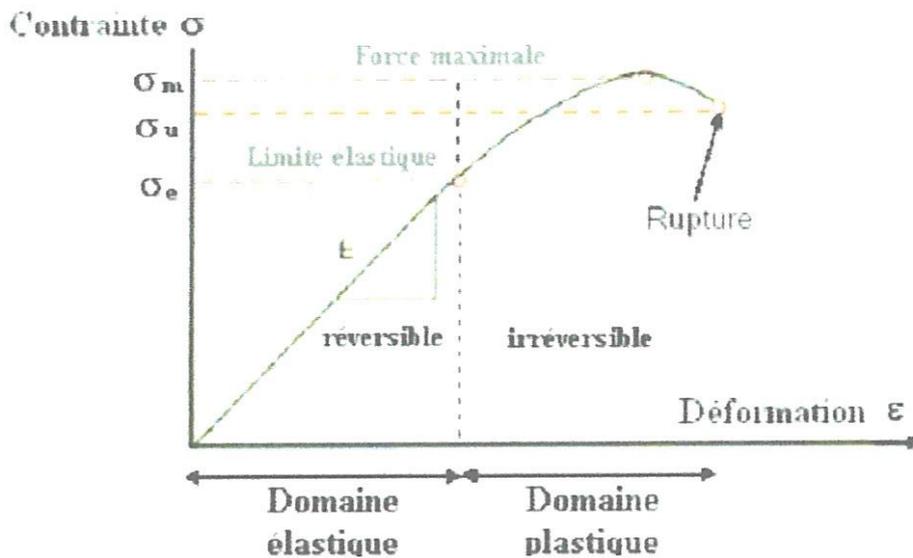


Figure I.1: Courbe de traction d'un matériau élastoplastique

I.1.1. Déformation élastique

Pour la plupart des matériaux métallique, ces déformations subies par le solide sont en général petites et disparaissent totalement lorsque les efforts extérieurs qui les ont engendrées sont supprimés. Dans cette plage, la déformation du matériau est réversible et en général proportionnelle à la contrainte appliquée : on parle alors d'élasticité linéaire. Le modèle de comportement associé à cette phase de déformation est connu sous le nom de loi de Hooke :

$$\sigma = E\epsilon \quad \text{I.1}$$

E est appelé module d'Young ou module d'élasticité. Il traduit la rigidité intrinsèque du matériau. Celle-ci dépend à la fois de la nature et de la densité des liaisons chimiques

constituant le matériau. Pour mettre en évidence la déformation du matériau dans les trois directions de l'espace, on utilise le coefficient de Poisson ν qui décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand le matériau est étiré élastiquement par traction ou compression uniaxiale.

Si la sollicitation est de type scission, on rend compte de la réponse mécanique plutôt par le module de cisaillement G . Le module de cisaillement du matériau G est relié à son module de Young E et son coefficient du Poisson ν par :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{I.2}$$

I.1.2. Comportement plastique

Ce comportement se manifeste par une modification de la géométrie initiale de la pièce après suppression des efforts. On dit alors qu'une part de la déformation subie est irréversible ou plastique et on la note ε^P . L'expérience montre que ce mode de déformation ne survient que si la contrainte appliquée dépasse un seuil que l'on nomme limite d'élasticité ou seuil de plasticité du matériau noté σ_m . Lorsque avec la charge appliquée, la déformation augmente à une contrainte constante et égal à ce seuil : on parle de la plasticité parfaite. Pour de nombreux métaux, cette valeur limite de containte évolue avec le niveau de déformation plastique ($\sigma_m = \sigma_m(\varepsilon^P)$). Il s'agit du phénomène d'écrouissage qui représente un durcissement si dans le domaine plastique la courbe contrainte-déformation a une pente positive et un adoucissement sinon (figure I.1).

D'une manière générale, dans le domaine des petits déplacements et petites déformations, le comportement du matériau sera décrit par une loi du type : $\sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^P)$ où ε^P représente le tenseur des déformations plastiques.

Après la suppression de l'effort à l'origine de la déformation plastique ε (figure I.1), le matériau ne reprend pas sa forme initiale. Ce comportement plastique du matériau se manifeste aussi lors d'un essai de mesure de la dureté (indentation). Il s'agit d'appliquer par le biais d'une pointe supposée indéformable (rigide) et de géométrie connue, une charge F à la surface du matériau à étudier. La résistance à l'enfoncement du matériau encore appelée dureté et notée H est mathématiquement exprimée par le rapport de la charge appliquée F à l'aire projetée A de l'empreinte résiduelle obtenue, sont :

$$H = \frac{F}{A} \quad \text{I.3}$$

L'aire projetée A (par la suite H) dépende de la géométrie de la pointe utilisée, donc du contact réalisé.

I.2. Contact entre deux solides élastiques : théorie d'Hertz

Le problème de contact normal entre deux solides (de révolution) élastiques isotropes fut étudié par Hertz en 1882 [137]. Le détail de ces travaux peut être consulté dans de nombreux ouvrages (K.L.Johnson [138], Zaoui, Pineau et François [139]). Dans ce qui suit, nous ne rappelons que les résultats essentiels.

