

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID - TLEMCEEN  
FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES  
RENOUVELABLES



*Mémoire pour l'obtention du  
Diplôme de Magistère  
Spécialité : Nano physique et Nanotechnologie  
Présenté par NOR Bouchra*

Sur le Thème

Influence de la relaxation structurale sur le comportement de verres  
métalliques massifs

Directrice :

M<sup>me</sup> RAHMOUN Khadidja

*Maître de conférences, Université de Tlemcen*

*Année Universitaire: 2012/2013*



## REMERCIEMENTS

Je commence par remercier **Dieu** le tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la santé qui m'ont permis de couronner toute une carrière d'étude par ce présent travail.

Je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements à **Mme RAHMOUN Khadidja**, Maitre de Conférence A, Tlemcen, qui a su me guider et m'a initié dans un monde de recherche passionnant pour sa disponibilité, ses précieux conseils ; ses orientations et ses critiques constructives.

Ce travail a été réalisé au LARMAUR, laboratoire de Recherche en Mécanique Appliquée de l'université de Rennes1, sous la direction des Professeurs **Jean-Christophe SANGLEBOEUF** et **Tanguy Rouxel**. Je tiens à leur remercier de m'avoir accueillie dans le groupe et d'avoir dirigé ces travaux avec efficacité. Je leur exprime ma reconnaissance.

Je tiens à remercier tous les membres de jury et plus particulièrement le Professeur **Tayeb Benouaz** pour avoir présidé ce jury ainsi que les professeurs : **N.E Chabane Sari**, **Ghaouti Bassou** et **Abdelhalim Benmansour** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Certains des expériences dans ce travail ont été réalisées en collaboration avec des laboratoires extérieurs. Un grand merci à **Franck Tessier** (Sciences Chimiques de Rennes, équipe verres et céramiques) pour la diffraction des rayons x, à **Joseph Le Lannic** (centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse) pour la microscopie électronique à balayage et à **Francis Gouttefangeas** pour l'EDS.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire, notamment **Dr SARI Abdelhamid** et **Mlle DERGAL Asma** pour la documentation.

Pour finir, je voudrais dédier cette thèse à mes parents qui, grâce à leur soutien durant toutes ces années, m'ont offert la possibilité de faire ce que j'aimais..

# Sommaire

Introduction générale .....	03
-----------------------------	----

## *Chapitre I : Généralités sur les verres*

I.1 Introduction .....	05
I.2 Définition du verre .....	06
I.3 Transition vitreuse.....	06
La température de transition vitreuse $T_G$ .....	09
I.4 Conditions d'obtentions .....	09
I.5 Classification des verres .....	09
1. Les verres sodocalciques .....	10
2. Verres au plomb .....	10
3. Verres borosilicatés .....	11
4. Verres d'oxydes .....	11
5. Verre de silice .....	11
6. Les vitrocéramiques.....	12
7. Verre photochromique .....	12
8. Les verres fluorés .....	13
9. Les verres de chalcogénure.....	13
10. Verres métalliques .....	13
I.6 Les procédés de la Formation du verre à partir d'une phase liquide .....	14
I.6.2. Etapes.....	14
<input type="checkbox"/> Opérations préliminaires .....	14
<input type="checkbox"/> Conditionnement thermique.....	14
I.7. Propriétés des verres .....	15
A. Propriétés optiques des verres .....	15
1. Transparence .....	15
2. Absorption .....	16
3. Réfraction .....	16

4. Filtres optiques .....	16
B. Propriétés thermiques .....	17
1. Chaleur spécifique.....	18
2. Conductivité thermique.....	18
3. Dilatation thermique.....	18
C. Propriétés électriques des verres.....	19
1. Conductivité électrique.....	20
2. Propriétés diélectriques .....	20
D. Propriétés mécaniques.....	20
1. Résistance mécanique .....	21
2. Masse volumique .....	21
3. La dilatabilité .....	22
4. Dureté.....	22
5. Élasticité.....	22
6. Comportements inélastiques.....	24
I.8 Conclusion .....	28

## *Chapitre II : Les verres métalliques*

II.1 Introduction .....	30
II.2 Méthodes d'élaboration des verres métalliques .....	31
II.3 Élaboration de l'alliage .....	32
II.4 De l'état vitreux à la cristallisation.....	33
II.5 propriétés mécaniques des verres métalliques.....	36
1. Structure des verres métalliques	
2. Les verres métalliques massifs	
3. Relaxation structurale	
4. Renforcement de verres par des nanoparticules	
II. 6 Verre métallique a base de zirconium.....	40
II. 6 Verre métallique a base de zirconium.....	40
II. 7 Les propriétés magnétiques des verres métalliques.....	41
II.8 Les domaines d'application et les évolutions.....	42
II.9 Des verres métalliques à base de titane renforcés par des nanotubes de carbone.....	44

## *Chapitre III : Techniques expérimentales*

III.1 Introduction.....	46
III.2 Origine du matériau et préparation des échantillons .....	46
III.3 Méthodes d'observation .....	46
a. <i>Microscope optique</i>	
b. <i>Le microscope électronique à balayage</i>	
III.4 Mesures thermomécaniques.....	52
III.4.1 Mesure de modules élastiques à température ambiante .....	52
III.4.2 Mesure de dureté « indentation » .....	53
III.4.3 Nano-indentation .....	55
III.4.4 RFDA (Resonant Frequency and Damping Analyser).....	60
III.5 Mesures physiques .....	64
III.5.1 La diffraction des rayons x.....	64
III.5.2 Spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry = EDS).....	66
Principe .....	66
Réalisation du détecteur .....	66
Traitement de l'information.....	67

## ***Chapitre IV : caractérisation structurale et mécanique du verre***

IV.1 Introduction .....	69
IV.2 Modules d'élasticité .....	69
IV.3 Récapitulatif des propriétés mécaniques à température ambiante du verre brut .....	69
IV.4 Evolution des propriétés mécaniques(RFDA) .....	70
A. Description de l'expérience .....	70
B. Résultats et discussions .....	73
C. Oxydation en surface de l'amorphe .....	74
D. Mesures des propriétés mécaniques à température ambiante après chauffage .....	75
IV.5 Diffraction des rayons x .....	76
IV.6 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	80
IV.7 L'analyse chimique par EDS .....	83
IV.8 <i>Nano indentation Hysitron Ti-950</i> .....	87
IV.9 Conclusion .....	90
Conclusion générale.....	91



# ***Introduction***

La découverte des verres métalliques dans les années 60 et 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 étaient produits sous la forme de rubans d'une épaisseur de 20 à 30  $\mu\text{m}$  ce qui permettait assez peu d'espoir d'application.

Une autre propriété intéressante des verres métalliques est de pouvoir être mise en forme à basse température par rapport à la température de fusion. La mise en forme peut également s'effectuer aisément à une température appropriée, mais, comme nous le verrons tout au long de ce mémoire, *cette montée en température entrainera une déstabilisation du matériau conduisant à une cristallisation plus au moins tardive selon les compositions des alliages, faisant perdre alors à ces matériaux toutes les qualités que lui conférait l'état amorphe.*

Bien que fragile, en traction par exemple, on peut étudier leur plasticité par indentation. Il semble, qu'à l'instar des polymères vitreux, leur plasticité soit influencée par la pression hydrostatique imposée, et ceci de façon de plus en plus prononcée avec la température.

Les verres métalliques massifs ont été au début des années 1990 par Akihisa Inoue et son équipe de la Tohoku University au Japon. Ils ont ouverts la voie à la réalisation d'objets massifs autant résistants que l'acier mais hautement élastiques, comme des scalpels, des raquettes de tennis ou des clubs de golf.

Mais ils sont toujours cassants, ce qui en interdit l'usage en aéronautique et en astronautique par exemple.

Douglas Hofmann et William Johnson semblent avoir trouvé un moyen de résoudre ce problème avec un alliage faisant intervenir du béryllium, du titane, du zirconium, du cuivre et du niobium, refroidi de telle sorte que des dendrites de titane, zirconium et du niobium se forment dans l'alliage. En contrôlant la taille de ces dendrites, ces chercheurs ont obtenu un BMG moins cassant et plus ductiles. Les dendrites, en effet, s'opposent à la propagation des fissures dans le matériau quand il est soumis à des contraintes. On se rapproche des conditions nécessaires pour obtenir des gros objets moulables comme des matières plastiques, élastiques comme celles-ci mais deux fois plus résistantes que du titane ou de l'acier ordinaire.

En 2004, Daniel Miracle publia un résultat théorique montrant qu'un ordre cristallin existerait. Howard Sheng reprend ces travaux pour déterminer la validité de ceux-ci. Il développe avec son équipe à l'université Jhon Hopkins une nouvelle technique d'observation par diffraction des rayons X. A cela se rajoute ce que des chercheurs du laboratoire national

d'Oak Ridge (USA) ont fabriqué, un acier amorphe (verre métallique) sous forme de type de 12 millimètres, là où les précédentes expériences ne dépassaient pas les 4 millimètres. Ceci permet de commencer à envisager les applications industrielles.

Les verres métalliques massifs présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles comme une déformation élastique d'environ 2% ou de hautes limites d'élasticité (jusqu'à 5 GPa). Ainsi par exemple, la caractérisation des propriétés mécaniques a montré que les verres métalliques possèdent une bonne résistance mécanique alliée à une ténacité élevée.

Le test d'indentation est un essai facile à mettre en œuvre pour étudier les mécanismes d'écoulement de la matière. En effet, des indenteurs pointus génèrent des champs de contrainte très élevés au contact avec le matériau indenté, ce qui permet d'activer les bandes de cisaillement.

Il existe de nombreuses méthodes d'élaboration des verres métalliques. On peut citer la trempe sur roue qui a permis d'obtenir les premiers verres métalliques dans les années 60, le mécano synthèse qui part d'un alliage sous forme de poudre et qui par l'introduction d'un très grand nombre de défauts par broyage permet d'aboutir à un alliage amorphe sous forme de poudre. Actuellement la technique d'élaboration la plus utilisée pour obtenir des verres métalliques massifs est la trempe sous vide en moule refroidi. Du fait de la trempe, on se propose d'étudier l'influence de sa stabilisation sur le comportement mécanique.

Dans un premier temps, nous avons étudié théoriquement les différentes propriétés de ces matériaux. En particulier, nous insisterons sur l'évolution des propriétés mécaniques avec la température afin de déterminer les comportements viscoélastique et viscoplastique de ce type de matériau amorphe.

Dans la partie expérimentale, nous allons étudier la compression et la nano-indentation instrumentée sur des verres métalliques massifs à base Zr, préalablement recuits (relaxation structurale), et ceci pour différentes températures de 25 à 450°C.

Nous tenterons de mettre en évidence la déstabilisation du matériau par des méthodes de mesure globale des propriétés du BMG (Dureté Vickers, échographie ultrasonore, la technique d'excitation par impulsion RFDA). Aussi la microscopie électronique à balayage, l'Analyse chimique par EDS et la diffraction des rayons x nous a semblées des bons moyens techniques d'investigation pour apporter de nouvelles informations.

# *Chapitre I : Généralités sur les verres*

## I.1 Introduction

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité [1].

Le verre est un des états de la matière les plus complexes. Son acte de naissance, vieux comme la terre ou la lune, puisqu'il existe des verres naturels âgés de 4 milliards d'années et les conditions de sa genèse restent pleins de mystères comparé aux autres solides qui nous entourent comme la pierre, le ciment, le sel, le métal,... etc. [2]

La technique du verre apparaît probablement au Proche-Orient (Égypte et Mésopotamie) autour du III<sup>e</sup> millénaire avant J-C. La production de verre reste florissante en Égypte et en Mésopotamie jusqu'à 1200 avant J-C environ, puis elle se tarit pendant plusieurs décennies.

Entre 1890 et 1910, l'Art nouveau s'impose dans les pays occidentaux. Louis Comfort Tiffany aux États-Unis, Émile Gallé et la société des frères Daum (fondée en 1889) en France constituent les principaux artisans de ce style. Ils produisent des verres de formes naturalistes, aux lignes sinueuses, aux couleurs exotiques et aux effets de surface inhabituels.

Vers 1917 Adams et Williamson résolvent le problème de la recuission et on assiste aussi à l'introduction des oxydes de terres rares dans les compositions.

Ceci a progressivement introduit la méthode scientifique. En Grande-Bretagne, le département de la technologie verrière à l'université de Sheffield, dirigé par Turner, a mis au point dès 1920 les mesures systématiques des propriétés physiques des verres les plus variés. Il s'en est suivi imperceptiblement une généralisation de la notion du verre, ce terme commençant à être appliqué pour désigner d'une manière générale un solide non cristallin quelconque et non plus seulement un verre d'oxyde.

Les travaux de Tammann (1930) ont consacré ce point de vue en orientant les recherches vers la compréhension générale de l'état vitreux considéré comme un état d'agrégation de la matière.

Les approches d'abord purement phénoménologiques ont été progressivement orientées vers les études de plus en plus structurales.

Mais ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que débute véritablement l'interaction étroite entre la recherche scientifique et la technologie verrière. La période

1950-1960 peut être à juste titre considérée comme celle qui a vu l'épanouissement de la véritable science de verre. Toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été successivement appliquées à l'étude des verres et cet effort va en croissant comme en témoignent de très nombreux travaux scientifiques et techniques issus des laboratoires et Centres de Recherche dans le monde.

A côté des applications classiques qui rendent les verres indispensables à l'économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique), on assiste à l'apparition des techniques nouvelles utilisant les verres (laser, téléphonie sur fibres optique, conversion de l'énergie) où le verre apporte des solutions originales.

La structure de verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide.

Ce premier chapitre est consacré à une description détaillée de l'état vitreux, ses propriétés principales (optiques, thermiques, électriques et mécaniques) et les méthodes industrielles d'élaboration des verres.

## **I.2 Définition du verre**

Si dans le langage commun, le verre est souvent associé au matériau transparent et fragile utilisé pour la fabrication des vitres, il a un sens beaucoup plus vaste et moins facile à définir dans le langage scientifique. Il existe d'ailleurs plusieurs définitions différentes. Selon Zarzyki, la définition la plus convenable est la suivante : « un verre est un solide non - cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [4] . Dans cette définition, une distinction claire est faite entre les matériaux amorphes et les verres. En effet, seuls les verres ont la faculté de passer progressivement et de manière réversible à un état de plus en plus fluide lorsque l'on élève la température.

## **I.3 Transition vitreuse**

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. [3]

Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce qu'on appelle « *la transition vitreuse* ».

### • La température de transition vitreuse $T_G$

Pour une étude de ce processus, il est possible de suivre l'évolution d'une variable thermodynamique (le volume spécifique  $V$  ou l'enthalpie  $H$ ), en fonction de la température.

La figure I.1 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à  $T_L$  Pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient identique à celui du liquide primitif, puis à partir d'une certaine température  $T_G$ , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine du solide cristallin. En revanche à cette température  $T_G$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de  $T_G$ , la substance obtenue au-dessous de  $T_G$  qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre. [3]

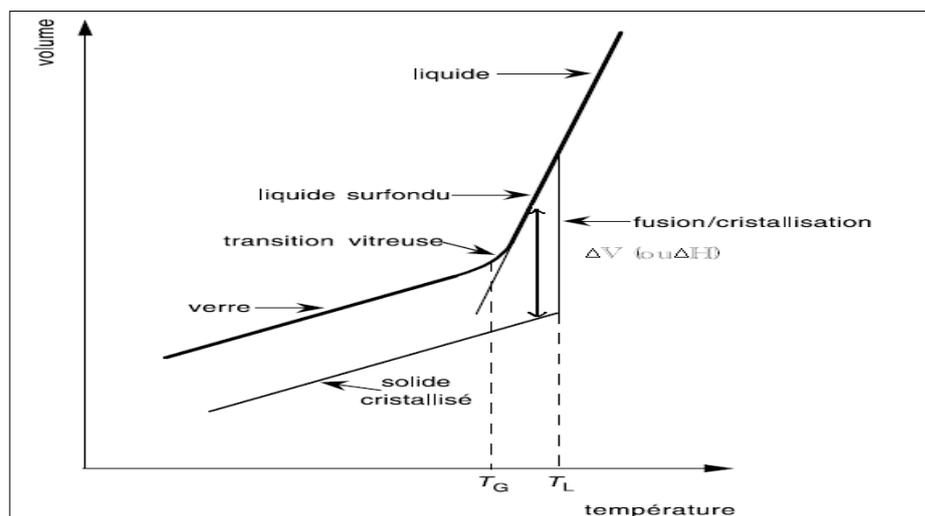


Figure I. 1 : Variation du volume ( $V$ ) en fonction de la température.

La température  $T_G$  étant appelée température de *transition* ou de *transformation vitreuse*. La viscosité du liquide décroît continuellement lorsque la température s'abaisse et le passage par  $T_G$  correspond à une viscosité de  $10^{13}$  poise.

La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.