I.2.1. Les hypothèses de la théorie d'Hertz :

On considère deux solides pressés l'un contre l'autre par une force normale F . Soient $2a$ la largeur (diamètre) de la zone de contact, R_1 et R_2 les rayons de courbure respectifs des solides 1 et 2. Hertz fit les hypothèses suivantes :

1. Les surfaces de deux solides sont continues (suffisamment régulière) et non conformes.
2. Les déformations (déplacements) sont petites devant les dimensions des solides: $a \ll R$.
3. Les solides sont considérés comme des demi-espaces élastiques, linéaires et isotropes.
4. Le frottement au contact entre les deux solides est négligé.

I.2.2. Les équations d'Hertz :

Dans le cas de deux solides de révolution (figure I.2), la surface de contact formée, sous l'application d'une charge normale F , est circulaire de rayon a . Ainsi, en coordonnées cylindriques classiques, le déplacement normal dans cette zone de contact est tel que :

$$U_z(r) = U_{z1}(r) + U_{z2}(r) = \delta - \frac{r^2}{2R} \quad \text{I.4}$$

Avec $r = x^2 + y^2$, $U_{z1}(r)$ et $U_{z2}(r)$ les déplacements normaux respectifs des deux solides 1 et 2 ;

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (R \text{ est le rayon de courbure équivalent des deux solides 1 et 2) \text{ et}$$

$\delta = U_{z1}(0) + U_{z2}(0)$ est le déplacement normal sur l'axe de symétrie.

Le champ de pression compatible avec ce profil de déplacement est donné par [138] :

$$p(r) = p_0 \left(1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.5}$$

Où p_0 est la pression maximale de contact.

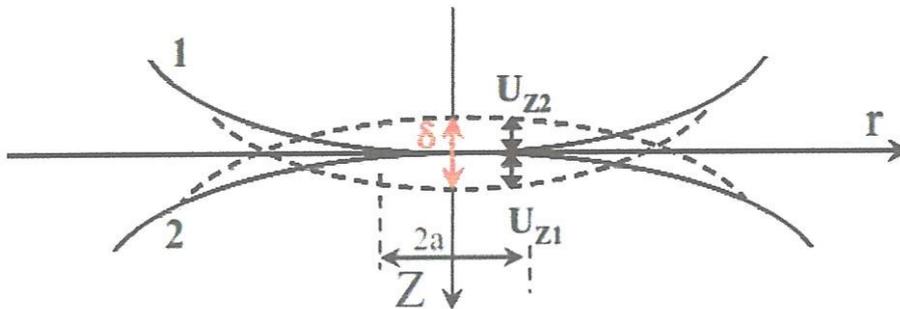


Figure I.2 : Contact entre deux solides de révolution (contact de Hertz)

Les paramètres essentiels du problème qui sont la pression maximale, le rayon du disque de contact et le rapprochement relatif des deux solides sont donnés par :

$$p_0 = \left(\frac{6FE_{\acute{e}q}^2}{\pi^3 R^2}\right)^{\frac{1}{3}}, a = \left(\frac{3FR}{4E_{\acute{e}q}}\right)^{\frac{1}{3}} \text{ et } \delta = \left(\frac{9F^2}{16RE_{\acute{e}q}^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.6}$$

$E_{\acute{e}q}$ est le module équivalent et est tel que $(1/E_{\acute{e}q} = 1 - \nu_1^2/E_1 + 1 - \nu_2^2/E_2)$, E_1 (Reps. E_2) et ν_1 (Resp. ν_2) sont respectivement le module élastique et coefficient du poisson du solide 1 (Resp. du solide 2), F la charge appliquée et R le rayon de la pointe sphérique.

Dans le cadre de l'élasticité linéaire infinitésimale, Hertz démontra que le problème du contact sphère/plan (figure I.3) est un cas particulier de celui de deux solides paraboloidaux dont le rayon de l'un tend vers l'infini. Ainsi les équations d'Hertz (I.4), (I.5) et (I.6) sont applicables dans le cas de l'indentation d'un massif homogène avec une sphère rigide.

Dans ce cas, le module équivalent est donné par :

$$\frac{1}{E_{\acute{e}q}} = \frac{1-\nu_m^2}{E_m} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{I.7}$$

Où E_m , E_i et ν_m , ν_i sont les modules élastiques et coefficient du poisson respectifs du matériau et de l'indenteur.