La transition vitreuse pour un liquide donné, ne se produit pas à une température fixe, mais varie selon la vitesse de refroidissement (ou de chauffage). Un refroidissement rapide a pour effet de décaler le coude définissant  $T_G$  dans le sens des températures plus élevées, alors

qu'un refroidissement lent déplace  $T_G$  vers des températures plus basses (Figure I.2). C'est dans ce sens qu'il est préférable de substituer à  $T_G$  la notion « d'intervalle de transition vitreuse » ou domaine de transition  $[T_G]$  dont les bornes supérieure et inférieure sont respectivement déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes utilisées pour déterminer  $T_G$ . [3]

Le liquide surfondu est en équilibre à chaque température. Dans l'intervalle de la transition vitreuse, on l'appelle d'ailleurs « le liquide d'équilibre » ; ses propriétés sont indépendantes de son passé thermique. En revanche un verre est, au point de vue thermodynamique, un système hors-équilibre ; ses propriétés dépendent, quoique marginalement, de son passé thermique. [1]

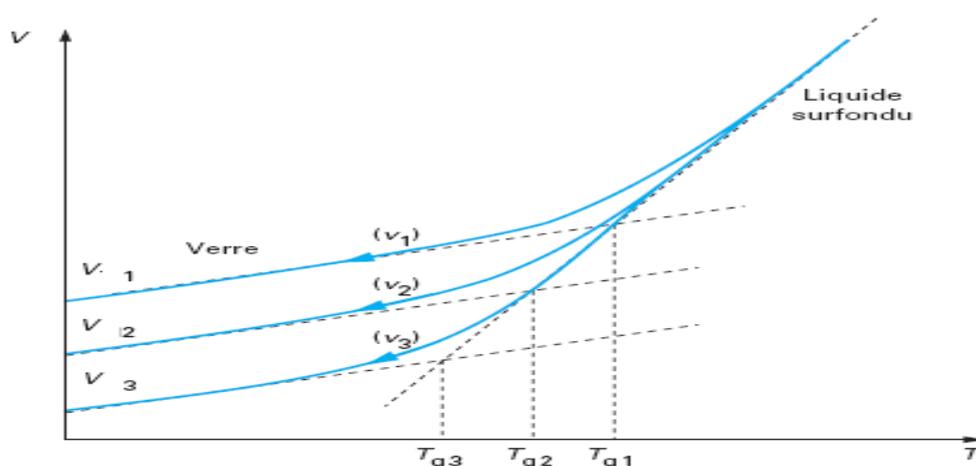


Figure I. 2 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la transition vitreuse.

En 1946, Tool, à la suite des nombreuses expériences qu'il avait effectuées sur la recuisson du verre, dans les laboratoires du NBS, suggéra que l'état structural d'un verre n'est totalement déterminé que si on connaît d'une part sa température réelle  $T$  et d'autre part la température à laquelle ce verre serait en équilibre, et qu'il appela sa « **température fictive** ». On admet que cette température fictive  $T_F$  est définie comme étant la dernière température à laquelle le matériau a atteint son état d'équilibre dans le liquide surfondu avant la trempe. En d'autres termes, la température fictive est la température à laquelle le liquide surfondu est figé. [1]

La notion de la température fictive est très utile lorsqu'il s'agit de prévoir, par le calcul, les propriétés d'un verre à partir de son histoire thermique.

## I.4 Conditions d'obtentions [5]

Normalement, lorsqu'un liquide est refroidi, on assiste, à une température bien définie dépendante de la composition du liquide, à la formation d'une phase cristalline. Mais, si à cette température de début de cristallisation que l'on appelle « liquidus », le liquide présente une certaine viscosité et si en même temps, la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire. On obtient ainsi un liquide surfondu exempt de cristaux, dont la viscosité continue à augmenter avec le refroidissement pour donner enfin un solide que l'on appelle « verre ».

En théorie, l'obtention de verre dépend donc du couple (viscosité/vitesse de refroidissement). En pratique, la vitesse de refroidissement est imposée par la technique employée pour obtenir le verre sous la forme désirée : articles massifs ou creux, feuille, tige, tube, fibre, poudre...etc.

Plus important, chaque moyen de formage doit être alimenté avec un liquide ayant une viscosité bien déterminée. Cette viscosité varie, suivant la technique de mise en forme, de 10 000 poises dans le cas d'étirage, de feuilles à une dizaine de poises pour certaines productions de laines de verre. Dans tous les cas, le liquide doit présenter cette viscosité de début de formage à une température supérieure à celle du liquidus afin d'éviter la formation de cristaux dans le verre en attente. Le besoin de cette viscosité au-dessus de la température du liquidus est normalement plus contraignant que la nécessité d'éviter la cristallisation pendant le formage.

## I.5 Classification des verres

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles :

### 1. Les verres sodocalciques [6]

L'appellation sodocalcique s'applique à plus de 80% du verre produit industriellement. Il serait préférable d'utiliser une expression comme verre alcali-alcalino-terreux mais par simplicité il y a une tendance à les appeler tous sodocalciques même lorsque l'oxyde alcalin est en partie  $K_2O$  et que  $CaO$  est accompagné d'autres oxydes alcalino-terreux. Le rôle essentiel de  $Na_2O$  (ou de  $K_2O$ ) est de former avec la silice des silicates de bas point de fusion. Mais les silicates alcalins présentent l'inconvénient d'être soluble dans l'eau. Les silicates de calcium sont bien moins fusibles mais ils ne sont pas solubles.

Les verres sodocalciques modernes contiennent d'autres oxydes. On y trouve en particulier l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui, à partir de quelques dixièmes de pourcent seulement, augmente beaucoup la résistance hydrolytique.

## 2. Verres au plomb [6]

$\text{PbO}$  que Ravenscroft a introduit dans son verre pour le stabiliser le rendait aussi plus fusible qu'un verre sodocalcique et plus facile à travailler à chaud. Le plomb augmente aussi l'indice de réfraction et la dispersion de la lumière (propriétés mises en valeur dans les objets en verre taillés).

Des verres riches en plomb sont utilisés par ailleurs pour absorber les rayonnements gamma ou X dangereux. Ils furent d'abord produits pour réaliser les écrans de protection nécessaires en radioscopie puis dans les hublots d'observation pour l'industrie nucléaire. Les enveloppes des tubes à rayons cathodiques doivent absorber aussi des rayons x générés par la haute tension. Ainsi, les premiers tubes TV étaient faits entièrement en verre contenant du  $\text{PbO}$ . Un très faible jaunissement des tels verres, qui ne posait pas de problème pour l'image en noir et blanc, n'était pas acceptable pour le tube couleur.

## 3. Verres borosilicatés [6]

Otto Schott a bien trouvé la faible dispersion des borosilicates ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) qui sont maintenant couramment utilisés. Il a vu aussi que cet oxyde permet l'élaboration de verres résistant aux chocs thermiques.

Cette résistance aux chocs thermiques a été développée par Corning pour répondre à un besoin apparu dans les chemins de fer. Il s'agissait d'éviter la casse, en cas de tempête de neige, des verres des lampes de signalisation. A la silice on a ajouté un maximum de  $\text{B}_2\text{O}_3$  ainsi qu'un peu de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tout en gardant un minimum d'alcalin. Le coefficient de dilatation de la composition est d'environ  $32 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (moins de la moitié de celui d'un verre sodo-calcique) et il semble qu'il ne soit guère possible de faire mieux en ce qui concerne les verres élaborés de façon classique.

Jesse Littleton (de la firme Corning) a imaginé une troisième application pour ce type de verre, peut être la mieux connue, dans l'art culinaire. C'était le fond d'un de ces bacs d'accumulateur nickel-cadmium, découpé, qui est allé au four être le premier plat de cuisson en verre. Il s'agit du verre pyrex. Son utilisation est devenue universelle en cuisine, mais également dans les laboratoires et dans l'industrie chimique.

#### 4. Verres d'oxydes [4]

La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille des verres d'oxydes. Actuellement, elle représente plus de 90 % des verres produits. La prédominance permanente de cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières premières et température modérée d'élaboration. Tels que : les verres à un composant (formateurs de réseau :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ), les verres formés par l'association de plusieurs formateurs (des verres binaires :  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  ;  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  ;  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) et les verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans les larges limites les propriétés des divers verres résultants.

#### 5. Verre de silice [6]

On pourrait considérer la silice vitreuse comme verre spécial dans le sens qu'elle est irremplaçable pour certaines applications. Sa composition, par contre, n'était pas à inventer mais plutôt les moyens pour son élaboration. Ce verre est intéressant pour sa résistance au choc thermique, la transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique. On l'utilise notamment pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optique pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs, les hublots de la navette spatiale. Il est difficile à obtenir non seulement à cause de sa température de fusion élevée (1710 °C) mais surtout à cause de la viscosité très forte ( $10^5$  Pa.s) du liquide à cette température.

#### 6. Les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux très modernes, dans la première ne fut découvert qu'en 1954. Le point de départ est l'invention de la photo - opalisation par S.D.Stookey de Corning. Elle a trouvé toutefois quelques applications dans le domaine du vitrage sous le nom de Fotalite. Les recherches qui ont suivi cette découverte ont mis à jour d'autres nucléons plus efficaces que les colloïdes métalliques,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  en particulier.

Une vitrocéramique est obtenue par le traitement thermique d'un verre qu'on appelle verre précurseur. Ce verre est ainsi transformé en un corps microcristallin. La nature des cristaux dépend de la nature du verre précurseur. Pour que la cristallisation homogène ait lieu ; il faut la présence d'une forte densité de points de nucléation microscopiques, provenant d'une solution d'un constituant en faible concentration introduite dans le liquide verrogène. Une première famille de nucléons est constituée par certains constituants qui, comme les métaux nobles, sont solubles à haute température dans le liquide verrogène mais précipitent lors du

refroidissement sous forme d'agrégats de quelques nanomètres : or, cuivre, argent, sulfure de sélénium, sulfure de cadmium, sels fluorés. [3],[6]

### 7. Verre photochromique [6]

Les lunettes qui deviennent sombres au soleil et puis claires à nouveau à l'ombre sont une invention de Corning résultant d'une observation de W.H Armisted suivie de travaux de S.D.Stookey .Le premier avait observé des changements de couleur de verres contenant un précipité de AgCl. Le second, en réduisant la taille des particules de AgCl, a réussi à conserver la transparence du verre et, en les dopant avec du cuivre (agissant en photo sensibilisant), il a obtenu l'effet photochromique maintenant bien connu. La transformation de  $Ag^+$  en argent métallique ressemble à la réaction qui se produit sur un film photographique. Il est à noter que le degré d'assombrissement dépend des vitesses relatives des deux réactions : la photo réduction de  $Ag^+$  et l'oxydation de Ag. La première dépend de l'intensité de la lumière, la seconde de la température. Ainsi, pour un éclairage donné, l'assombrissement diminue lorsque la température augmente. Cette caractéristique rend difficile l'emploi de ce verre dans d'autres applications, celles du bâtiment par exemple.

### 8. Les verres fluorés [6]

La capacité de  $BeF_2$  de former un verre analogue à  $SiO_2$ , est connue depuis longtemps et ne représente qu'un intérêt théorique. Par contre, les verres à base de  $ZrF_4$  découverts en laboratoire en 1974 ont rapidement attiré une attention très grande pour des raisons technologiques. Pour obtenir un verre on doit combiner le  $ZrF_4$  avec d'autres fluorures. Une composition connue sous le nom de ZBLAN est 55%  $ZrF_4$ ,18%  $BaF_2$ ,5%  $LaF_3$ ,4%  $AlF_3$ , 18%  $NaF$ . Outre  $ZrF_4$ , il existe au moins trois autres « formateurs » de verres fluorés :  $AlF_3$ , $GaF_3$ ,et  $InF_3$ .

Le grand intérêt de ces verres est que le seuil d'absorption IR est repoussé au-delà de  $6\mu m$  (puisque, comparativement aux silicates, les liaisons plus faibles formées entre atomes plus lourds vibrent à une fréquence plus basse), on peut espérer développer des fibres optiques utilisant les plus grandes longueurs d'onde.

Une particularité des verres fluorés et leur utilité comme verre laser. Ayant déjà des lanthanides dans leur composition (quelques pourcent), il n'y a pas de problème de dopage. [5]

## 9. Les verres de chalcogénure

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes. On les appelle verres chalcogénures. D'une manière générale la structure locale de ces verres peut être décrite, soit comme un alliage désordonnée des éléments, soit comme un arrangement des unités chimiques ordonnées.

Actuellement les verres chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et, sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO<sub>2</sub> et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) [10].

Les verres Ge-As-Si sont susceptibles d'applications acousto-optiques comme modulateurs et défecteurs de faisceaux infrarouges à cause de leur indice de réfraction élevée et de faibles pertes acoustiques. Il en est de même des verres Ge-As-Se.

## 10. Verres métalliques [6]

Les verres métalliques sont des matériaux relativement récents, produits depuis 1960 sous forme de rubans d'épaisseur environ 0,1 mm par trempe sur roue (*melt spinning* en anglais) puis depuis environ 20 ans sous forme massive. Ces matériaux présentent des caractéristiques uniques, liées à leur structure amorphe, et font l'objet d'intenses recherches, aussi bien par des approches théoriques qu'expérimentales.

Les premiers travaux sur les verres métalliques datent de la fin des années 1950 et ils sont l'œuvre d'un chercheur du Caltech « Pol Duwez », qui a découvert le moyen de refroidir uniformément un métal à la vitesse vertigineuse de 1.000.000 K par seconde. En une durée aussi brève, les atomes de l'alliage n'ont pas le temps de former un réseau cristallin mais adoptent une structure désordonnée, vitreuse donc, rappelant celle des liquides. Les matériaux obtenus possèdent alors des propriétés remarquables.

Ils peuvent être plus résistants que le titane, plus élastiques que la céramique tout en présentant une excellente résistance à la corrosion et à l'usure ainsi qu'une bonne biocompatibilité. En outre, ils fondent à basse température (400 K environ) et peuvent être moulés aussi facilement que le plastique. Toutefois, parce qu'ils ne conduisent pas facilement la chaleur, il est difficile d'obtenir autre chose que des rubans métalliques de faible épaisseur.

Les verres métalliques combinent une résistance supérieure à celles de l'acier et du titane à une élasticité comparable à celle des plastiques. Malheureusement, ils étaient jusque-là aussi cassants que du verre et peu ductiles. Ces défauts pourraient se faire oublier à l'avenir grâce à une équipe du *California Institute of Technology* (Caltech).

## **I.6 Les procédés de la Formation du verre à partir d'une phase liquide**

### **I.6.1.Figeage d'un liquide surfondu**

La grande majorité des éléments et des composés minéraux forment, en fondant des liquides dont la viscosité est peu élevée de l'ordre de quelques centpoises. Lors de refroidissement, de tels liquides cristallisent rapidement au passage par le point de fusion (solidification), et ceci même si la vitesse de refroidissement est élevée. On peut alors certes amener parfois à l'état de sous-refroidissement passer de fines gouttelettes de liquide mais cet état ne se maintient pas, la cristallisation intervient inévitablement au cours du refroidissement.

Si cependant les atomes ou les molécules d'un liquide peuvent subir librement des déplacements relatifs importants, dans un verre ces déplacements sont restreints aux mouvements de vibration thermique autour de positions moyennes fixes. La structure d'un verre peut donc être regardée en première approximation comme celle d'un liquide figé où les unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leurs configurations respectives. [3]

### **I.6.2.Etapes**

- **Opérations préliminaires [5]**

La première étape dans l'élaboration d'un verre de composition donnée est l'analyse des matières premières (y compris les taux d'humidité) afin de permettre le calcul des quantités à peser pour chaque lot (batch) de mélange vitrifiable. La deuxième étape consiste à effectuer le mélange par lots. Cette opération s'effectue le plus souvent en présence d'un peu d'humidité pour réduire les risques de ségrégation avant l'enfournement. Dans le cas des compositions sodocalciques, on maintient la température au-delà de 36°C pour éviter le séchage du mélange par la formation de hepta et déca-hydrates de carbonate de sodium. Le carbonate anhydre employé absorbe de l'eau jusqu'à 3% du poids total du mélange pour former le monohydrate stable jusqu'à 104°C. Ainsi, pour obtenir un taux d'humidité de 1%, il faut introduire 4% en masse d'eau.

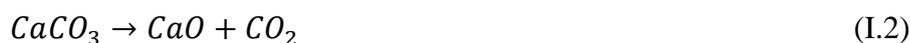
Ensuite, dans le four, on distingue trois étapes : fusion, affinage et conditionnement.

- **Fusion**

Avec l'élévation de la température, le carbonate de sodium commence à réagir avec la silice, suivant la réaction :



Vers 775°C, le carbonate, quand il est seul, fond à 850°C et donne un liquide transparent et stable. Chaque grain de sable dégage des bulles de CO<sub>2</sub> dans un liquide qui est fluide au départ mais devient de plus en plus visqueux au fur et à mesure que le carbonate se transforme en silicate. Le calcaire seul ne fond pas lorsqu'on le chauffe mais perd son CO<sub>2</sub> vers 830°C et se transforme en chaux :



La même réaction se produit dans le mélange vitrifiable et il y a une décomposition analogue de la dolomie. CaO et MgO libérés se dissolvent dans la phase liquide dont la composition s'approche de celle du verre final. La fusion est terminée lorsqu'il n'y a plus de particules solides dans ce qui est devenu une masse visqueuse remplie de bulles de CO<sub>2</sub> ainsi que de l'air et de la vapeur d'eau contenus dans le mélange pulvérulent initial.

- **Affinage**

L'affinage est l'étape au cours de laquelle les bulles disparaissent. Le calcul montre que la vitesse d'ascension d'une petite bulle dans un liquide ayant la viscosité d'une fonte de verre sodocalcique à 1450 °C est très faible.

Les bulles d'air de CO<sub>2</sub> ou de H<sub>2</sub>O piégées dans la fonte s'en échappent d'autant plus difficilement que leur taille est petite. On ajoute donc au mélange vitrifiable des substances « affinant » capables de dégager gaz ou vapeur pour augmenter la taille des bulles afin d'accélérer leur ascension. On trouve ainsi dans différents verres de faibles quantités d'oxydes arsenic ou d'antimoine, de sulfate ou de chlorures suivant la température à laquelle le verre doit être élaboré. Le As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pendant la fusion puis dégagent de l'oxygène vers 1300°C. Les sulfates se décomposent en SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> à partir de 1400 ° C tandis que le chlorure volatilise vers 1500°C.

- **Homogénéisation**

Du verre élaboré sans précautions a l'aspect de l'eau dans laquelle on vient de verser un sirop bien concentré. Cette hétérogénéité chimique, rendue visible par les variations d'indice de réfraction, peut être de faible amplitude mais être néanmoins nuisible pour les produits transparents. Une technique ancienne d'homogénéisation du verre élaboré en pot était le *maclage* : après la fusion, mais avant l'affinage, on enfonçait au fond du pot, à l'aide d'une

tringle de fer, un morceau de bois vert, saturé d'eau, ou une grosse pomme de terre. La fonte était ainsi agitée par de grosses bulles de vapeur. Le problème était le plus aigu dans l'élaboration du verre optique. La qualité a été finalement obtenue par un patient brassage du pot de verre pendant toute la durée du refroidissement lent après l'affinage. Le doigt en réfractaire (éventuellement platiné) s'appelle le **guinand**, comme son inventeur, et le procédé, **guinandage**. Nous verrons plus loin que le maclage et le guinandage, transformés, sont réapparus dans l'élaboration du verre en continu.