Introduisons h_e la pénétration élastique de la sphère dans le demi-espace, définie comme le déplacement élastique normal sur l'axe d'indentation ($\delta = U_z(0)$). Pour des faibles déformations ($a \ll R$), la pénétration élastique h_e et la charge normale appliquée au matériau ont pour expressions respectives :

$$h_e = \delta = \frac{a^2}{R} \quad \text{I.8}$$

$$F = \frac{4}{3} \frac{E_{\acute{e}q}}{R} a^3 = \frac{4}{3} E_{\acute{e}q} R^{\frac{1}{2}} \delta^{\frac{3}{2}} \quad \text{I.9}$$

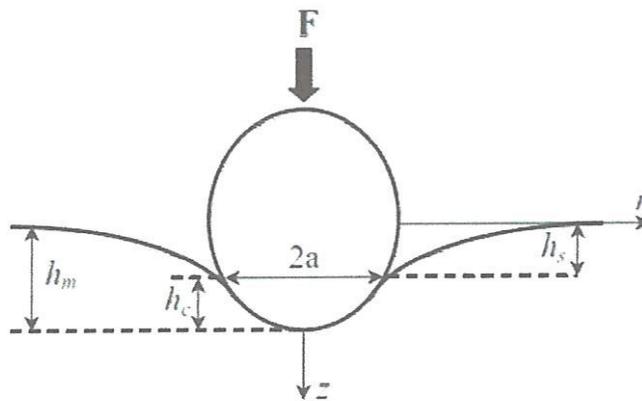


Figure I.3 : Représentation schématique d'un contact sphère rigide/plan (cas particulier du contact de Hertz)

La pression moyenne est définie comme le rapport de la charge appliquée F sur l'aire projetée de contact A . Ainsi, la pression moyenne résultant de la charge appliquée F (I.6) sur le matériau massif (demi-espace) par le biais d'une sphère rigide, évolue linéairement avec le rapport $\frac{a}{R}$ dans le régime élastique comme suit :

$$P_m = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{4}{3\pi} E_{\acute{e}q} \frac{a}{R} \quad \text{I.10}$$

Au delà du domaine de déformation élastique, l'expression I.7 n'est plus valable. On nomme dureté la valeur de la pression moyenne. L'utilisation des équations I.5 et I.6 donne aussi la possibilité de déterminer le module équivalent $E_{\acute{e}q}$ du matériau à partir de la courbe charge/déplacement, à condition que celle-ci reste élastique. Ce dernier point constitue une

limite conséquente à l'application des relations élastiques par Hertz. Dans le but de dépasser cette limitation et pouvoir extraire les propriétés mécaniques du matériau ayant subi une déformation plastique, des méthodes ont été établies en indentation instrumentée, comme celles de Loubert et Al, de Doener et Nix, de Oliver et Pharr, de Field et Swain.

Annexe II

Propriétés thermiques, mécaniques et magnétiques des verres métalliques massifs à base de fer

composition, at%	D_{max} mm	T_g K	ΔT_x K	T_x K	T_m K	T_i K	σ_y GPa	σ_f GPa	E GPa	ϵ_{pl} %	HV	T_c K	H_c A/m	Année	Ref.
$Fe_{73}Al_3Ga_2P_{11}C_5B_4$	1	732	53	785	-	-	-	-	-	-	-	606	82	1995	[3]
$Fe_{65.5}Cr_{14}Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$	3	757	60	817	1251	-	2.82	-	-	-	-	-	62	2002	[140-141]
$Fe_{30}Cr_{30}Mo_{15}C_{15}B_{10}$	1	940	69	1009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2002	[142]
Taux de corrosion < 10µm/année dans 12M HCl															
$Fe_{91}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	16	838	50	888	1387	1437	-	3.5	-	-	1253	-	-	2005	[7]
$[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}Nb_{0.4}]$	7.7	822	41	863	-	-	-	-	-	-	1223a	732	≤20	2006	[143-144]
$Fe_{66}Nb_4B_{30}$	2	845	31	876	-	1451	-	3.8	-	-	1193b	550	1.5	2006	[145-146]
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$	12	843	50	893	-	1443	-	4.2	213	0	-	-	-	2007	[136]
$(Fe_{0.432}Co_{0.288}B_{0.192}Si_{0.048}Nb_{0.04})_{96}Cr_4$	3	833	41	874	1250	1416	3.9	4.01	200	0.70	1038	-	0.6	2008	[147]
$(Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.096}P_{0.048})_{96}Cr_4$	3	773	54	827	1211	1370	-	-	-	-	-	-	2.4	2008	[148]
$Fe_{74}Mo_4P_{10}C_7.5B_2Si_2$	5	729	37	766	1344	1266	2.8	3.2	-	4.3	-	-	-	2009	[149]
$(Fe_{44.3}Cr_3Co_5Mo_{12.8}Mn_{12}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$	12	804	-	-	1349	1411	-	3000	257	-	1224	55	-	2004	[2]
$(Fe_{44.3}Cr_3Co_5Mo_{12.8}Mn_{12}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$	-	813	48	861	-	1410	-	200-1400	226	0	1218	-	-	2010	[150]
$(Fe_{44.3}Cr_3Co_5Mo_{12.8}Mn_{12}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$	-	814.8	47.2	861	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2009	[151]
$Fe_{71}Mo_5P_{12}C_{10}B_2$	3	701	32	733	1199	-	2.45	3.15	-	3.6	864	-	-	2007	[152]
$Fe_{69}Cr_{12}Mo_3P_{12}C_{10}B_2$	3	710	34	744	1210	-	2.6	3.2	-	2.2	882	-	-	2007	[152]
$Fe_{69}Mo_7P_{12}C_{10}B_2$	2.5	716	37	753	1202	-	2.6	3.25	-	2.8	900	-	-	2007	[152]
$Fe_{66}Mo_{10}P_{12}C_{10}B_2$	2.5	721	36	757	1200	-	2.55	3.25	176	1.7	950	-	-	2007	[152]
$Fe_{64}Cr_3Mo_{10}P_{10}C_{10}B_3$	2.5	729	46	775	1228	-	2.75	3.4	176	1.2	931	-	-	2007	[152]
$Fe_{72}B_{20}Si_4Nb_4$	2	825	36	861	-	-	-	-	-	-	-	570	65.3	2010	[153]