- **Conditionnement thermique**[3]

Au début d'un procédé de formage, la viscosité du verre fondu doit être au moins dix fois plus élevée qu'elle ne l'était pendant l'affinage. Il faut donc refroidir le verre. Ou, plutôt, on le laisse se refroidir et, pour éviter la formation de forts gradients de viscosité, on fait en sorte que ce refroidissement s'opère lentement. Autrefois il suffisait de laisser le pot dans le four que l'on cessait d'alimenter en bois ou en charbon. On appelait alors cette phase de l'élaboration la *braise*, terme qui reste aujourd'hui synonyme de conditionnement thermique.

La trempe d'un liquide surfondu n'est pas le seul moyen de produire un solide non-cristallin à partir d'une phase liquide. On peut distinguer notamment les techniques suivantes :

*a ) Réaction de précipitation et copréciptation*

Dans les procédés conventionnels d'élaboration des verres, les matières premières sont des cristaux qu'il faut porter à la température élevée du liquidus pour obtenir la structure désordonnée du liquide puis du verre. Depuis 1980 les chercheurs consacrent beaucoup d'études au procédé sol-gel qui offre la perspective d'obtenir un verre sans recourir à ces hautes températures. Cette méthode décrite pour la première fois en 1845 repose sur des réactions apparentées à la polycondensation par laquelle deux molécules se combinent avec élimination d'une molécule d'eau formant ainsi le motif élémentaire d'une macromolécule. C'est le cas par exemple des réactions d'hydrolyse et polycondensation de certains produits qui conduisent à des gels. C'est ainsi par exemple que l'on peut produire un gel de silice à partir d'une solution d'alco-oxydes. Des gels mixtes de plusieurs cations peuvent être obtenus et le gel converti en verre compact par frittage ou pressage à chaud.

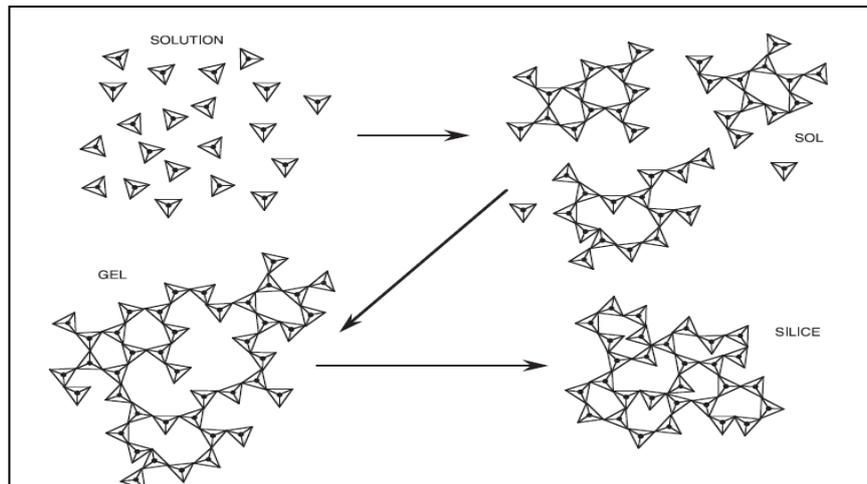


Figure 1.3 : Formation de silice par le procédé sol-gel [1]

### ***b) Réactions de polymérisation***

Elles sont à la base de la synthèse des composés macromolécules organiques, soit par addition, soit par condensation des molécules monomères. Les matériaux formés peuvent être totalement ou partiellement non cristallins.

### ***c) Eliminations de solvant***

C'est le cas de la préparation de nombreuses substances organiques ou de la formation des colles qui prennent par évaporation du solvant laissant un résidu non cristallin.

### ***d) Dépôts électrolytiques***

Dans ces techniques, les solides non cristallins apparaissent sous forme de couches minces à la surface des anodes. L'oxydation anodique de Ta, Al, Zr, Nb conduit aux oxydes amorphes correspondants.

## ***1.7. Propriétés des verres***

Le verre possède des propriétés à la fois physiques, thermiques et chimiques qui lui confèrent toutes ces caractéristiques, que cela soit sa transparence, sa résistance, sa dureté, entre autre. L'origine de toutes ces qualités, certainement des composants tels que la silice, les colorants ou les oxydes.

### **A. Propriétés optique des verres**

Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction du milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques. L'intérêt des verres en optique est lié à certaines caractéristiques qui leur sont propres : isotrope, degré d'homogénéité élevé, possibilité de variation étendues

et continues des propriétés par variations des compositions (absence de stœchiométrie), possibilité d'obtenir des pièces sans limitations des dimensions, contrairement aux cristaux.

### 1. Transparence [1]

La transparence est probablement la propriété du verre la plus perceptible. L'absorption des rayonnements est un phénomène de résonance : selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement qui sont présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement des oscillations.

Les métaux sont opaques, car ils contiennent des électrons libres qui ont la faculté de pouvoir osciller à n'importe quelle fréquence et qui par conséquent absorbent tous les rayonnements.

Les verres d'oxydes qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer largement les rayonnements.

On y rencontre toutefois deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge.

### 2. Absorption [5]

Les verres d'oxydes contiennent presque toujours au moins des traces d'eau qui donnent lieu aux bandes d'absorption dans l'infrarouge (les mesures des bandes d'absorption sont le moyen le plus simple pour doser l'eau dans les verres).

### 3. Réfraction [1]

Quand un rayon lumineux passe d'un milieu 1 à un milieu 2, le changement de vitesse de propagation entraîne la réfraction c'est-à-dire le changement de direction du rayon. La réfraction obéit à la loi de Descartes  $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$  où  $n_1$  et  $n_2$  sont les deux indices de réfraction. Les angles  $i_1$  et  $i_2$  que fait, dans les deux milieux, avec la normale à la surface de séparation, le rayon lumineux, sont appelés angles d'incidence et de réfraction (Fig. I.4). Le milieu 2 est dit plus ou moins réfringent que le milieu 1 selon que le rayon se rapproche ou s'éloigne de la normale.

La réfraction de la lumière quand elle pénètre dans le verre est à la base du développement de l'industrie optique.

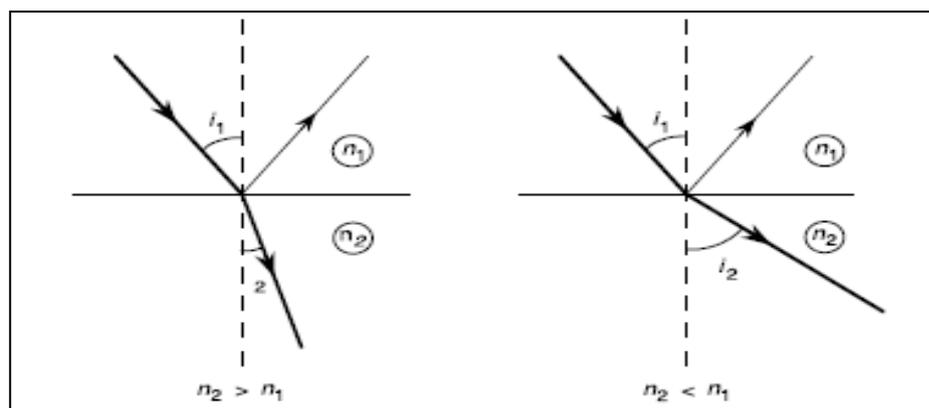


Figure 1. 4: Réfraction et réflexion d'un rayon lumineux à la surface de séparation de deux milieux transparents. [1]

On appelle indice de réfraction  $n$  d'un milieu le rapport des vitesses de propagation de la lumière dans le vide et dans ce milieu ( $n = v_0/v_m$ ). Dans le verre la lumière se propage moins vite que dans le vide. Cette différence de célérité s'explique par la théorie électromagnétique où l'on admet que la transmission de l'onde lumineuse dans un corps peu conducteur est, comme dans le vide, déterminée par la propagation des oscillations du champ électrique. Mais la vitesse de cette propagation est dans le verre, conditionnée par la présence de couples ion/électron et cation/anion formant des dipôles qui se comportent comme des oscillateurs et créent un champ électrique de sens opposé à celui de l'onde lumineuse. Chacun de ces dipôles est soumis à la fois au champ électrique macroscopique de l'onde lumineuse et aux champs locaux produits par les dipôles qui l'entourent. Ce processus s'appelle « polarisation diélectrique ».

Puisque, selon la théorie électromagnétique, l'indice augmente avec le nombre de dipôles et leur polarisabilité, on doit s'attendre à ce que les verres riches en oxydes formateurs, dont les oxygènes pontants sont peu polarisables, aient un indice faible. Pour la silice  $n_D = 1,459$  et pour le verre sodocalcique,  $n_D = 1,520$ .

#### 4. Filtres optiques

Si les filtres passant les bandes étroites sont du domaine de la couche mince, le verre peut fournir des filtres utiles à large bande. C'est ainsi qu'un verre riche en oxydes de nickel et de cobalt ne transmet que l'ultra-violet. Des verres contenant du  $\text{CeO}_2$  absorbe dans l'UV (verre Crookes). Un verre au phosphate riche en  $\text{Fe}^{2+}$  absorbe le proche infrarouge (filtres anti-chaaleur) et un verre noir aux oxydes de chrome et manganèse ne transmet que le proche infrarouge. [5]

## B. Propriétés thermiques [4]

Les propriétés thermiques sont directement liées aux changements de température. Ce sont essentiellement : la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique. Elles jouent un rôle important dans les applications pratiques. La chaleur spécifique mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température du corps. La conductivité thermique, elle détermine la vitesse de changement de température que peut subir le verre lors de la fabrication et dans l'usage courant. Les différences de dilatation avec la température produisent des contraintes d'origine thermique qui influencent radicalement les propriétés mécaniques des objets en verre.

### 1. Chaleur spécifique

Comme dans tout composé solide,  $C_p$  augmente avec la température. Dans le cas des verres à base de silice, une valeur proche de celle prévue par la loi de Dulong et Petit,  $3R$  par atome-gramme, est atteinte près de la température de la transition vitreuse. La chaleur massique du liquide surfondu est bien plus élevée et quasiment indépendante de la température. La discontinuité très marquée au passage du verre au liquide surfondu permet une détermination facile de  $T_G$  par des techniques calorimétriques (A.T.D ou D.S.C). [5]

### 2. Conductivité thermique

Le transfert thermique joue un rôle primordial non seulement dans l'élaboration du liquide précurseur du verre mais aussi dans les procédés de formage, de trempe et de recuisson. Le traitement quantitatif et même qualitatif de ces procédés est rendu particulièrement difficile par l'importance de la conduction par rayonnement qui est une particularité du verre due à sa transparence. On peut, pour cette matière, distinguer conductivité phonique et conductivité photonique.

La conductivité à la température ambiante, c'est-à-dire la conductibilité phonique, n'est pas une propriété dont on tient compte dans la formulation d'un verre. Notons seulement que pour la silice vitreuse elle vaut  $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et pour un verre sodocalcique,  $1,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (la différence est attribuable à la moindre rigidité due à la présence d'oxygènes non pontant ce qui réduit la vitesse des ondes acoustiques). [6]

Quand la température s'élève, la conduction photonique devient de plus en plus importante : chaque élément du verre absorbe, diffuse et émet du rayonnement. Il existe une expression pour la conduction photonique d'un milieu homogène, d'épaisseur  $e$  et délimité par deux surfaces dont les émissivités sont  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  (la conductibilité de Deissler) :

$$\lambda_r = \frac{4\sigma n^2 T^3}{\left[\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right] + \frac{3}{4}K_r e} \quad (\text{I.3})$$

### 3. Dilatation thermique

La dilatation thermique des verres est due à l'anharmonicité des vibrations atomiques. L'augmentation de volume avec la température est principalement déterminée par l'augmentation d'amplitude des vibrations atomiques autour d'une position moyenne. Comme le terme de répulsion entre atomes change plus rapidement avec la distance interatomique que le terme d'attraction, la cuvette d'énergie potentielle est asymétrique. Le passage verre au liquide s'accompagne d'un accroissement du coefficient de dilatation.

Dans la pratique les coefficients de dilatation linéaire, ou cubique, sont fonction de la température et l'on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de température considéré. Les verres durs sont des verres pour lesquels le coefficient de dilatation moyen est inférieur à  $6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  et ceux avec  $\alpha > 6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  sont appelés des verres tendres. La silice a un très faible coefficient de dilatation  $\alpha = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ , des verres avec des coefficients voisins de zéro et même négatifs ont été obtenus dans le système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

D'un point de vue technologique, la dilatation thermique est la caractéristique thermique la plus importante ; elle conditionne en particulier les possibilités de liaison par soudure.

## C. Propriétés électriques des verres

Parmi les propriétés électriques des verres, les propriétés de conduction est les propriétés diélectriques qui jouent un rôle prédominant.

### 1. Conductivité électrique

A température ambiante, la conductivité de la plupart des verres, qui est très faible, résulte d'une certaine mobilité des ions alcalins. Il existe aussi des verres à conduction électrique mais lorsqu'il s'agit de verres à base d'oxydes contenant des oxydes de métaux de transition, la conductivité est faible également. La résistivité d'un verre sodocalcique banal est aux environs de  $10^{12} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  et une modification relativement mineure suffit pour produire un verre à conductivité encore plus faible (pour les isolateurs employés sur les lignes de haute tension

par exemple). Il est moins facile d'obtenir un verre conducteur pouvant servir comme électrolyte solide. L'application pour laquelle la conductivité à la température ambiante du verre est visiblement exploitée est celle de l'électrode pH. Dans ce cas le verre est très mince et le potentiel est mesuré à l'aide d'un voltmètre à très forte impédance. Pour les piles à combustible et les batteries on cherche à développer les verres superionic-conducteurs. [5]

## 2. Propriétés diélectriques

La perte diélectrique du verre est une propriété dont il faut parfois tenir compte. On évoque bien plus rarement la constante diélectrique étant donné qu'on ne fabrique plus de condensateurs utilisant du verre en tant que diélectrique comme dans les célèbres bouteilles de Leyde. Néanmoins, le comportement de ces condensateurs qui a mis en évidence la relaxation diélectriques de grande amplitude si caractéristique du verre.

En effet, on sait depuis plus de 250 ans qu'après une décharge instantanée d'une bouteille de Leyde préalablement chargée par une machine électrostatique, on peut observer après un certain temps de récupération une ou plusieurs décharges supplémentaires. Ce phénomène ; à la fois surprenant et dangereux, reflète une relaxation diélectrique de grande amplitude typique des verres.

A côté de ces propriétés, il y a d'autres aspects de verre intéressant. En effet, bien que normalement considéré comme isolant, certains verres sont employés plutôt en tant qu'électrolyte.

## D. Propriétés mécaniques

### 1. Résistance mécanique

Le comportement mécanique du verre est caractérisé par une résistance très élevée en compression mais faible et aléatoire en extension ou elle varie suivant l'humidité, la vitesse et la durée de la mise en charge. Elle dépend surtout de l'importance des microfissures superficielles. Par exemple, la résistance en traction d'un cylindre de verre sodocalcique ordinaire peut être exprimée approximativement par la formule :

$$\sigma = 400/L^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.4})$$

Où  $\sigma$  est la contrainte de rupture en MPa et L est la profondeur des microfissures en microns.

Les valeurs de l'ordre de 30 MPa employées dans le calcul de résistance d'objets en verre sont, d'après cette formule, celles de surfaces comportant des fissures d'environ 200  $\mu\text{m}$ .

Avec soin, on peut obtenir des surfaces de verre sans défaut et observer alors des résistances en traction élevées et reproductibles. Les fibres optiques de silice par exemple, gainées de polymère lors de leur étirage, manifestent un module de rupture de plus de 4 GPa (ce qui correspond à l'élongation impressionnante de 7%). De même les fibres de verre de renforcement vierges résistent à 3,2 GPa.

La composition chimique d'un verre influence sa résistance mécanique aussi bien à travers son élasticité (le module augmente notamment avec l'intensité du champ des cations) qu'à travers sa résistance à la corrosion. Les fibres pour renforcement de polymères (verres E,R,S) sans être parfaitement protégées comme la fibre optique, retiennent néanmoins une fraction importante de leur résistance initiale grâce aux ensimages appliqués au moment de l'étirage.

Pour renforcer les objets en verre, on peut utiliser une technique dite de *trempe* dont l'effet est d'établir un état de compression superficielle qui empêche la formation ou progression de fissures lorsque la surface subit une extension. Il y a deux techniques pour renforcer un verre homogène.

- La trempe thermique s'effectue par un refroidissement rapide de l'objet chauffé préalablement à une température un peu supérieure à  $T_G$ . La surface ainsi figée est mise en compression par le refroidissement et contraction du verre de l'intérieur. Ce procédé s'applique facilement aux objets de quelques millimètres à quelques centimètres d'épaisseur. Il faut que les deux surfaces soient accessibles au moyen de refroidissement normalement de l'air pulsé et que le verre présente un coefficient de dilatation thermique adéquat.

- La trempe chimique résulte de la compression superficielle qui peut être obtenue par un échange d'ions entre le verre et un sel fondu. Ce procédé consiste normalement à immerger l'objet dans un bain de  $KNO_3$  à une température inférieure à celle des relâchements de contraintes. Les ions de  $K^+$  remplacent des ions  $Na^+$  dans la surface et parce qu'ils sont plus gros, la mettent en compression. La contrainte obtenue peut être très élevée et, puisque l'échange s'effectue sur le verre quasiment rigide, la méthode ne comporte pas de risque de déformation de la pièce. Elle s'applique aussi aux verres très minces difficiles à tremper thermiquement. L'inconvénient est le temps nécessaire pour effectuer l'échange (d'heures ou dizaines d'heures) ou, pour le réduire, la nécessité d'employer un verre spécialement conçu à forte mobilité de  $Na^+$ .

Une autre technique de renforcement de verre repose sur l'emploi de systèmes composites. Le plus simple est le revêtement superficiel composé d'un verre (ou vitrocéramique) ayant un coefficient de dilatation plus faible que le matériau de cœur.

Il y a aussi des matrices de verre ou de vitrocéramique renforcées par la présence d'inclusions. Le plus ancien est peut être la mica-verre dont une matrice en borate de plomb est rendue moins fragile – et même usinable – par la présence d'inclusions de mica à forte concentration. Plus récent (encore en développement) sont les matrices vitreuses renforcées de fibres, fils, tissus ou structures tridimensionnelles ayant des modules élastiques élevés (typiquement de carbure de silicium). On cherche aussi à obtenir des effets de renforcement avec des inclusions de particules, fibres courtes, ... [3]

## 2. Masse volumique

La masse volumique est une propriété remarquable aussi bien au plan technologique que scientifique. Facile à mesurer, elle est utile pour les contrôles de production mais aide aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux. À partir de la masse volumique  $\rho$  d'une substance, on peut calculer le volume molaire  $V_M$ . Dans le cas d'un verre d'oxydes ce volume peut être défini comme celui qui contient une mole d'oxygène (16 grammes) :

$$V_M = \frac{\sum f_i M_i}{\rho} \cdot \frac{1}{\sum f_i n_i} \quad (I.5)$$

Où  $f_i$  est la fraction molaire de la composante  $i$  dont le poids moléculaire est  $M_i$  et le nombre d'atomes d'oxygène par molécule est  $n_i$ . Dans le cas de la silice vitreuse,  $V_M = 13,6 \text{ cm}^3$  (À comparer avec  $12,9 \text{ cm}^3$  pour la cristobalite et  $11,3 \text{ cm}^3$  pour le quartz). [1]

## 3. La dilatabilité

Comme tous les corps solides, les verres subissent des variations dimensionnelles avec la température. Les grandeurs habituellement utilisées pour caractériser la dilatabilité thermique d'une substance sont :

– le coefficient de dilatation linéique

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (I.6)$$

– le coefficient de dilatation volumique :

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta T} \quad (I.7)$$

Où  $l$  et  $v$  sont respectivement la longueur et le volume de l'éprouvette.

La dilatabilité thermique d'un corps est la propriété macroscopique qui prend en compte l'ensemble des changements des distances moyennes entre atomes qui résulte de l'asymétrie de leurs vibrations.

La dilatation thermique est importante sur le plan pratique. Les borosilicates alcalins qui ont peu d'oxygènes non-pontant ont, de ce fait, un faible coefficient de dilatation. Ceci leur confère une excellente résistance au choc thermique.

#### 4. Dureté

Sur l'échelle de Mohs, la dureté d'un verre sodocalcique est d'environ 6 (celle d'un feldspath). La dureté peut être étudiée plus en détail par une technique d'indentation, le plus souvent celle de Vickers. Quatre phénomènes apparaissent : (i) une déformation élastique, (ii) une densification, (iii) un écoulement plastique et (iv) la formation d'un réseau de microfissures. La densification, qui s'obtient également, de façon isotrope, à l'aide de très fortes pressions isostatiques, disparaît par relaxation lors d'un traitement thermique. La déformation plastique, par contre n'est irréversible et paraît reliée à  $T_G$ . Dans le cas de verres à faible taux de modificateurs, l'empreinte résiduelle résulte principalement du phénomène (ii) tandis que dans les verres riches en modificateurs le phénomène (iii) est prépondérant.

#### 5. Élasticité

Le verre, au-dessous de la température de transition vitreuse, a un comportement de solide élastique et fragile. Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un test de traction ou de flexion, sa déformation est parfaitement réversible jusqu'à la fracture, laquelle se produit tout à fait inopinément.

Le point de départ est le plus souvent sur la surface de l'éprouvette et le plan de fracture est toujours perpendiculaire à la contrainte de tension maximale en ce point. Après fracture, on peut, en rassemblant les fragments de l'éprouvette, retrouver exactement sa forme et ses dimensions initiales. Aucune manifestation de fluage plastique n'est détectable par les moyens d'observation courants.

Le tableau I.2 donne quelques valeurs du module de Young de verres de compositions diverses. On a également indiqué le rapport du module de Young à la masse volumique.

Tableau I. 2 : Module de Young  $E$  et masse volumique  $\rho$  de verres industriels [4].

Verre	$E(\text{GPa})$	$\rho$	$\frac{E}{\rho}$
Sodocalcique	66	2.5	26.4
Borosilicate	68	2.4	28.3
Verre E	73	2.5	29.2
Verres S	87	2.6	33.5
$\text{SiO}_2$	70	2.2	31.8
$\text{B}_2\text{O}_3$	17	1.82	9.3
$\text{GeO}_2$	43	3.64	11.8

## 6. Comportements inélastiques

Bien que le verre soit considéré comme le prototype des solides élastiques et fragiles, il est possible de mettre en évidence son comportement inélastique dans diverses circonstances.

### A. Frottement interne

Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un échelon de contrainte, la déformation élastique instantanée est suivie d'une déformation élastique retardée. Pour un verre sodocalcique, l'amplitude de cette relaxation élastique est de l'ordre du centième de la déformation instantanée.

Le temps nécessaire pour la stabilisation dépend de la température et de la composition du verre. Près de la température ambiante, il est de l'ordre de la dizaine de minutes, dans le cas d'un verre sodocalcique. Le léger retard de déformation se traduit par une petite dissipation d'énergie qu'on appelle frottement intérieur ou frottement interne. La figure ci dessous montre le retour à l'équilibre de deux baguettes de verre ayant été soumises à une torsion. [3]

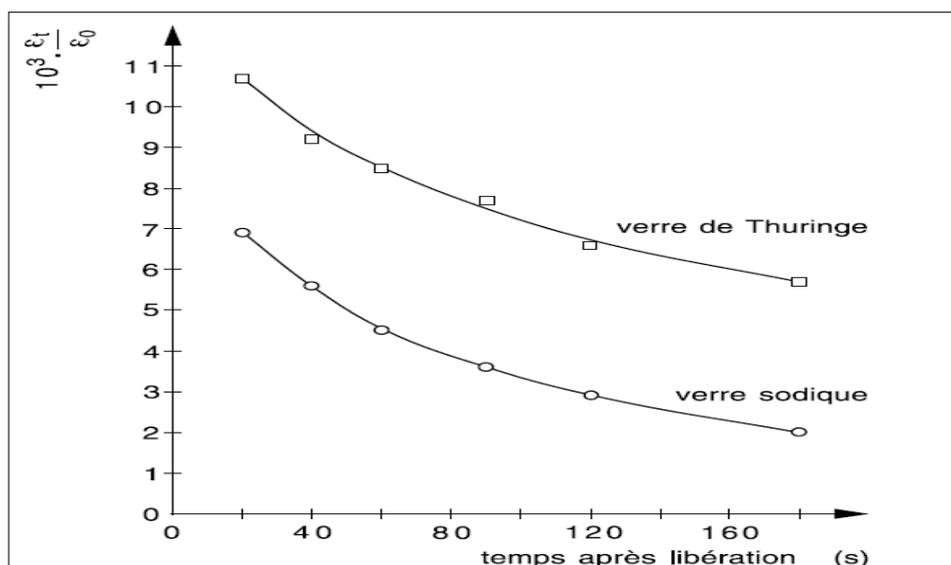


Figure 1. 5 : Exemples d'élasticité retardée extraits des comptes rendus d'essais de torsion de fibres de verres d'Iéna vers 1880.

### B .Viscoélasticité

Dans le domaine de transition, qui couvre une plage de températures d'une cinquantaine de degrés, on observe le passage progressif de l'état de liquide visqueux (liquide de Newton) à celui de solide élastique (solide de Hooke). Dans cet intervalle de températures, la réponse du verre aux sollicitations mécaniques est une fonction du temps. On dit qu'il est « viscoélastique ». On ne peut plus caractériser son comportement par une seule grandeur (module de Young ou viscosité). Mais puisque c'est dans ce domaine qu'ont lieu des opérations technologiques essentielles (recuisson, trempe thermique, renforcement par échange ionique...), il a été nécessaire d'effectuer de nombreuses expériences de sollicitations élémentaires (fluage et relaxation) pour en déduire des valeurs de paramètres exploitables par les industriels. Lorsqu'une pièce de verre de forme complexe subit une trempe thermique, elle est le siège de contraintes tridimensionnelles.

Pour analyser ce système, on le décompose en contraintes de cisaillement et contraintes hydrostatiques. Il importe par conséquent de déterminer les fonctions de relaxation de ces deux types de contraintes.

## I.8 Conclusion

L'extraordinaire propension de la liaison chimique à unir d'innombrables atomes dans ces matériaux a par exemple donné naissance aux plus longs objets créés par l'homme : les fibres optiques en verre de silice qui se déploient de manière ininterrompue sur des centaines de milliers de kilomètres. En outre, ces objets sont d'une telle perfection qu'ils n'offrent qu'une faible opposition à la propagation de la lumière, même sur de très longues distances. En contrepartie, on sait aussi que cette liaison risque de s'affaiblir jusqu'à la rupture si elle est excitée par des chocs ou vibrations, et que de telles fractures se propagent très loin en suivant le chemin de cette même liaison. Cette fragilité intrinsèque des verres est également une des caractéristiques macroscopiques de l'état vitreux. La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide. [3]

## Références

- [1] J.Barton and C.Guillemet, *Le Verre science et technologie* , 2005.
- [2] Microsoft ® Encarta ® 2009. © 1993-2008 Microsoft Corporation
- [3] A.Dergal, *Influence de la lumière sur le comportement à l'indentation des verres pour l'infrarouge*, mémoire de magister de l'université de Tlemcen. 2010
- [4] J.Zarzycki, *les verrres et l'état vitreux* , 1982.
- [5] M.Mostefa et G.Olivier ,*PHYSIQUE DES MATERIAUX INHOMOGENES* ,fascicule II.USTO.1988
- [6] J.M.Haussonne et C.Carru.*Traité des matériaux*16. *CERAMIQUES ET VERRES.Principes et techniques d'élaboration.* PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES 1998.
- [7] P.C.Schultz, *Vapor pahse materials and processes for glass optical waveguides (dans:Recent advances in fiber optics)*, 1979.
- [8] S.R.Ovshinsky, *Reversible electrical switching phenomena in desordered structures.* Phys. Rev. Lett., 1968. 21: p. 1450–1453.

## *Chapitre II : Les verres métalliques*

## II.1 Introduction

Les verres métalliques ont commencé à être produits suivant les méthodes de melt spinning dans les années 1960, et il faut attendre le début des années 1980 pour qu'ils soient élaborés sous forme massive, c'est-à-dire avec une plus petite dimension supérieure au millimètre, par des techniques de creuset froid. Ces alliages se définissent avant tout par leur absence d'ordre à longue distance, qui leur confère des propriétés mécaniques profondément différentes de celles de leurs homologues cristallins. [1]

La découverte des verres métalliques et leur développement ont donné lieu à de nombreuses études portant principalement sur les propriétés physiques (calorimétrie, résistivité,...). A cette époque, les échantillons étaient produits sous la forme de rubans d'une épaisseur de 20 à 30  $\mu\text{m}$  ce qui permettait assez peu d'espoir d'application.

Ce sont des matériaux d'avenir, à la condition que soient atténués leurs deux défauts majeurs : ces alliages vitreux sont faiblement ductiles et cassent comme du verre. D'intenses recherches sont menées dans le monde pour y parvenir et obtenir des alliages métalliques vitreux, éventuellement combinés avec des fibres de céramiques, qui combindraient les avantages de l'acier et du titane avec ceux des polymères, sans en avoir les inconvénients. L'une de ces voies de recherches s'appuie sur les Verres Métalliques Massifs (VMM, *Bulk Metallic Glasses*, BMG).

Les verres métalliques massifs ont été au début des années 1990 par Akihisa Inoue et son équipe de la Tohoku University au Japon. Ils ont ouverts la voie à la réalisation d'objets massifs autant résistants que l'acier mais hautement élastiques, comme des scalpels, des raquettes de tennis ou des clubs de golf. Mais ils sont toujours cassants, ce qui en interdit l'usage en aéronautique et en astronautique par exemple.

Douglas Hofmann et William Johnson semblent avoir trouvé un moyen de résoudre ce problème avec un alliage faisant intervenir du béryllium, du titane, du zirconium, du cuivre et du niobium, refroidi de telle sorte que des dendrites de titane, zirconium et du niobium se forment dans l'alliage. En contrôlant la taille de ces dendrites, ces chercheurs ont obtenu un BMG moins cassant et plus ductiles. Les dendrites, en effet, s'opposent à la propagation des fissures dans le matériau quand il est soumis à des contraintes. On se rapproche des conditions nécessaires pour obtenir des gros objets élastiques mais deux fois plus résistants que du titane ou de l'acier ordinaire.

En 2004, Daniel Miracle publia un résultat théorique montrant qu'un ordre cristallin existerait. Howard Sheng reprend ces travaux pour déterminer la validité de ceux-ci. Il développe avec son équipe à l'université Jhon Hopkins une nouvelle technique d'observation par diffraction des rayons X. A cela se rajoute ce que des chercheurs du laboratoire national d'Oak Ridge (USA) ont fabriqué, un acier amorphe (verre métallique) sous forme de type de 12 millimètres, là où les précédentes expériences ne dépassaient pas les 4 millimètres. Ceci permet de commencer à envisager les applications industrielles. [2]

Les verres métalliques ont également suscité beaucoup d'intérêt du fait qu'une nanocristallisation a été observée pour certaines compositions et que ce phénomène peut encore améliorer les propriétés mécaniques ou magnétiques du matériau.

## II.2 Méthodes d'élaboration des verres métalliques [3]

Les plus anciens exemples de métaux à l'état amorphe sont ceux des couches minces produites par déposition sous vide, par réaction chimique ou électrochimique à partir de solution. L'obtention de métaux amorphes par refroidissement ultrarapide d'un précurseur liquide est un exploit relativement récent. Après les premiers succès des techniques d'hypertrempe de quelques gouttes de métal, on a développé des méthodes de production en continu. Typiquement, un jet d'alliage fondu est projeté sur une cible métallique refroidie et en mouvement. La vitesse de refroidissement peut atteindre  $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour la première génération de métaux amorphes, le besoin de refroidir à grande vitesse imposait une épaisseur du métal solidifié très faible (de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ ). On a pu néanmoins développer les produits utiles ayant des propriétés exceptionnelles. Les plus connus sont des tôles pour transformateurs, par exemple la composition (% atomique) 80Fe, 16P, 1B, 3Al dont l'hystérèse est très faible et des rubans ayant de grandes résistances mécanique et chimique pour le renforcement de ciments. Un alliage typique combine 20% d'éléments non métalliques (C,P,Si) avec 80% de métaux (Fe,Cr,Ni).

La première composition rendue amorphe par hypertrempe faisait partie du système Au-Si. D'autres binaires non métalloïdes-métal, (B C Si P) - (Pd Pt Au Fe Ni), l'ont été par la suite ainsi que des binaires de métaux de transition. On a réussi l'amorphisation de nombreux autres binaires incluant des métaux du groupe II, Al et des lanthanides. Comme on pouvait s'y attendre, l'étude de systèmes ternaires et quaternaires a permis la découverte de nombreux alliages intéressants notamment au Japon et aux USA, respectivement dans les laboratoires de Akihisa Inoue et de Caltech où l'intérêt des alliages à base de zirconium a été mis en évidence.

L'épaisseur maximale d'un alliage amorphe qui se mesurait en dizaines de microns dans les années 1960 se mesure à présent en dizaines de millimètres comme par exemple les 72 mm rapportés pour l'alliage  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ .

A coté des critères d'« utilité » d'un alliage que sont la vitesse critique de refroidissement et l'épaisseur maximale, on tient compte aussi de la température  $T_x$  de cristallisation (observée en réchauffant l'alliage amorphe).

### II.3 Élaboration de l'alliage[4]

Pour une composition d'alliage donnée, la vitesse de trempe critique  $R_c$  est fixée ; elle varie d'un alliage à l'autre. Pour de nombreuses compositions, aucune méthode actuelle ne permet d'obtenir un solide amorphe à partir de l'état fondu. Cependant, des règles empiriques ont été énoncées par Akihisa Inoue qui donne des critères à vérifier pour une meilleure capacité à former un solide amorphe (*glass-forming ability* en anglais). Ces règles disent que :

1. l'alliage doit comporter plusieurs composants (au moins trois éléments et très souvent cinq ou plus).
2. les éléments principaux de l'alliage doivent présenter une différence de tailles atomiques d'au moins 12%.
3. les diagrammes de phase binaires et ternaires des éléments constitutifs doivent présenter des eutectiques profonds ce qui indique des mouvements atomiques plus lents dans l'alliage.
4. l'énergie de mélange entre les principaux éléments doit être négative.

Ces règles sont le fruit d'observations expérimentales de tendances et sont cependant à considérer avec précaution.

La capacité à former un solide amorphe peut être évaluée par exemple par l'amplitude du domaine de température de la zone de liquide surfondu. Lorsqu'elle augmente, la vitesse de trempe critique  $R_c$  diminue, ce qui permet de fabriquer un solide amorphe avec une trempe moins rapide, dans des conditions moins sévères et avec une plus forte épaisseur. Étant donné que les techniques de trempe sont difficiles à améliorer et que la vitesse de trempe est toujours limitée par la diffusion de la chaleur dans l'échantillon lui-même, l'exploration, parfois systématique, des compositions d'alliages à la recherche de grandes capacités à former des solides amorphes est un domaine de recherche très actif.

## II.4 De l'état vitreux à la cristallisation

La stabilité thermique des verres métalliques est une propriété importante qui va conditionner leur application.

L'état vitreux est un état désordonné métastable à température ambiante qui, lors d'un chauffage, va évoluer par un réarrangement atomique vers un état ordonné cristallin ou quasi cristallin.