REFERENCES

Références

- [1] Klement W, et al. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloy. *Nature* 187, 869-871 (1960).
- [2] Lu Z, et al. Structural amorphous steels. *Physical Review Letters* 92, 245503 (2004).
- [3] Inoue A, et al. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-Based glassy alloys prepared by copper mold casting. *Materials Transactions JIM* 36, 1427–1433 (1995).
- [4] Ponnambalam V, et al. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys. *Applied Physics Letters* 83, 1131–1133 (2003).
- [5] Lu Z, et al. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters* 83, 2581–2583 (2003).
- [6] Ponnambalam V, et al. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. *Journal of Materials Research* 19, 1320–323 (2004).
- [7] Shen J, et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy. *Applied Physics Letters* 86, 151907 (2005).
- [8] Pan J, et al. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment. *Journal of Alloys and Compounds* 463, 246–249 (2008).
- [9] Wang W. H, Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science* 52, 540–596 (2007).
- [10] Zhang H, and Naugle D.G. *Applied Physics Letters* 60, 2738 (1992).
- [11] Koike J, Parkin D.M, and Nastasi M., *Journal of Materials Research* 5, 1414 (1990).
- [12] Iljinas A, Milcius D, and Dudonis J. *Vacuum* 81, 1213 (2007).
- [13] Souza C.A.C, May J.E, Machado A.T, Tachard A.L.R, Bidoia E.D., *Surface & Coatings Technology* 190, 75 (2005).
- [14] Yang B.J, et al. Developing aluminum-based bulk metallic glasses. *Philosophical Magazine*, 90(23): p. 3215-3231 (2010).
- [15] Park E.S. and D.H. Kim. Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold. *Journal of Materials Research*, 19(3): p. 685-688 (2004).
- [16] Men H., Pang S.J, and Zhang T. Effect of Er doping on glass-forming ability of Co₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆ alloy. *Journal of Materials Research*, 21(4): p. 958-961 (2006).
- [17] Xu D.H, Duan G, and Johnson W.L. Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper. *Physical Review Letters*, 92(24): p. 245504 (2004).
- [18] Jia P, et al. A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility. *Scripta Materialia*, 54(12): p. 2165-2168 (2006).
- [19] Ma H, et al. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space. *Applied Physics Letters*, 87: p. 181915 (2005)
- [20] Inoue A, Nishiyama N, and Kimura H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions JIM*, 38(2): p. 179-183 (1997).
- [21] Schroers J, and Johnson W.L. Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system. *Applied Physics Letters*, 84(18): p. 3666-3668 (2004).
- [22] Guoa F.Q, et al. Ductile titanium-based glassy alloy ingots. *Applied Physics Letters*, 86(9): p. 091907 (2005).

- [23] Long Z, Wei H, Ding Y, Zhang P, Xie G, & Inoue A . A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* 475, 207–219 (2009).
- [24] Guo F.Q, Poon S.J, and Shiflet G.J. Metallic glass ingots based on yttrium. *Applied Physics Letters*, 83(13): p. 2575-2577 (2003).
- [25] Tan H, et al. Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system. *Acta Materialia*, 51(15): p. 4551-4561 (2003).
- [26] Schroers J, et al. Gold based bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 87(6): p. 061912 (2005).
- [27] Porter D.A, and Easterling K.E. Phase transformations in Metals and alloys, 2nd ed. (Chapman Hall 1992).
- [28] Turnbull D, *Solid State Physics*, vol 3 (New York: Academic) p 226: (1956).
- [29] Turnbull D, Under what conditions can a glass be formed, *Contemporary Physics*, 10(5): p. 473-488 (1969).
- [30] Busch R, Bakke E, Johnson W.L, *Acta Materialia*. 46:4725 (1998).
- [31] Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. 7:1103 (1939).
- [32] Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. 8:212 (1940).
- [33] Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. 9:177 (1941).
- [34] Johnson W.A, Mchl R.F, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 135:116: (1939).
- [35] Buckel W, Hilsch R, *Z. Phys.* 146-27 (1956).
- [36] Davies H.A, Aucote J, Hull J.B, *Scripta. Materialia*. 8-1179 (1974).
- [37] Löffler J.F, Schroers J, Johnson W.L. *Applied Physics Letters*. 77- 681 (2000).
- [38] Basu J, Ranganathan S. Bulk metallic glasses. *A new class of engineering materials*, *Sadhana* 28, 783-798 (2003).
- [39] Lin X.H, Johnson W.L, Rhim W.K. *Materials Transactions*, 38:473 (1997).
- [40] Kui H.W, Greer A.L, Turnbull D. *Applied Physics Letters*. 45:615(1984).
- [41] Turnbull D, Cohen M.H. *Journal of Chemical Physics*. 29:1049 (1958).
- [42] Turnbull D, Cohen M.H. *Journal of Chemical Physics*. 34:120 (1961).
- [43] Cohen M.H, Turnbull D. *Journal of Chemical Physics*. 31:1164 (1959).
- [44] Russew K, and Sommer F. Length and density changes of amorphous Pd-Cu-Ni-P alloys due to structural relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319:289–296 (2003).
- [45] Suh D, and Dauskardt R. H. Effect of open-volume region son relaxation time scales and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Bebulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317:181–186 (2003).
- [46] Mao M, Altounian Z, and Brüning R. X-ray diffraction study of structural relaxation in metallic glasses. *Physical Review B*, 51(5):2798–2804 (1995).
- [47] Taub A. I, and Spaepen F. The kinetics of structural relaxation of a metallic glass. *Acta metallurgica*, 28:1781–1788 (1980).
- [48] Koebrugge G.W, et al. Structural relaxation in amorphous Pd-Ni-P. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(4):753–760 (1992).
- [49] Caër G, and Dubois J.M. Amorphous Materials - 6. Study by Mossbauer Spectrometry of amorphous metallic alloys and amorphous semiconductors. *Revue de Physique Appliquée*, 15(6): p. 1049-1056 (1980).