Si certains verres métalliques sont complètement amorphes, d'autres présentent de petits cristaux de taille nano voire micrométrique, insérés dans la matrice vitreuse. Dans certains cas, la dévitrification, en particulier la nano cristallisation, va améliorer les propriétés mécaniques et magnétiques de ces verres. [5]

### a) *Des verres pouvant présenter des défauts*

Beaucoup de verres métalliques massifs, en particulier les verres à base de zirconium, ne sont pas complètement amorphes et contiennent des phases cristallines dites « primaires » à l'issue de leur production. Le nombre et la taille de ces cristaux dépendent de la vitesse critique de refroidissement du verre et évidemment de la vitesse de refroidissement réellement utilisée pour sa production. Il semble toutefois qu'il y ait deux types de cristallisation formant des phases micrométriques d'une part et nanométrique d'autre part.

La structure de ces derniers n'a jamais été clairement identifiée en raison de la petite taille des cristaux. Seules des observations en microscopie ont permis de les mettre en évidence. C'est le cas dans le verre métallique massif  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  où Miller et coll ont observé, en microscopie à champ ionique, des précipités de phase cristalline de l'ordre de 20 nm.

Concernant la structure et la composition des phases cristallines de plus grande taille, plusieurs études sur différents verres ont été menées. He et Coll. Ont montré que dans l'alliage  $Zr_{52,5}Ni_{14,6}Al_{10}Cu_{17,9}Ti_5$  il était possible d'observer des cristaux de l'ordre de 0,5 à 1  $\mu m$  insérés dans une matrice amorphe. Des analyses EDS ont montré que ces cristaux étaient enrichis en Al par rapport à la matrice vitreuse. He et coll, affirment que ces microcristaux sont stable en température, qu'ils ne subissent aucune croissance et ne perturbent pas la séquence de cristallisation de la matrice amorphe environnante. Baricco et coll ont également étudié ce même verre et précisent que cette phase métastable est de type  $NiTi_2(cfc)$ . La formation du même type de phase a été observée dans le verre métallique massif  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  lors de la synthèse. Les cristaux dans ce verre ont le plus souvent une forme dendritique.

Beaucoup d'études rapportent le fait que cette forme de cristallisation « primaire » est liée à la présence d'oxygène. Nous développerons ce point dans le paragraphe suivant.

### ***b) Stabilité de la phase vitreuse vis-à-vis de l'oxygène***

Malgré l'amélioration des techniques de synthèse des verres métalliques ces dernières années, il est encore difficile d'obtenir des alliages totalement exempts d'oxygène, en particulier dans les alliages à base de zirconium. Des études ont été menées sur les conséquences que cela entraîne, notamment sur l'aptitude à l'amorphisation et sur la stabilité du verre.

Gebert et coll ont étudié la formation et la stabilité du verre métallique massif  $Zr_{65}Cu_{17,5}Al_{7,5}Ni_{10}$  qui se trouvent fortement affectées par la présence, même à faible concentration, d'oxygène dans le mélange initial.

Ces oxydes qui se forment à cœur du matériau lors de l'élaboration du verre, peuvent aussi se former lors d'un traitement thermique du matériau, mais cette fois seulement en surface sur une épaisseur de quelques micromètres. Kai et coll ont étudié la cinétique de formation de ces oxydes à la surface du BMG  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  à différentes températures sous air. Entre 350 et 400°C, elle suit une loi parabolique en deux étapes, la nature des oxydes dépend de la température : à 300°C, il ne se forme que  $ZrO_2$  quadratique, tandis qu'à  $T \geq 350^\circ C$ , il se forme en plus  $ZrO_2$  monoclinique et  $CuO$ .

### ***c) Phases cristallisées issues de verres métalliques***

Plusieurs compositions de verres métalliques à base de zirconium cristallisent par l'intermédiaire de phases métastables. Celles-ci se forment souvent préférentiellement aux phases stables car elles présentent un volume spécifique plus petit et donc une cinétique de formation plus grande. Ces phases métastables sont essentiellement de deux types :

- Des phases cristallines souvent difficiles à identifier ;
- Des phases quasicristallines si le matériau amorphe initial comporte des métaux nobles comme le palladium ;

Concernant le verre  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , Yavari et coll ont effectivement observé la formation d'une phase métastable non identifiée lors du chauffage du matériau amorphe. Cette phase se transforme ensuite en  $Zr_2Cu$  tétragonal stable. Par contre, lors du refroidissement lent du liquide en fusion, la phase intermédiaire métastable n'est pas observée,  $Zr_2Cu$  se forme directement. Kai et coll, quant à eux, observent en plus de  $Zr_2Cu$  la formation de  $Zr_2Ni$  et  $ZrAlCu_2$ .

Dans le cas de  $Zr_{65}Cu_{27,5}Al_{7,5}$ , la cristallisation est un peu différente dans le sens où la phase métastable et le  $Zr_2Cu$  se forme simultanément. La croissance de cristaux de  $Zr_2Cu$  dans ce cas est freinée par la présence de cette phase métastable.

Eckert et coll, quant à eux, ne confirment pas les observations de Yavari puisqu'ils n'observent qu'une seule étape lors de la cristallisation de  $Zr_{62}Cu_{30}Al_{10}Ni_8$  bien que le pourcentage en Zr soit inférieur à 70% :  $NiZr_2$  cubique et  $Zr_2Cu$  tetragonal se forme simultanément sans formation préalable de phase métastable. Par contre, par addition de titane dans la composition du verre initial, ils constatent un changement du mode de cristallisation qui se fait alors en deux étapes : des quasi cristaux précipitent dans un premier temps avec d'autres phases métastables non identifiées.

En conclusion, concernant la nature des phases cristallisant à partir de verres métalliques à base de zirconium, les informations recueillies dans la littérature sont très différentes selon les auteurs. Ceci témoigne de l'importance des conditions expérimentales (atmosphère, vitesse de chauffage, ..etc) sur l'évolution du verre en température. Le tableau suivant regroupe les phases cristallisant à partir de verre métallique  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ .

Année de publication	Auteurs	Forme du verre étudié	Conditions expérimentales	Phases cristallisées observées
1998	Inoue et coll.	Barreau de 5mm de diamètre	Chauffage (DSC) :40K/min	$Zr_2Cu$ , $NiZr_2$ , $ZrCu$ , $Zr_3Al$
1999	Yavari et coll	Lingot de 2mm d'épaisseur	Chauffage en dessus de la température de fusion	$Zr_2Cu$ via une phase métastable
2000	Ismail et coll	Ruban de 40 $\mu m$ d'épaisseur	Chauffage (DSC) :20K/min	$Zr_2Cu, NiZr, NiZr_2$
2001	De Oliveira et coll	Ruban de 30 $\mu m$ d'épaisseur	Chauffage (DSC) :20K/min jusqu'à 833K (refroidissement : 40K/min)	$Zr_2Cu, Al_3 Zr_4$ plus une phase métastable rapportée par Yavari

Tableau II. 1 Phases cristallisées obtenues à partir du verre métallique  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ .

## II.5 propriétés mécaniques des verres métalliques

### 1. Structure des verres métalliques [1]

Un cristal est décrit par un motif atomique et un groupe d'espace, ce qui est extrêmement pratique pour suivre l'histoire thermomécanique, d'écrire les défauts, analyser et modéliser ses propriétés. Dans le cas des verres métalliques, en l'absence de réseau cristallin et de symétrie de translation, la description universelle ne pourra pas être réduite à un petit groupe d'atomes représentatif de l'ensemble de la matière vitreuse ; les défauts ne peuvent pas être définis.

Le verre apparaît très homogène à l'échelle macroscopique avec une distribution spatiale homogène des atomes. L'hétérogénéité chimique n'apparaît qu'à l'échelle de quelques distances interatomiques.

C'est cette absence d'organisation atomique à longue distance qui confère aux verres métalliques leurs comportements en déformation similaires à ceux de certains polymères : fortement déformables à haute température et fragiles à basse température.

Dés les années 1960, Bernal a montré qu'un liquide monoatomique s'organise en clusters de forme et de taille variables. Ses calculs montrent que le liquide est d'autant plus structuré (densité plus élevée) que sa température s'approche du liquidus. L'alliage vitreux est formé par refroidissement rapide de la phase liquide à partir d'une température proche du liquidus et après un passage dans un état métastable surfondu ; on peut donc attendre naturellement une structuration à courte distance dans ces alliages, héritée de l'état liquide.

Un argument supplémentaire en faveur de la structuration est lié à la nature chimique des verres métalliques. Pour former un verre, l'alliage doit posséder une « bonne capacité à s'amorphiser » (on parle de GFA, glass forming ability), qui est favorisée lorsque les éléments chimiques ont des enthalpies de mélange négatives.

Un verre métallique pourrait être décrit une distribution aléatoire de polyèdres différents (la structure et la composition chimique) et irréguliers. Cette « souplesse » structurale, comparée à la rigidité des polyèdres formant les verres d'oxydes, est attribuée à la nature métallique de la liaison chimique, non localisée et non orientée. Cette description est particulièrement pertinente pour comprendre la formation des verres métalliques et expliquer certaines caractéristiques physiques observées, en relation directe avec le comportement mécanique des verres métalliques. Par exemple, la structure plus ou moins compacte

des clusters contrôlée par le taux de refroidissement aurait un effet sur la température de transition vitreuse.

Le volume libre « sur cette base de description » est un paramètre essentiel dans le comportement mécanique des verres métalliques.

## 2. Les verres métalliques massifs

Par comparaison avec les alliages métalliques cristallisés de même composition, les alliages amorphes massifs présentent de meilleures propriétés mécaniques, ce qui en fait de bons candidats pour diverses applications. Leur résistance à la rupture est supérieure à 1 GPa en traction, leur limite de déformation élastique (2%) est dix fois plus élevée, leur module d'Young est moins élevé et ils sont également caractérisés par une grande dureté associée à une assez bonne ténacité (résistance à la propagation de fissures). Pour comparaison, nous avons regroupé dans le tableau II.2 quelques caractéristiques mécaniques de différents types de matériaux. [6]

Propriétés Les verres	E(GPa)	$\sigma_y$ (MPa) ( en traction)	Déformation à rupture	Energie élastique stockée (KJ.m <sup>-3</sup> )
Verre à vitre	69	3600	0 ,001	10 <sup>5</sup>
VMM à base de Zr	100	1500	0,01	11.10 <sup>6</sup>
Céramique : zircone ZrO <sub>2</sub>	160-241	4000	0,004	4.10 <sup>4</sup>

Tableau II. 2 Quelques propriétés mécaniques des différents matériaux

## 3. Relaxation structurale

Lorsqu'un verre est maintenu à une température  $T < T_g$ , il présente le phénomène de relaxation structurale. Le verre subit des réarrangements atomiques tendant à rapprocher la température fictive  $T_f$  de la température de traitement isotherme. Ainsi, la densité du verre va tendre à augmenter. Russew et Sommer, ont montré que dans le cas de verres à base du Pd, cette variation de densité peut atteindre environ 0,2 %.

Cette variation de densité a été confirmée par des mesures de temps de vie de positrons (PAS Positron Annihilation Spectroscopy) sur des nuances base Zr. La relaxation structurale peut être suivie par des expériences de diffraction des rayons X qui manifestent l'existence de deux

mécanismes associés à la relaxation structurale : des mouvements atomiques radiaux qui tendent à augmenter la densité du verre (Topological Short-Range Ordering ou TSRO) et des mouvements locaux qui augmentent l'ordre chimique à courte distance (Chemical Short-Range Ordering ou CSRO) mais laissent inchangée la densité.

L'augmentation de densité est accompagnée d'une augmentation de module d'Young qui peut atteindre 10 % dans le cas de rubans amorphes base Pd. La relaxation structurale entraîne une variation de l'enthalpie associée à la transition vitreuse mesurée par DSC, directement proportionnelle à la variation de densité. [4]

- **Relaxation structurale**

Dans un liquide, les distances entre particules sont comparables à celles qu'on trouve dans les solides, mais l'énergie d'interaction n'est pas suffisante pour empêcher que, de temps en temps, une particule ne parvienne, grâce à l'énergie thermique, à quitter son site initial en rompant ses liaisons. Elle retrouve alors une autre position d'équilibre en reformant d'autres liaisons. Ce processus ne se conçoit que s'il existe des trous ou lacunes dans le réseau qui peuvent accueillir les particules qui viennent de quitter leur position d'équilibre, créant ainsi de nouveaux trous. La configuration d'un liquide peut donc, en première approximation, être définie par la proportion de trous que contient son réseau, collectivement appelés le volume libre du liquide. Si la température et la pression ne varient pas, le volume libre est déterminé, le liquide est en équilibre « dynamique ». Les structures locales y sont en continuel réarrangement, les modifications dans une région étant compensées par les modifications opposées dans une région voisine. L'état structural moyen reste constant. Ces réarrangements moléculaires permanents sont responsables, en grande partie, de la fluidité du liquide. C'est en effet sur le mécanisme de rupture et de création de liaisons que reposent les phénomènes de diffusion et d'écoulement visqueux. [7]

On appelle **relaxation structurale** le réarrangement de l'état structural moyen d'un liquide à la suite d'une variation de température ou de pression.

Si le liquide reçoit un apport de chaleur, il y a accroissement d'enthalpie, sa température s'élève. D'autre part sa configuration se modifie de telle sorte qu'il y ait production d'entropie. Par ailleurs, il est clair que l'ajout d'un trou dans un liquide accroît fortement l'entropie puisqu'il lui correspond un nombre élevé de configurations supplémentaires possibles. Par conséquent, on peut prévoir qu'à une élévation de température du liquide est liée un

accroissement de son volume libre. Dans sa « théorie cinétique des liquides », publiée en 1946, Frenkel est parvenu à établir une relation quantitative entre la température et le taux de lacunes.

L'effet du volume libre sur le comportement mécanique d'un verre métallique peut être évalué par une expérience très simple. Un ruban amorphe d'une cinquantaine de micromètres d'épaisseur préparé par *melt spinning* contient une fraction importante de volume libre. Un tel ruban est souple, peut être courbé et même plié sans se rompre. Après un traitement thermique de quelques minutes à  $T_g$ , le ruban, bien que toujours amorphe, est rigide et se brise comme du verre (de vitre). [1]

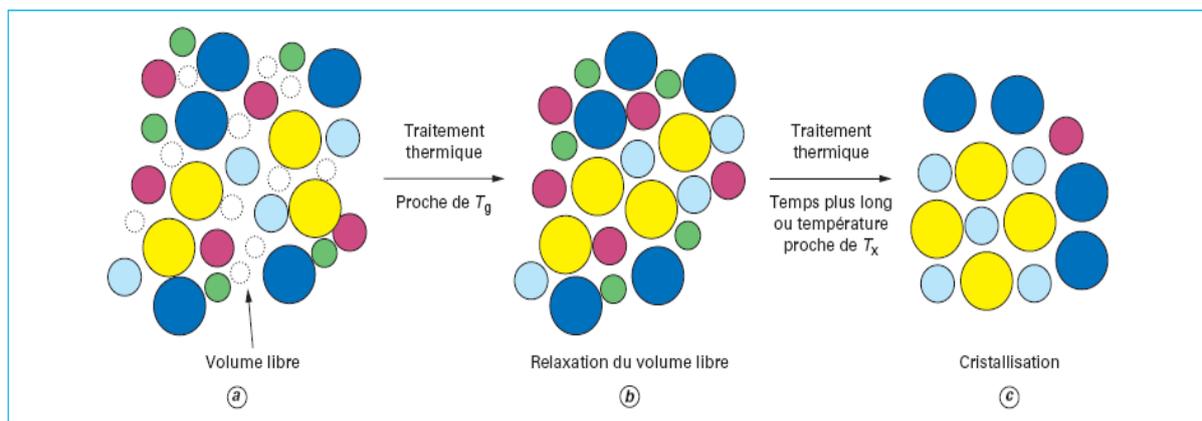


Figure II.3 Représentation schématique de la structure atomique d'un verre métallique formé de cinq atomes. (a) structure contenant du volume libre (en pointillé) générée par la trempe ; (b) relaxation du volume libre par traitement thermique ; (c) cristallisation après traitement proche de la température de cristallisation

Supposons maintenant que le liquide soit refroidi suffisamment rapidement pour franchir la température de fusion sans cristalliser. À mesure que la température s'abaisse, le volume libre du liquide surfondu diminue. De ce fait, la viscosité s'élève et les réarrangements structuraux s'effectuent de plus en plus lentement.

Pour l'observateur ; le liquide finit par apparaître figé et adopte les propriétés mécaniques d'un solide. On a affaire à un verre. La température à laquelle a lieu le passage du liquide surfondu au verre est appelée température de transition vitreuse. [7]

#### 4. Renforcement de verres par des nanoparticules

On peut accroître considérablement les propriétés mécaniques tout en améliorant la ductilité des verres massifs par des traitements thermiques favorisant la précipitation de particules de taille nanométrique.

Les échantillons amorphes contenant des phases nanocristallines peuvent être obtenus de deux façons différentes :

- Par dévitrification partielle des alliages vitreux par recuit au dessus de  $T_g$ ; la cristallisation des verres métalliques massifs possédant un domaine de liquide surfondu très étendu est facilement contrôlable. [8] et [9]
- Par ajout et mélange mécanique de particules insolubles dans la matrice vitreuse [8] et [10]. Dans ce cas, les particules doivent avoir une faible réactivité avec la matrice et leur coefficient de dilatation doit être très proche de celui de la matrice vitreuse. [11]

La précipitation d'inclusions dans ces verres augmente la dureté, le module de young et la résistance du matériau. Le domaine de déformation plastique est également augmenté par la formation de bandes de cisaillement multiples. [11]

	$H_v$ (Kg/mm <sup>2</sup> )	E(GPa)
Verre métallique massif $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	488	103
Nano composite	563(x=17)	125 (x=17)

Tableau II.3 Comparatif de quelques caractéristiques mécaniques

## II.6 Verre métallique a base de zirconium

Signalons que les verres métalliques base zirconium ont fait l'objet d'études spécifiques dans le but de voir l'impact d'une cristallisation partielle sur leur comportement mécanique. Il a été constaté qu'à température ambiante, la présence de nanocristaux ou de clusters peut conduire à une augmentation substantielle de la résistance mécanique du verre, sans dégrader ses caractéristiques de ductilité, voire même en les améliorant par réduction de la propagation de fissures. Il a été possible d'atteindre sur un alliage à base de zirconium, cuivre et aluminium des niveaux de résistance de 2260 MPa avec un allongement à la rupture de 18 % par optimisation de la composition chimique et des conditions de trempe [4].

Ce matériau pourrait être un premier pas de l'utilisation des verres métalliques dans l'aéronautique et la construction automobile.

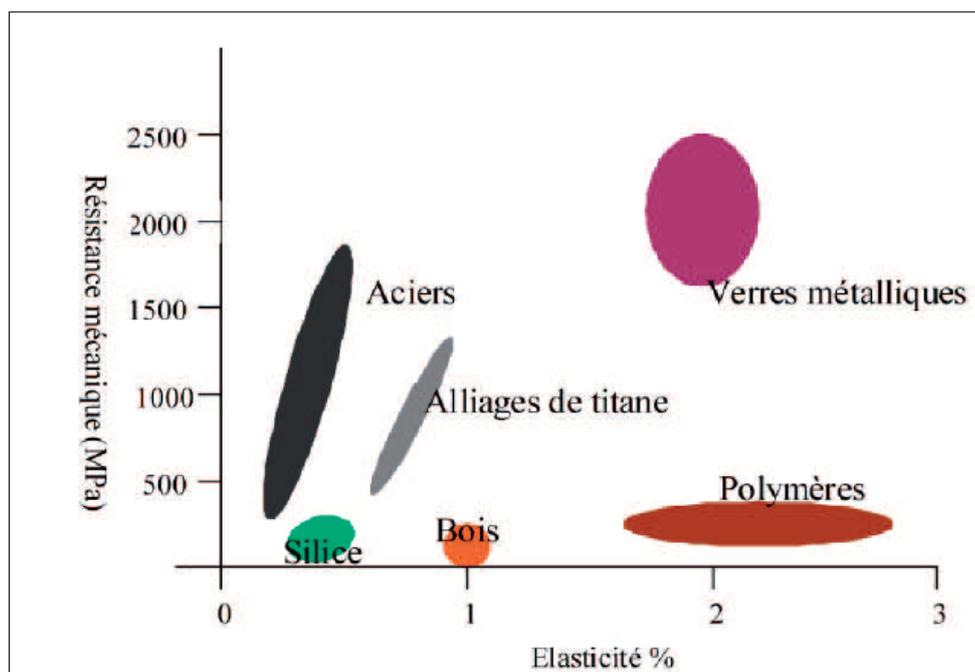


Figure II.4. Certains verres métalliques possèdent la résistance de l'acier et l'élasticité des plastiques

## II.7 Les propriétés magnétiques des verres métalliques

La surface du cycle d'hystérésis des verres métalliques massifs est très faible par rapport à celle des matériaux traditionnels comme les alliages fer-silicium, ce qui signifie que les pertes magnétiques induites par l'utilisation de tels matériaux sont faibles.

Il existe trois familles d'alliages qui appartiennent à la famille des matériaux ferromagnétiquement doux, dont le champ coercitif est inférieur à 100 A/m : les alliages à base du fer qui ont une aimantation à saturation élevée, les alliages à base du fer-nickel qui ont une grande perméabilité et les alliages à base du cobalt qui peuvent avoir un coefficient de magnétostriction nul.

Les différentes caractéristiques (température de Curie, aimantation à saturation, coefficient de magnétostriction, champ coercitif, perméabilité) dépendent de la composition chimique de l'alliage et des conditions d'obtention. Elles sont indiquées sur le tableau II.4 relatif aux trois familles d'alliages précédemment indiquées. [12]

Famille	Composition Chimique (% at)	Animation à saturation(T)	Champ coercitif (A/m)	Magnétostriction $\lambda_s(10^6)$
Base fer	$Fe_{80}(B,C,P)_{20}$	1,6	8	30
	$(FeCr)_{80},(PC)_{20}$	1,0	4,5	>0
Base fer-nickel	$Fe_{40} Ni_{38} Mo_4 B_{18}$	0,88	8	>0

Tableau II.4 : Propriétés magnétiques de familles de verres métalliques

## II.8 Les domaines d'application et les évolutions

Les propriétés des verres métalliques massifs font d'eux de bons matériaux pour des applications dans des domaines divers. Ils sont par exemple utilisés comme outils de coupe, épingles chirurgicales, rasoirs ou dans des matrices composites (pénétrateurs,..) ou encore pour la fabrication de clubs de golf en raison de leurs propriétés élastiques.

Les applications des verres métalliques massifs sont encore aujourd'hui assez restreintes mais leurs propriétés remarquables permettent d'espérer une utilisation beaucoup plus étendue de ces matériaux dans les années à venir.

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'application, 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 . Il s'agit d'alliages  $(Fe, Cr)_{80}(B,P,C)_{20}$  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  $\text{Cu}_{34}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8 \text{Al}_8\text{Pd}_2$  obtenues 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 [13] ; 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  $6,1 \text{ g/cm}^3$  [14].

La **construction automobile** : sur des alliages ternaires Cu-Zr-Al développés en Allemagne.

L'industrie **du sport**, où sont mises en valeur plusieurs propriétés comme la 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.

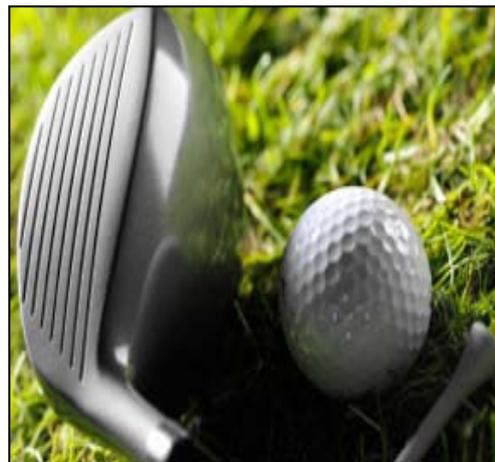


Figure II.4 Les cannes de golf

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). 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 et des applications sont envisagées dans un certain nombre de domaines, parmi lesquels on peut citer le transport électrique, le médical (aiguilles, scalpels, sondes), la coutellerie et l'horlogerie.

### **II.9 Des verres métalliques à base de titane renforcés par des nanotubes de carbone**

Des verres métalliques  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_7$  renforcés par des nanotubes de carbone ont été réalisés par attrition mécanique de poudres de Ti, Cu, Ni, Sn et de nanotubes de carbone à l'Université de Taiwan. L'opération a été conduite pendant 8 heures sous atmosphère d'argon. Des disques de diamètre 10 mm et d'épaisseur 2 mm ont été réalisés ultérieurement par pressage à chaud sous vide. Les composites obtenus ont un grand domaine de surfusion avant cristallisation. Les caractéristiques mécaniques avec 12 % de renforts sont très intéressantes avec une résistance mécanique de 1940 MPa et un niveau de dureté de 9,34 GPa.

### **Références**

- [1] **Y. CHAMPION. M. BLÉTRY .** *Propriétés mécaniques des verres métalliques*; Techniques de l'ingénieur ; n 2720.
- [2] [http://www.onversity.net/cgi-bin/progactu/actu\\_aff.cgi?Eudo=bgteob&P=00000727](http://www.onversity.net/cgi-bin/progactu/actu_aff.cgi?Eudo=bgteob&P=00000727).
- [3] **M. Mostefa et G. Olivier** ,PHYSIQUE DES MATERIAUX INHOMOGENES ,fascicule II.USTO.1988
- [4] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage\\_m%C3%A9tallique\\_amorphe](http://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage_m%C3%A9tallique_amorphe)
- [5] **Marie-Laure VAILLANT.** Stabilité physico-chimique et propriétés mécaniques d'un verre métallique massif de l'ambiante à 600°C. Thèse de doctorat .Université de Rennes 1.2003
- [6] **Inoue A,**in Bulk Amorphous Alloys- pratical characteristics and applications, Trans Tech Publication Ltd,Switzerland, Materials science Foundations 4,1998.
- [7] J.Barton and C.Guillemet, *Le Verre science et technologie* , 2005.
- [8] **Eckert J, Reger-Leonhard A.Heilmaier M,** “Nanostructured materials in multicomponent alloy systems” ,Mat,Sci.eng.,A301,2001.
- [9] **Fan C,Li C, Inoue A,** « Nanocrystal compositions in Zr-Nb-Cu-Al metallic glasses », J of Non-Cryst.Solid,270 ,2000.
- [10] **Y .Kawamura, Mano H,Inoue A,**”synthesis of ZrC/Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> metallic –glass matrix composite powders by high pressure gas atomization”, Scripta Materialia ,2000.
- [11] **Choi-Yim H,Busch R,Koster U,Johnson W.L,** “*synthesis and characterization of particulate reinforced Zr<sub>57</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>12,6</sub>Cu<sub>15,4</sub>Nb<sub>5</sub> bulk metallic glass composites*”. Acta Materialia,47,1999.
- [12] **R.LEVEQUE,** *Les verres métalliques.* JANVIER - MARS 2009
- [13] **W. ZHANG, G. ZHANG, A. INOUE :** *Synthesis and Mechanical Properties of New Cu-Zr-based Glassy Alloys with high Glass-Forming-Ability.* Advanced Engineering Materials, Nov. 2008, pp 1034-1038.
- [14] Amorphous zirconium alloy is twice as strong as steel. Advanced Materials and Processes, 5-1998, p 9.

## *Chapitre III : Techniques expérimentales*

### III.1 Introduction

Nous allons, dans ce chapitre, décrire les techniques expérimentales qui ont été utilisées dans l'étude du verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$ . Après avoir brièvement expliqué la préparation des échantillons, nous passerons en revue les différentes techniques d'observation qui, avec les méthodes de mesure physiques présentées ensuite, nous ont permis de mettre en évidence la structure du matériau, nous parlerons des méthodes de mesure pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques de température.

### III.2 Origine du matériau et préparation des échantillons

Le verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$  sur lequel porte cette étude a été synthétisé par:

- *Couplage dans un moule de cuivre*

Le brut se présente alors sous forme de plaque de dimension 70mm\*50 mm\* 2mm. Ces plaques ont été synthétisées par Y.Kawamura (department of Materials Science, Kumamoto University, Japon).



Figure III.1 Verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$  synthétisé sous forme de plaque par Y.Kawamura .

Le verre massif sous forme de plaques, est ensuite découpé en petits échantillons « figure III.1 » de dimensions adéquates par tronçonnage à l'aide de disques « diamants » (âme en alliage de cuivre recouverte de particules diamants). La vitesse de rotation et la vitesse d'avance du disque sont respectivement 4500-5000 tours.  $\text{min}^{-1}$ .

Selon l'état de surface désiré, les échantillons sont polis soit à l'aide de papier SiC .

### III.3 Méthodes d'observation (Analyse par microscopie)

L'étude de la microstructure des verres Métalliques Massifs a nécessité l'utilisation de différentes techniques d'observation et de caractérisation à différentes échelles.

#### a. Microscope optique

Pour les faibles grossissements, les observations ont été effectuées sur deux microscopes optique en réflexion (Leica DM/RM et Olympus BX60) équipés l'un d'un logiciel d'analyse d'images, l'autre d'un contraste de Nomarski. [1]

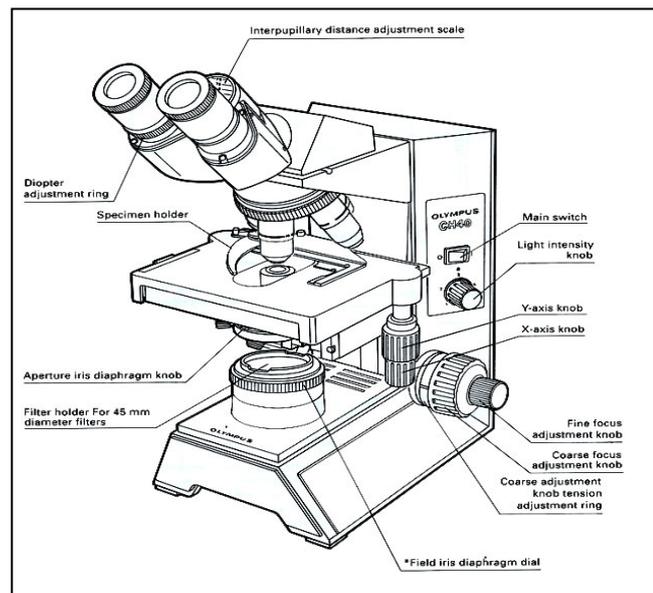


Figure III.2. Schéma du microscope optique

Pour de forts grossissements, nous pouvons utiliser un microscope à force atomique Nanoscope III, Digital Instruments.

La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X est une technique puissante et incontournable de caractérisation microstructurale des matériaux. Cette technique en constante évolution s'applique à de nombreux secteurs allant de l'industrie à la recherche.

#### b. Le microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Le premier microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) a été construit par Zworykin en 1942. Ce type d'instrument est utilisé

couramment dans des domaines aussi variés que l'électronique, les sciences des matériaux et les sciences du vivant. [2]

### B.1 Schéma du microscope

On peut décrire le microscope électronique à balayage en suivant le schéma de la figure III.3 et en le décomposant en quatre parties distinctes: un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.



Figure III.3: Vue générale d'un MEB

### B.2 Les composants d'un microscope électronique à balayage

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figures III.3 et III.4). 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 canon très semblable à celui du microscope à transmission ; les trois types de canon, respectivement à filament de tungstène, à hexaborure de lanthane et à émission de champ sont utilisés, chacun fonctionnant sous un vide particulier et assurant des brillances de plus en plus élevées.

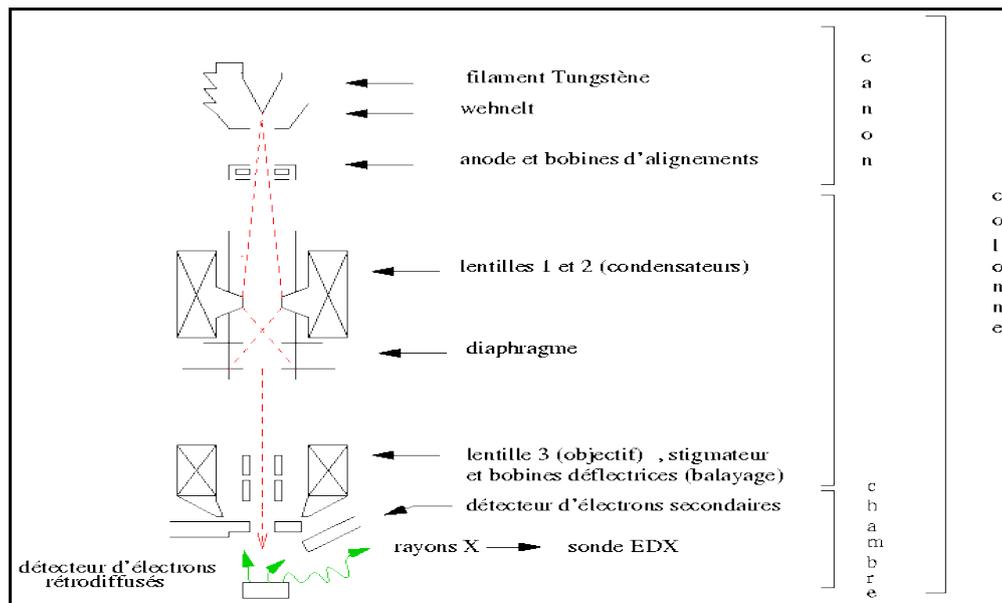


Figure III.4: Schéma de fonctionnement

Une différence entre microscope à transmission et balayage réside dans une tension d'accélération plus faible pour ce dernier, qui peut être ajustée de 1 à quelques dizaines de kilovolts en général. Les électrons traversent un groupe de lentilles électromagnétiques (en général 2), nommées condensateurs, qui forment une image plus réduite du cross-over. Un système de stigmatiseurs corrige la symétrie de révolution du faisceau à la sortie des condensateurs. Les électrons passent ensuite à travers le système de balayage, qui déplace le faisceau de manière périodique par rapport à son axe vertical à l'aide de bobines électromagnétiques. La valeur de la fréquence de balayage peut également être choisie dans un domaine étendu. Le faisceau est ensuite repris par une dernière lentille électromagnétique, appelée quelquefois objectif, qui produit l'image finale du cross-over, à la taille souhaitée, à la surface de l'objet qui est placé au-dessous.

Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques. Des bobines défectrices en  $x$  et en  $y$  permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon.

### B.3 .Porte - échantillons

Le microscope électronique à balayage sert couramment à examiner la surface d'échantillons de quelques centièmes de dimensions. La chambre objet aura donc une taille appropriée, elle sera munie d'un dispositif de pompage à fort débit, et d'un sas, limitant les entrées d'air, lors de l'introduction ou de l'extraction de l'objet.

Les portes-échantillons courants sont munis d'un système d'inclinaison de l'objet, à un ou deux axes selon les cas. Certains permettent d'introduire en une fois plusieurs échantillons, qui seront examinés successivement. Pour réaliser des expériences in situ particulières, des portes-échantillons permettant de chauffer ou de refroidir l'objet, de le déformer en traction, ont été construits.

### *c . Préparation de l'échantillon*

L'un des avantages du microscope électronique à balayage par rapport au microscope à transmission, est que l'on observe la surface d'échantillons massifs avec le premier, ce qui dispense de mettre en œuvre les méthodes délicates d'élaboration des lames minces du second. Cependant, les problèmes de résistance du matériau étudié à l'irradiation aux électrons de forte énergie sont également présents. [2]

De plus, à cause du même principe de l'obtention de l'image dans le microscope à balayage, il est nécessaire que la surface du matériau que l'on observe en réflexion soit conductrice. Si elle ne l'est pas suffisamment, des charges électriques vont s'y accumuler, créer des champs parasites et perturber l'image.