- [50] Baxter D.V, Williams A, and Johnson W.L. Studies of the metallic glass $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 61(2): p. 409-414 (1984).
- [51] Ma H, Ma E, and Xu J. A new $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}$ bulk metallic glass with strong glass forming ability, *Journal of Materials Research*. 18 No.10 p.2288-2291 (2003).
- [52] Davies H.A, and Lewis B.G. Generalized kinetic approach to metallic glass formation. *Scripta Metallurgica*, 9(10): p. 1107-1112 (1975).
- [53] Inoue A, and Takeuchi A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering A* 375-377,16-30 (2004).
- [54] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48(1): p. 279-306 (2000).
- [55] Yavari A.R, and Inoue A. Volume effects in bulk metallic glass formation. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 554: p. 21-30 (1999).
- [56] Lu Z.P, and Liu C.T. A new glass forming ability criterion for bulk metallic glasses, *Acta Materialia* 50 , 3501-3512 (2002).
- [57] Chen Q, Shen J, Zhang D, Fan H, Sun J, and McCartney D.G. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A* 433, 155-160 (2006).
- [58] Pang S.J, Zhang T, Asami K, Inoue A. Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance, *Corrosion Science* 44 (2002) 1847-1856.
- [59] Zhao Y.H, Luo C.Y, Xi X.K., Zhao D.Q, Pan M.X, Wang W.H. Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content, *Intermetallics* 14, 1107-1111 (2006).
- [60] Chen Qing-Jun et al. Glass-forming ability an Iron-based alloy enhanced by Co addition and evaluated by a new criterion, *chinese physics letter*, vol.22, No.7, 1736 (2005)
- [61] Kenji Amiya and Inoue A. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm Bulk Metallic Glasses with High Strength and High Glass-Forming Ability, *Materials Transactions*, vol.47, No.6 pp.1615 to 1618 (2006).
- [62] SEVA (producteur de Fibrafl ex), BP 176, 71105 Châlon-sur-Saône, www.saint.gobain-seva.com
- [63] Park J.M, Park J.S, Na J.H, Kim D.H. *Materials Science and Engineering A* 435-436 (2006)
- [64] Song D.S, Kim J.H, Fleury E, Kim W.T, Kim D.H. *Journal of Alloys and Compounds*. 389 -159 (2005)
- [65] Gebert A, Eckert J, and Schultz L. Effect of oxygen on phase formation et thermal stability of slowly cooled $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ metallic glass. *Acta Materialia*, vol.46, p.5475-5482 (1998).
- [66] Jörg F. L. Bulk metallic glasses. *Intermetallics*, (11), 529-540 2003°.
- [67] Nagel, S.R., Thermoelectric power and resistivity in a metallic glass. *Physical Review Letters*, 41(14): p. 990-993 (1978).
- [68] Yong L, et al. Superconductivity and negative temperature coefficient of the resistivity of bulk metallic glass $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$. *Acta Physica Sinica*, 53(3): p. 844-849 (2004).
- [69] Yavari A.R, Oliveira M.F, and Botta F.W.J. Shaping of bulk metallic glasses by simultaneous application of electrical current and low stress. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 644: p. L12.20 (2001).