Lorsqu'on introduit un matériau conducteur dans le microscope. On prend la précaution d'établir un bon contact électrique entre l'échantillon et le porte-objet avec de la laque d'argent (en général), de manière à ce que qu'il ne se charge pas électriquement, et de manière aussi à capter le courant d'échantillon dans certains cas. Si le matériau est peu ou pas conducteur, on dépose avant l'observation une fine couche métallique par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. On dépose généralement de l'or, mais aussi d'autres métaux, quelquefois du carbone. De manière à ne pas limiter la résolution sur les images, la couche évaporée doit rester mince (environ 100Å pour l'or). Pour ne pas perturber le relief de la surface, il est important que les atomes déposés arrivent sous des incidences variables, ce qui évite l'accumulation sur certains versants.

Ainsi, lorsque l'on pratique l'évaporation sous vide sur une surface de forme complexe, on prend la précaution de faire tourner l'objet par rapport au creuset de manière à satisfaire à la condition ci-dessus.

#### ***d. Interaction faisceau électronique/matière [3]***

Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents, donc de la tension d'accélération du microscope. Le volume d'interaction varie entre  $0.01 \mu\text{m}^3$  et  $100 \mu\text{m}^3$  selon les conditions. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence.

Un faisceau d'électrons moins énergétiques qu'en MET (1 à 40 keV) est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon.

Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (figure III.5).

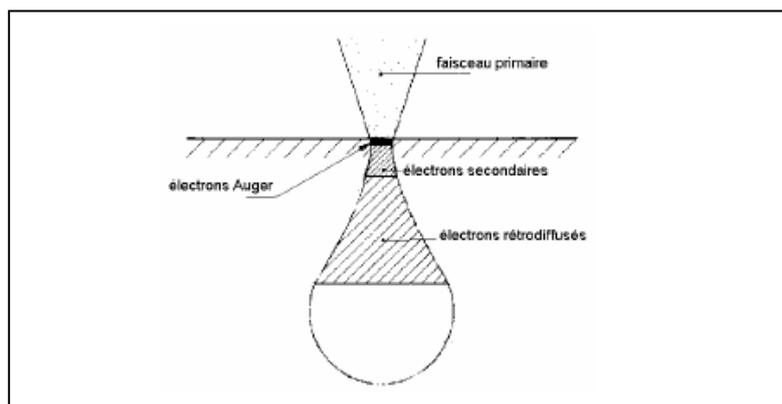


Figure III.5: Poire d'interaction (faisceau électronique primaire / l'échantillon) (1)

#### ***e . Système de détection***

Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements vont être émis : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, rayons x. Dans le cas général, chacun de ces rayonnements peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques. On dispose donc autour de l'échantillon de détecteurs qui correspondent à ces rayonnements et qui fournissent un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée. Il faut ménager autour de l'objet l'espace nécessaire pour disposer les détecteurs en des emplacements qui sous-tendent un angle suffisant pour capter le rayonnement en question.

Les électrons secondaires ont des énergies faibles (quelques 10 eV). Bien qu'ils soient produits en tout point du cristal atteint par les électrons primaires, seuls ressortiront

de l'échantillon ceux qui proviennent de zones très superficielles. Les autres seront absorbés et ne parviendront pas aux détecteurs. Les électrons secondaires seront donc porteurs d'informations concernant les couches superficielles de l'échantillon. La section efficace de production d'électrons secondaires est grande, si bien qu'ils formeront facilement des images.

Les électrons rétrodiffusés subissent des chocs élastiques sur les atomes de la cible. Ils donnent lieu à des réflexions de Bragg d'ordre élevé sur certains plans cristallins et ressortent donc par la face d'entrée. A cause de leur énergie élevée, ils proviennent de zones relativement profondes sur lesquelles ils peuvent fournir des informations.

- Les détecteurs d'électrons que l'on utilise sont de plusieurs sortes :

Le détecteur à scintillation est utilisé principalement pour collecter les électrons secondaires. Il comporte un collecteur (grille) porté au potentiel  $V \approx 200-400$  V par rapport à l'échantillon. Le champ électrique correspond détourne vers le collecteur ; les électrons secondaires qui, nous l'avons vu, ont une faible énergie. On doit ensuite les accélérer, et pour cela on porte l'entrée du scintillateur à un potentiel de +10KV environ par rapport à l'échantillon. Ils ont alors assez d'énergie pour que le scintillateur émette des photons qui seront multipliés par le photomultiplicateur. Un tel détecteur sans fenêtre, fonctionnant sous vide, attire une forte proportion d'électrons secondaires et le signal obtenu est intense.

La plupart des matériaux peuvent être étudiés au moyen du microscope électronique à balayage. Pour ce qui concerne les verres, le microscope à balayage sert à faire :

- L'analyse chimique (fondants, colorants, opacifiants, ...).
- La détermination des techniques de fabrication.
- La caractérisation des phases cristallines dans la masse vitreuse.

### III.4 Mesures thermomécaniques

#### *III.4.1 Mesure de modules élastiques à température ambiante*

Les mesures des modules d'élasticité sont effectuées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode « pulse-echo ». Le principe est basé sur la mesure de la vitesse de propagation d'ondes dans le matériau étudié. Ces ondes sont de deux types : longitudinales (ondes de compression) et transversales (ondes de cisaillement). Elles sont transmises au matériau par l'intermédiaire de transducteurs piézo-électrique de 10 MHz (un pour chaque type d'onde) qui sont excités par un générateur d'impulsions. L'onde se propage au sein de l'échantillon et va se

réfléchir en suivant les lois de Snell-Descartes sur la face opposée de l'échantillon. Le signal réfléchi est récupéré et transmis après amplification à un oscilloscope numérique dans la base de temps est synchronisée avec le « pulse » de départ (figure.). Le signal observé est donc constitué du « pulse » de départ (« pulse » envoyé par le transducteur) suivi de plusieurs échos dont le nombre dépend de la qualité de la jonction transducteur/matériau (assurée par un gel couplant), de la sensibilité de la chaîne de mesure et bien entendu des caractéristiques mécaniques du matériau qui va amortir l'amplitude des échos suivant une loi sensiblement exponentielle.

Connaissant l'épaisseur  $e$  de l'échantillon testé, il suffit de mesurer l'intervalle de temps  $\tau$  séparant deux échos successifs pour calculer la vitesse de propagation  $v$  de l'onde dans le matériau. Elle s'écrit :

$$V = \frac{2 \times e}{\tau} \quad (1)$$

Pour un matériau élastique linéaire, isotrope et homogène de masse volumique, dont l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde du signal (pour notre dispositif,  $\lambda \approx 0.62\text{mm}$  en longitudinal et  $\lambda \approx 0.23\text{mm}$  en transversal), le module d'Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$  et le coefficient de poisson  $\nu$  s'expriment respectivement par les relations suivantes :

$$G = \rho \times V_T^2 \quad (2)$$

$$E = \rho \times \left( \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2}\right) - 1} \right) \quad (3)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (4)$$

Où

$\rho$  : Masse volumique en  $\text{Kg.m}^{-3}$

Vitesses longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  en  $\text{m.s}^{-1}$

Modules d'Young  $E$  et de cisaillement  $G$  en Pa. [1]

### III.4.2 Mesure de dureté "indentation"

Le principe de l'essai consiste à faire appliquer une charge  $P$  à la surface de l'échantillon étudié par l'intermédiaire d'un indenteur de géométrie connue, les dimensions de l'empreinte résiduelle permettent d'évaluer la dureté. Dans notre étude, nous avons utilisé un indenteur Vickers (figure III.6) en diamant de forme pyramidale à base carrée. L'angle au sommet entre faces opposées est de  $136^\circ$  et l'angle entre arêtes est de  $148^\circ$ . [4]



Figure III.6. Dureté Vickers

La dureté du matériau définie par Meyer est la pression moyenne au contact, soit le rapport entre la force appliquée  $P$  et l'aire projetée de l'empreinte résiduelle. On définit alors la dureté Meyer :

$$H = \frac{P}{2a^2} \quad (5)$$

La mesure de la dureté par indentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen de mesure des propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille. .

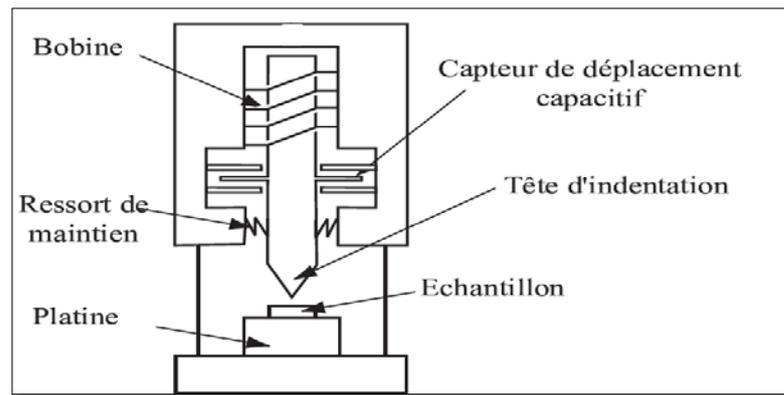


Figure III.7: Principe de montage d'un nanoindenteur.

Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur d'indentation [10].

Il existe deux modes de fonctionnement d'une expérience d'indentation : en contrôle de force ou en contrôle de déplacement. Le choix dépend du comportement mécanique du matériau.

La courbe de charge-décharge la plus couramment observée sur un matériau élastoplastique est représentée sur la figure III.8. [5]

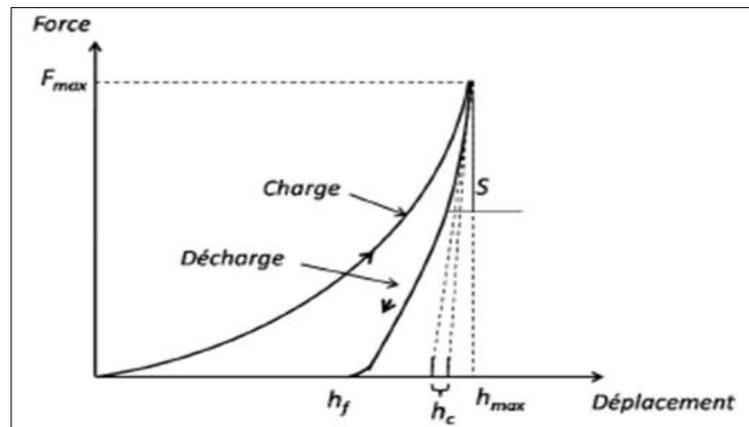


Figure III.8: Courbe théorique d'indentation d'un matériau élastoplastique (charge - décharge).

### III.4.3 Nano-indentation

La nano indentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques.

La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3mN et 500mN.

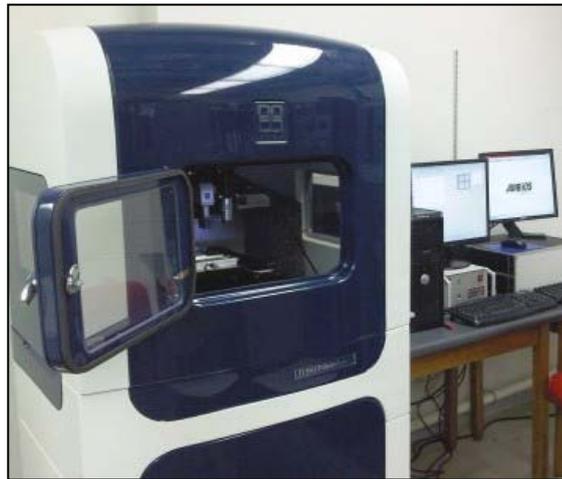


Figure III.9 : Nanoindentation Hysitron Ti-950

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 III.7). [6]

- **Géométrie des indenteurs**

Il s'agit généralement de pointes en diamant mais certaines d'entre eux, comme les pointes sphériques, peuvent être en saphir.

On distingue deux types de pointe :

- ▶ les pointes de symétrie axiale : pointes coniques de révolution et sphériques;
- ▶ les pointes de type « cône pyramidal » : pyramides à trois faces (Berkovich, Coin-cube), pyramides à quatre faces : Vickers et Knoop.

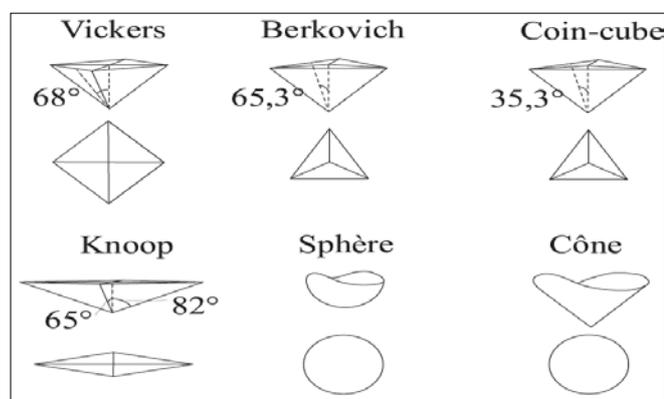


Figure III.10 : Les différentes pointes d'indentations normalisées.

On définit dans un premier temps  $A_r$  comme étant l'aire de contact réelle entre la pointe et l'échantillon. L'aire de contact projetée  $A$  est la projection de  $A_r$  sur la surface initiale de l'échantillon. Afin d'estimer l'aire de contact projetée  $A_p$  indispensable au calcul des propriétés mécaniques, il faut connaître sa relation en fonction de la profondeur de pénétration (notée  $h$ ) ; en effet, on estime ici être dans le cas idéal (pointe parfaite et matériau non élastique). La relation entre  $A_p$  et  $h$  ainsi qu'entre  $A_r$  et  $h$  dépend de la géométrie de la pointe.

Les pointes pyramidales sont caractérisées par leur demi-angle de cône équivalent, ce qui simplifie les calculs en théorie du contact de Hertz. On définit  $\alpha$  comme le demi-angle du cône qui aurait le même rapport  $A_p/h^2$  que la pyramide.

Dans la suite nous déterminerons dans le cas de pointes parfaites  $A_r$ ,  $A_p$ , ces indicateurs doivent s'exprimer en fonction de la profondeur de pénétration  $h$ . En réalité, ces calculs ne sont valables qu'en première approximation. Il faudra prendre en considération le rayon de courbure des pointes ainsi que les défauts de fabrication et de fissure. [5]

- **Pointes pyramidales**

- a. **Pyramides à trois faces**

Les pointes pyramidales à trois faces (Figure III.11) se résument essentiellement aux indenteurs Berkovich et Coin-cube (Tableau III.1).

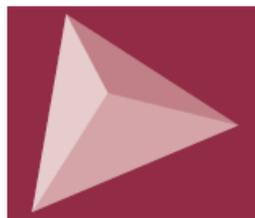


Figure III.11 : Représentation d'un indenteur à base triangulaire.

On les différencie par l'angle  $\theta$  entre la verticale et la hauteur d'une des faces de la pyramide, passant par son sommet. L'angle  $\omega$  entre la verticale et l'une des arêtes de la pyramide est lié à  $\theta$  par la relation suivante :

$$\tan \omega = 2 \tan \theta \quad (6)$$

L'aire de contact réelle  $A_r$ , c'est-à-dire la somme des surfaces des trois faces latérales, est donnée par :

$$A_r = 3\sqrt{3} \frac{\tan \theta}{\cos \theta} h^2 \quad (7)$$

L'aire de contact projetée  $A_p$ , c'est-à-dire la surface de la base de la pyramide, est donnée par :

$$A_p = 3\sqrt{3} \tan^2 \theta h^2 \quad (8)$$

Les pointes pyramidales à trois faces sont plus abordables que celles à quatre faces (Vickers, Knoop) car trois plans passent forcément par un même point, ce qui les rend plus facile à façonner et permet d'obtenir des rayons de courbure inférieurs. [5]

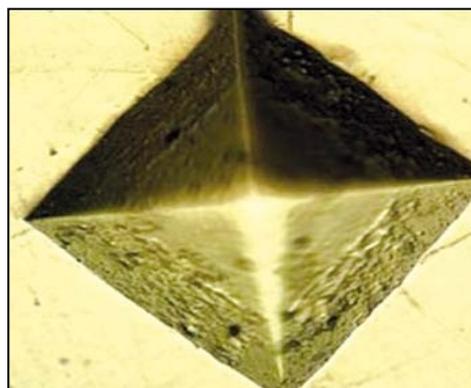
	$\theta$	$\omega$	$\theta + \omega$	$A_r$	$A_p$	Taille de l'empreinte
<b>berkovich</b>	65.03°	76.89°	141.9°	26.38h <sup>2</sup>	23.91 h <sup>2</sup>	7.44h
<b>Coin-tube</b>	35.26°	54.74°	90.00°	4.50h <sup>2</sup>	2.59 h <sup>2</sup>	2.45h

*Tableau III.1 : Paramètres géométriques du contact pour les pyramides à base triangulaire.*

## b. Pyramides à quatre faces

- **Pointe Vickers**

L'indenteur Vickers est historiquement la première pointe d'indentation et reste aujourd'hui standard pour la micro-indentation et la macro indentation. Elle est utilisée en nano-indentation avec de grandes charges de façon à obtenir des résultats comparables à ceux de micro-indentation.



*Figure III.12 . Pointe Vickers*

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On

obtient la valeur  $d$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . C'est  $d$  qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées

L'aire de contact projetée  $A_p$  est donné directement:

$$A_p = 4 \tan^2 68^\circ h^2 \quad (9)$$

L'aire de contact réelle  $A_r$  est donnée par :

$$A_r = \frac{4 \tan 68^\circ}{\cos 68^\circ} h^2 \quad (10)$$

Il est à noter que le rapport  $A_p/h^2$  de la pointe Vickers est très semblable à celui de la pointe Berkovich. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'angle d'ouverture de la pointe Berkovich ( $65,03^\circ$ ) a été choisi.