- [70] Zhang W, Zhang G, Inoue A. Synthesis and Mechanical Properties of New Cu-Zr-based Glassy Alloys with high Glass-Forming-Ability. *Advanced Engineering Materials*, pp 1034-1038 (2008).
- [71] Amorphous zirconium alloy is twice as strong as steel. *Advanced Materials and Processes*, 5-1998, p 9
- [72] Un nouveau verre métallique aux propriétés prometteuses : Dépêche IDW, communiqué de presse de l'université de Darmstadt, 17/06/2005
- [73] Wang W.H, Dong C, Shek C.H. *Materials and Science Engineering R* 44 – 45 (2004)
- [74] Schroers J. Processing of bulk metallic glass. *Advanced Materials* 22, 1566-1597, (2010).
- [75] Valque S. Procédé d'extrusion de verres métalliques. Rapport Groupe GPM2, Laboratoire SIMAP INP Grenoble (2008).
- [76] Brinell J. A. 2^{ème} Congrès International des Méthodes d'Essais, Paris (1901)
- [77] Pethica J. B, Hutchings R, and Oliver W. C. *Philosophical Magazine*, vol A 48 (4) pp.593-606 (1983)
- [78] Loubet J. L, Georges J. M, Marchesini O, and Meille G. Vickers indentation curves of Magnesium oxide (MgO). *Journal Tribology*, vol 106 pp. 43- 48 (1984)
- [79] Oliver W. C and Pethica J. B. Method for continuous determination of elastic stiffness of contact between two bodies, US Patent N^o 4848141.v
- [80] Doerner M.F and Nix W.D. *Journal of Materials. Research*, 1 601(1986).
- [81] Pethica J. B. Ion Implantation metals, *Proceedings of the 3rd international conference on Modification of surface Properties of Metals by Ion Implantation*, Manchester, 147(1981).
- [82] Malzbender J, den Toonde J.M.J., Balkenende A.R, and With G. *Materials and Science Engineering. R* 36, 47 (2002).
- [83] Johnson K. L. Contact mechanics, *Cambridge University Press*, (1985)
- [84] Hertz H. On the contact of elastic solids. *J Reine Angew Math* 92 (1881) 156-171. Translated and reprinted in English. In Hertz's miscellaneous paper. London, Macmillon & Co, [chapter 5] (1896)
- [85] Hertz H. On hardness. *Verh Ver Beforderung Gewerbe Fleisses* (1881) 410. Translated and reprinted in English. In Hertz's miscellaneous paper. London, Macmillon & Co, [chapter 6] (1896).
- [86] Doerner M. F, and Nix W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials*, 1(4) 601-609 (1986).
- [87] Sneddon I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussineq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.* 3- 47(1965)
- [88] Yu W, and Blanchard J. Analytical Models for Hardness, *Journal of Materials. Research* 11, 1 (1996)
- [89] Oliver W. C, and Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials. Research*, 7 (6) 1564-1583(1992).
- [90] Pharr G. M, and Bolshakov A. Understanding nanoindentation unloading curves *Journal of Materials. Research* 17 (10) 2660-2671 (2002)
- [91] Oliver W. C, and Pharr G. M, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology ; *J Journal of Materials. Research* 19, N^o1, 3-20 (2004)

- W.C [92] Martin M, and Troyon M. Fundamental relation used in nanoindentation : Critical examination based on experimental measurements. *Journal of Materials. Research* 17 (9) 2227-2234, (2002).
- [93] Woïrgard J, and Daegenton J. C. An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurement. *Journal of Materials. Research.*, 12 (9) ; 2455-2458 ; (1997).
- [94] King R. B. Elastic analysis of some punch problems for layered medium. *International journal of solids structure* 23 (12) 1657-1664 (1987)
- [95] Field J. S, Swain M. V. A simple predictive model for spherical indentation. *Journal of Materials*. Vol. 8 N0. 2 (1993)
- [96] Knoll M. Z. *Technical Physics* 16, 467 (1935).
- [97] Von Ardenne M. *Technical Physics* 109, 553 (1938).
- [98] Von Ardenne M. *Technical Physics* 19, 407(1938).
- [99] Loubet J.L, Georges J.M, Marchesini O, Meille G. *Journal of Tribology* 106,43 (1984).
- [100] Oliver W.C . *Journal of Materials. Research* 11, 15 (1986).
- [101] Nix W.D. *Metallurgical and Materials Transaction* 20A, 2217 (1989).
- [102] ISO 14577-2 Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 2: Verification and calibration of testing machines. Section 4: Direct verification and calibration.
- [103] Kramer M J, Mecco H, Dennis K W, Vargonova E, McCallum R W and Napolitano R E *Journal of non-crystalline solids* 353, 3633 39 (2007).
- [104] Wanderka N, Czubyko U, Schubert-Bischoff P, and Macht M.P. Primary crystals in ZrTiCuNiBe bulk glasses. *Materials Science and Engineering*, vol.A270, p.44-47 (1999).
- [109] Inoue A, Chen B.L, Chang C.T. *Intermetallics* 14, 936–944(2006)
- [110] Inoue A. Bulk amorphous alloys : preparation and fundamental characteristics, *Materials science foundations* 4, TTP *Trans Tech Publications* (1998)
- [111] Saida J, Matsushita M, Li C, and Inoue A. Formation of the icosahedral quasicrystalline phase un Zr₇₀Pd₃₀ binary glassy alloy. *Phil. Mag. Letters*, vol.81, p.39-44 (2001).
- [112] Aycan. B.T, Baricco. M, Fe-based bulk metallic glasses with Y addition, *Journal of alloy Compounds* 190 (8) 14569-14573 (2006).
- [113] Takeuchi A, Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys, *Materials Transactions JIM* 41, 1372 (2000).
- [114] Boer F.R, Boom R, Mattens W.C.M, Miedema. A.R, Niessen. A.K. Cohesions in metals, North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, (1989).
- [115] Pang. S.J, Zhang. T, Asami. K, Inoue. A, Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance, *Corrosion Science* 44, 1847-1856 (2002).
- [116] Wanga. Z.M, Mab. Y.T, Zhanga. J, Houa. W.L, Changa. X.C, Wanga. J.Q, Influence of yttrium as a minority alloying element on the corrosion behavior in Fe-based bulk metallic glasses, *Electrochimica Acta* 54, 261–269 (2008).
- [117] Farmer J. C, Branagan D. J, C. A. Blue, J. D. K. Rivard, L. F. Aprigliano, N. Yang, J. H. Perepezko, and M. B. Beardsley. Corrosion Characterization of Iron-Based High-Performance Amorphous-Metal Thermal-Spray Coatings, (Paper presented at the 2005 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, Denver, Colorado, 17-21 July 2005).

- [118] Pang S, Zhang T, Asami K, and Inoue A. New Fe-Cr-Mo-(Nb, Ta)-C-B glassy alloys with high glass-forming ability and good corrosion resistance, *Materials Transactions JIM* 42, 376 (2001).
- [119] Chattoraj I, Baunack S, Stoica M, and Gebert A., Electrochemical response of $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$ bulk amorphous alloy in different aqueous media, *Mater and Corr.* 55, 36 (2004).
- [120] Fischer-Cripps « Nanoindentation », A.C. Fischer-Cripps, *Mechanical engineering series*, Springer (2004).
- [121] Rouxel J.C, et al. Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy., *Journal of non-crystalline solids* 344, 26-36 (2004).
- [122] Tabor D. The hardness of metals. Oxford University Press, London, U.K., 1951.
- [123] Lee Y.H, Kim J.Y, Park J. S, Nahm S.H, Kwon D. Characterization of inelastic deformation in metallic glass using instrumented indentation, *Journal of materials processing technology* 187-188, 794-797(2007).
- [124] Schuh C.A, and Nieh T.G. A survey of instrumented indentation studies on metallic glasses. *Journal of Materials Research*, 19(1): p 46-57 (2004).
- [125] Johnson K.L. The correlation of indentation experiments. *Journal of mechanical physic solids* 18., 115-126 (1970).
- [126] Bückle H, Westbrook J.W, Connard H, The Science of Hardness Testing and its Applcations, *American Society for Metals*, Metals Park, OII, p. 453 (1973).
- [127] Lee Y.H, Kim. J.Y, Park J. S, Nahm S.H, Kwon D, Loading rate effect on inelastic deformation in a Zr-based bulk metallic glass, *Materials science and engineering A* 449-451&185-188 (2007).
- [128] Hainsworth S.V, et al. Analysis of Nanoindentation Load- displacement Loading Curves. *Journal of Materials Research*, 11, 1987-1995.
- [129] Schuh C.A, and Nieh T.G. Rate dependence of serrated flow during nanoindentation on a bulk metallic glass. *Journal Materials Research*. 17(7) : 1651-1654, (2002).
- [130] Schuh C.A, et al. The transition from localized to homogeneous plasticity during nanoindentation of an amorphous metal. *Philosophical Magazine*, 83 : 2585-2597, (2003).
- [131] Moser B., Kuebler J, and Meinherd H. Observation of instabilities during plastic deformation by in-situ SEM indentation experiments. *Advanced Engineering Materials*, 7(5) : 389-392 (2005).
- [132] Greer A.L, Castellero A, Madge S.V, Walker I.T, Wilde J.R, *Materials Science and Engineering A*. 375-377:759: (2004).
- [133] Schuh C.A and Nieh T.G. *Acta Materialia* 51:87: (2003).
- [134] Tam R.C.Y. and Shek C.H. Relaxation and crystallization of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk amorphous alloys. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 364 (1-2): p. 198-201 (2004).
- [135] Inoue A, Zhang T, and Kim Y.H. Synthesis of high strength bulk amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloys with a nanoscale secondary phase. *Materials Transactions Jim*, 38(9): p. 749-755 (1997).
- [136] Gu X.J, Poon S.J, & Shiflet G.J. Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research* 22,344–351 (2007).

- [137] Hertz H. Über die Berührung fester elastische Körper. *J. Reine und angewandte Mathematik* 92, 156-171 (1882)
- [138] Johnson K. L. Contact mechanics, *Cambridge University Press*, (1985)
- [139] François D, Pineau D. A, Zaoui A. Comportement mécanique des matériaux (élasticité et plasticité). *Editions Hermès, Paris*, 1991, 1992
- [140] Stoica M, Degmova J, Roth S, Eckert J, Grahl H, Schultz L, Yavari A, Kvik A, & Heunen, G. Magnetic properties and phase transformations of bulk amorphous Fe-Based alloys obtained by different techniques. *Materials Transactions* 43,1966–1973 (2002).
- [141] Stoica M, Eckert J, Roth S, Zhang Z, Schultz L, & Wang W. Mechanical behavior of Fe_{65.5}Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂C₅B_{5.5} bulk metallic glass. *Intermetallics* 13,764–769 (2005).
- [142] Pang S, Pang T, Asami K, & Inoue A. Effects of chromium on the glass formation and corrosion behavior of bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys. *Materials Transactions JIM* 43,2137–2142 (2002).
- [143] Bitoh T, Makino A, Inoue A, & Greer A. Large bulk soft magnetic [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ glassy alloy prepared by B₂O₃ flux melting and water quenching. *Applied Physics Letters* 88,182510 (2006).
- [144] Bitoh T, Makino A, Inoue A, & Greer A. Formation of Large Bulk [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ Glassy Alloy by Flux Melting and Water Quenching. *In Mater. Res. Soc.Symp.Proc.* 903E, vol. , A. & Yavari, A. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. *Philosophical Magazine Letters* 86,267–275 (2006).
- [146] Stoica M, Hajlaoui K, Das J, Eckert J, & Yavari A. R. Fe Nb Bulk metallic glass with high boron content. *Reviews on Advanced Materials Science* 18,61–65 (2008).
- [147] Long Z.L, Shao Y, Xie G.Q, Zhang P, Shen B.L, & Inoue A. Enhanced soft magnetic and corrosion properties of Fe-based bulk glassy alloys with improved plasticity through the addition of Cr. *Journal of Alloys and Compounds* 462,52–59 (2008).
- [148] Li X, Chang C.T, Kubota T, Qin C.L, Makino A, & Inoue A. Effect of Cr Addition on the Glass-Forming Ability, Magnetic, Mechanical and Corrosion Properties of (Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.096}P_{0.048})(100-x)Cr-x Bulk Glassy Alloys. *Materials Transactions* 49,2887–2890 (2008).
- [149] Liu F, Pang S, Li R. & Zhang T. Ductile Fe-Mo-P-C-B-Si bulk metallic glasses with high saturation magnetization. *Journal of Alloys and Compounds* 483,613–615 (2009).
- [150] Siegel U. Strukturelle, thermische und mechanische Charakterisierung von amorphen Eisenbasislegierungen und Glasmatrixkompositen. Ph. D. thesis, TU Dresden (2010).
- [151] Gostin F, Siegel U, Mickel C, Baunack S, Gebert A, & Schultz L. Corrosion behavior of the bulk glassy (Fe_{44.3}Cr₅Co₅Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})(98.5)Y_{1.5} alloy. *Journal of Materials Research* 24, 1471–1479 (2009).
- [152] Gu X.J, Joseph Poon S, Shiflet Gary J, Michael W. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure. *Acta Materialia* 56, 88–94 (2008)
- [153] Babilas R, Nowosielski R. Iron - based bulk amorphous alloys. *Archives of Materials Science and Engineering* 44, 5-27 (2010).

Listes des publications et communications

- N. Seghairi, Badis Bendjemil, Gabriel Lavorato, Alberto Castellero and Marcello Baricco, Preparation and Characterization of Fe-Based Metallic Glasses with Pure and Raw Elements, *Chinese Phys. Lett.* 29 118102, 2012
- N. Seghairi, Badis Bendjemil, Gabriel Lavorato, Alberto Castellero and Marcello Baricco, Préparation et caractérisation d'un alliage mere d'un verre métallique à base de fer, Journées Annuelles de la SF2M 2012, Société Française de Métallurgie et de Matériaux.
- Hafs Ali, Bendjemil Badis, Seghairi Nassima, Baricco Marcello, Glass forming ability and mechanical properties of $Zr_{59}Ti_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ bulk metallic glasses, *International Journal of Nanoelectronics and Materials* Vol 5, No. 2, 2012, 151 to 159.
- B. Bendjemil, N. Seghairi, W. Ramdane, A. Hafs, M. Schubert, and D. Vrel, SHS Quenching as a Route to Bulk Glassy $Fe_{34}Co_{34}B_{10}Si_{14}Nb_8$ Alloys, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Volume 16, Number 4, 2007.
- B. Bendjemil, N. Seghairi, A. Bouchareb, A. Hafs, M. Baricco Effect of magnetic field and boron addition on the structural and magnetic properties of the rapidly solidified $Fe_{60}Nd_{35}Al_5$ master alloys magnet by suction casting. *Int. J. Nanoelectronics and Materials* 3 (2010) 35-42.
- B. Bendjemil, J. Bougdira, N. Seghairi, W. Ramdane, A. Hafs, S. Habes, and D. Vrel, Synthesis of $I-Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$ quasicristal by thermal explosion: effect of AlCu doping on the magnetic properties, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Volume 16, Number 4, 2007.