L'empreinte d'un indenteur Vickers résultante est représentée sur la figure suivante (II.13),

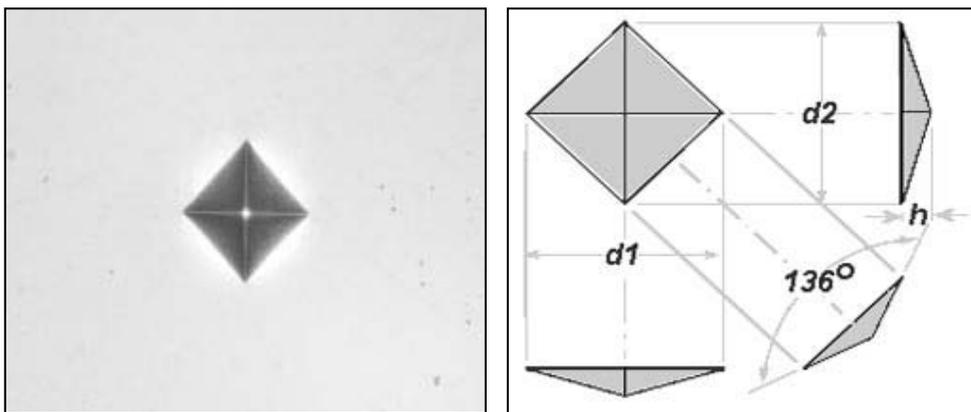


Figure III.13 : Empreinte Vickers vue dessus.

En raison de leurs quatre faces, les pointes Vickers utilisées en nano-indentation ont typiquement des rayons de courbure supérieurs à 500 nm, ce qui les rend peu appropriées dans le cas de profondeurs  $h$  inférieures à 200 nm. On utilise donc les pointes Vickers à de fortes forces (supérieures à 10 mN) afin de faire le lien avec la micro-indentation.

Le tableau suivant représente les différents paramètres géométriques du contact pour une pointe Vickers. [5]

**Tableau III.2 : Paramètres géométriques du contact pour la pointe Vickers.**

	$\theta$	$\omega$	$A_r$	$A_p$
<b>Vickers</b>	68°	74.339°	26.429h <sup>2</sup>	24.504 h <sup>2</sup>

- **Pointe Knoop**

L'indenteur Knoop est une pyramide à quatre faces à base losange. Il est donc défini par deux angles différents  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . On définit  $\omega_1$  l'angle entre la verticale et une des deux arêtes opposées. De même,  $\omega_2$  est l'angle entre la verticale et une des deux autres arêtes opposées.

L'aire de contact projetée  $A_p$  est donnée par :

$$A_p = 2 \tan \omega_1 \tan \omega_2 h^2 \quad (11)$$

L'angle de cône équivalent  $\alpha$  se calcule de la même façon que pour les autres indenteurs pyramidaux :

$$\alpha = \arctan \sqrt{\frac{A_p}{\pi h^2}} \quad (12)$$

Le volume de matière déplacée  $V$  est :

$$V = \frac{2}{3} \tan \omega_1 \tan \omega_2 h^3 \quad (13)$$

L'indenteur Knoop a l'avantage de proposer une grande diagonale résiduelle par rapport à la profondeur d'indentation. L'indenteur Knoop peut être notamment utilisé pour des échantillons anisotropes, comme par exemple dans le cas de fibres orientées de polymères.

- **Le choix du type de pointe**

Le choix du type de pointe est essentiel ; il doit dépendre strictement de l'utilisation que l'on veut en faire. La pointe Berkovich est la plus utilisée en nano-indentation. Les trois raisons principales sont :

- le caractère « plat » de cette pointe qui offre une surface de contact importante entre l'échantillon et l'indenteur ;
- une aire de contact projetée identique à celle de la pointe Vickers très utilisée en micro- et macro indentation;

– ses trois faces qui facilitent son usinage par rapport à une pyramide à quatre faces et permettent un petit rayon de courbure.

En nano-indentation, la dureté est définie à partir de l'aire de contact projetée  $A_p$ . En fonction de la nature de l'échantillon et de la profondeur d'indentation choisie, le choix de la géométrie de la pointe devra être considéré. En effet, ces pointes sont conçues pour une gamme de profondeurs données. L'analyse de la courbe de force-pénétration a été réalisée uniquement pour des pointes usuelles, c'est-à-dire pour les pointes coniques : cônes de révolution et pyramides. [5]

#### **III.4.4 RFDA (Resonant Frequency and Damping Analyser)**

Le système RFDA HT 1050 consiste à RFDA MF professionnel et le HT 1050.

La technique de l'excitation par impulsion est basée sur l'analyse de la vibration de l'échantillon après avoir subi une excitation par impulsion (l'utilisation d'un projectile).

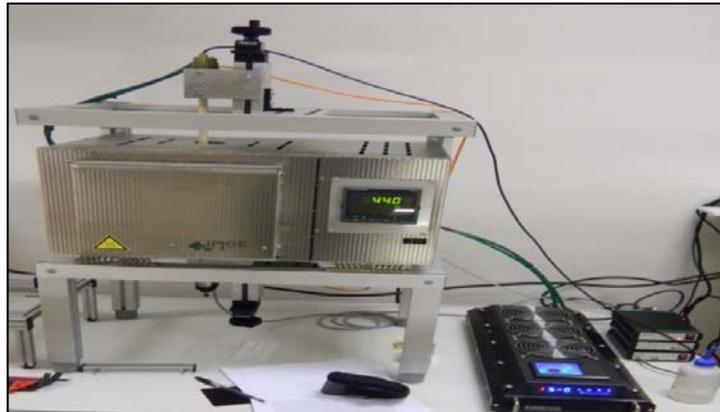


Figure III.14 : Montage RFDA ; le four (à gauche) et la pompe (à droite).

Le RFDA analyse la vibration induite par l'impulsion mécanique pendant la mesure.

La mesure : la vibration est induite par une faible impulsion mécanique, l'énergie est dissipée dans le matériau sous forme de vibration, cette dernière à un spectre de fréquence de résonance qui dépend :

- des propriétés élastiques du matériau ;
- de la géométrie ;
- de la densité.

Chaque fréquence va s'amortir en accord avec l'énergie d'absorption du matériau, l'origine de l'amortissement.

La vibration est détectée par un transducteur, le transducteur produit un signal électrique qui sera envoyé à la partie électronique du RFDA.

Le signal est amplifié, adapté et puis envoyé à un PC ou il va être analysé.

Pour des échantillons, le software peut calculer le module de young E, le module de cisaillement G et le coefficient de poisson  $\nu$ .

Le RFDA HT 1050 calcule les propriétés élastiques (module de Young E, module de cisaillement G et le coefficient de poisson ) des échantillons de différents formes et pour les différents modes « flexion ,torsion, flexion et torsion ». [7]

Il y a deux modes de vibration qui peuvent être induites dans une barre rectangulaire :

A- La flexion : le mode de vibration est induit pour déterminer le module de Young de l'échantillon.

L'échantillon est supporté dans les nœuds, les nœuds sont localisés à  $0.224*$  la longueur de la bordure de l'échantillon, la position des nœuds est calculée par le RFDA software après l'insertion de la longueur de l'échantillon.

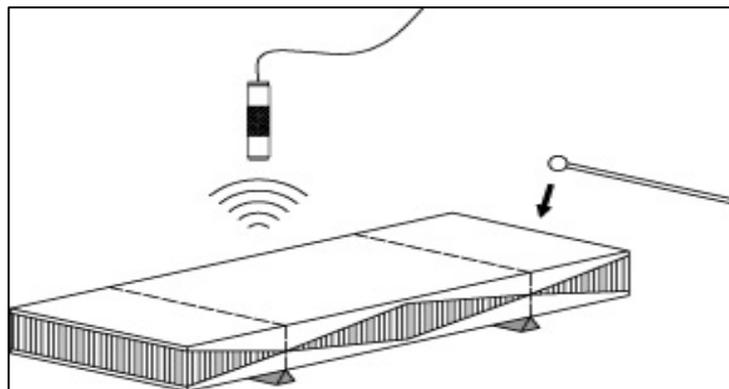


Figure III.15 : Mode flexion (module de young)

Dans le cas d'une barre rectangulaire et pour un mode vibratoire en flexion :

$$E = 0,9465 \left( \frac{m.F_f^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (14)$$

Avec

E (Pa): module de young

m (g): la masse de la barre.

b(mm):largeur de la barre.

L(mm) : longueur de la barre.

t (mm): épaisseur de la barre.

$f_f$ (Hz): la fréquence de résonance fondamentale de la barre.

$T_1$  : facteur de correction pour le mode de flexion.

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4 \cdot \left[ \frac{8,346(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000 + 6,338(1 + 1408\nu + 1,536\nu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2} \right]$$

B- La torsion : le mode de vibration est induit pour déterminer le module de cisaillement G.

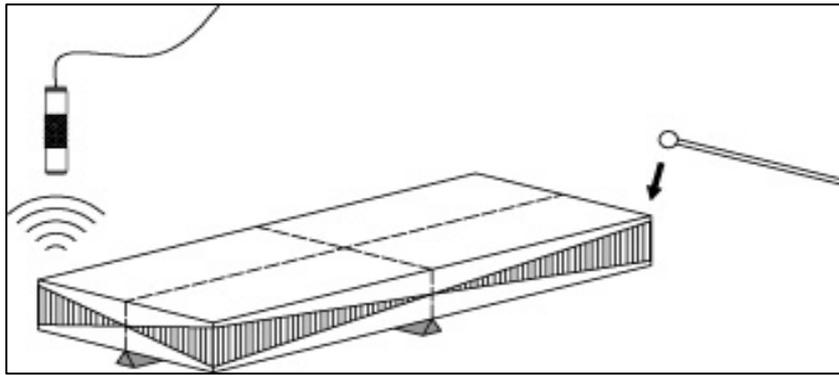


Figure III.15: Mode torsion (module de cisaillement)

Dans le cas d'une barre rectangulaire et pour un mode vibratoire en torsion :

$$G = \frac{4 \cdot L \cdot m \cdot f_t^2}{b \cdot t} \left[ \frac{B}{(1 + A)} \right] \quad (ASTM E 1876)$$

Où

G = module de cisaillement ,Pa

m=masse de la barre,g

L= longueur de la barre,mm

b=largueur de la barre,mm

t= épaisseur de la barre,mm

$f_t$ =la fréquence de résonance fondamentale de la barre en mode torsion, Hz

b= facteur de correction

$$B = \left[ \frac{\frac{b}{t} + \frac{t}{b}}{4 \cdot \left(\frac{t}{b}\right) - 2.52 \left(\frac{t}{b}\right)^2 + 0.21 \left(\frac{t}{b}\right)^6} \right]$$

A=facteur empirique de correction dépendant du largeur

$$A = \frac{\left[ 0.5062 - 0.8776 \cdot \left(\frac{b}{t}\right) + 0.3504 \left(\frac{b}{t}\right)^2 - 0.0078 \left(\frac{b}{t}\right)^3 \right]}{\left[ 12.03 \cdot \left(\frac{b}{t}\right) + 9.892 \left(\frac{b}{t}\right)^2 \right]}$$

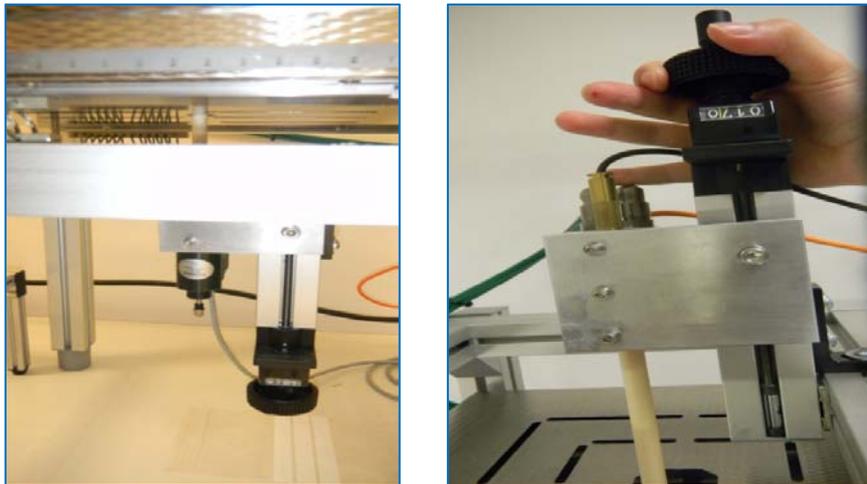


Figure III.16 : Fixation des positions du microphone et du projectile

Il faut bien positionner le projectile et le microphone,

Microphone : 17.02 mm .

Canon : 78 mm.

Ainsi ; il faut bien fixer les nœuds à la distance adéquate .

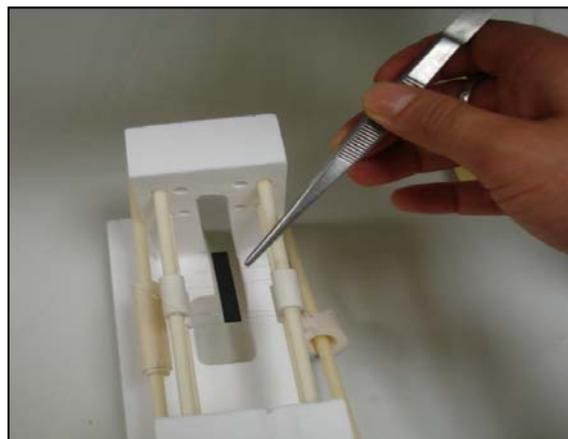


Figure III.17 : Réglage de la distance entre les nœuds

### III.5 Mesures physiques

### III.5 .1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une démonstration directe et importante de leur nature ondulatoire. Elle permet d'étudier la structure des cristaux.

Le calcul de la diffraction des rayons X par un cristal est assez difficile, parce que la régularité de la disposition des particules dans celui-ci s'étend dans les trois dimensions. Un cristal est un réseau de diffraction à trois dimensions dans lequel les rayons X sont diffusés par les électrons des atomes. Pour déterminer la direction du renforcement des ondes diffusées secondaires, il faut sommer les ondes élémentaires venant de tous les centres diffusants.

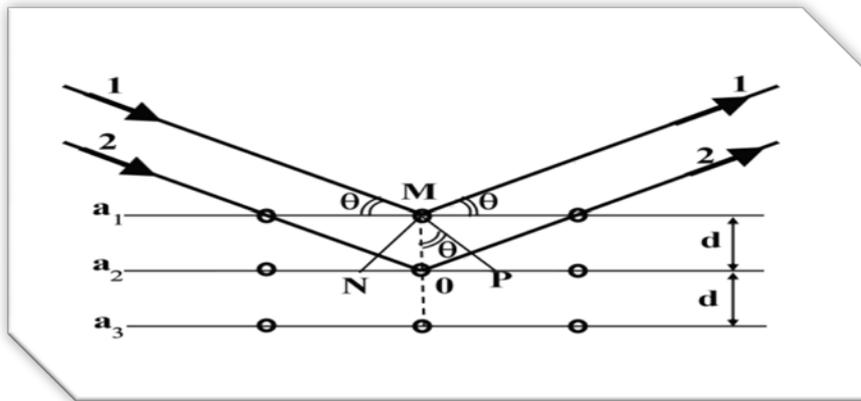


Fig III.18 : Diffraction des rayons X

Lors de la diffraction des rayons X monochromatique par les atomes disposés régulièrement dans des plans parallèles d'intervalles  $d$ , le renforcement mutuel des rayons réfléchis aura lieu sous la condition :

$$2 d \sin\theta = m\lambda.$$

En effet d'après la figure III.18, la différence de marche du rayonnement pour les plans réticulaires (M) et (N) s'écrit :

$$NO + OP = 2\delta = 2d \sin\theta$$

Puisque 
$$\sin\theta = \frac{\delta}{d}$$

Or d'après W. Bragg, la différence de marche est quantifiée par rapport à la longueur d'onde (principe de cavité).

D'où 
$$2\delta = m\lambda$$

Ce qui s'écrit 
$$2 d \sin\theta = m\lambda$$

Appelée formule de diffraction des rayons X de W. Bragg.

Tell que :  $m$  : Entier

$\theta$  : L'angle incidente

$\lambda$  : Longueur d'onde de rayon X incident.

D'après la figure III.18 :

$a_1$  ;  $a_2$  ;  $a_3$  : Sont les plans parallèles dans le cristal.

1, 2 : Les rayons X monochromatique. [8]

### III.5.2 Spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry = EDS)

L'analyse des éléments présents dans les matériaux à l'échelle du micromètre (microanalyse) peut être qualitative, lorsque l'on détermine la nature de tous les éléments présents, ou quantitative si l'on établit la concentration massique de ces éléments. Nous exposons le principe et la mise en pratique de la méthode complémentaire: spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis.

Il faut également prendre un certain nombre de précautions pour être sûr que les photons X captés proviennent bien de l'échantillon et non des pièces métalliques qui fusés par l'entourent et qui peuvent être frappées par des électrons rétrodiffusés.

- **Principe**

Le détecteur est un semi-conducteur fait de Silicium compensé par du Lithium. Le photon X qui pénètre dans le détecteur est absorbé, ce qui génère un photoélectron dont l'énergie se dissipe par création de paires électrons trous. Dans ce type de détecteur, l'énergie moyenne de création d'une telle paire est  $e = 3,8$  eV à 77 K. En appliquant un champ électrique  $E'$ , on sépare les électrons des trous et on fait apparaître des charges aux bornes du semi-conducteur. La détection se fait photon par photon. Le nombre d'impulsions correspond au nombre de photons et on exprime l'intensité de nouveau en c.p.s. On obtient le spectre  $I(E)$  à l'aide d'un *analyseur multi canal* qui classe les impulsions de chaque photon dans des canaux de largeur d'énergie donnée. Sur un temps de comptage déterminé. L'histogramme correspondant apparaît sur un écran vidéo. [3]

- **Réalisation du détecteur**

Le détecteur solide n'est pas composé seulement de silicium qui aurait une résistivité trop faible, c'est-à-dire produirait une tension trop faible pour un courant donné. On pallie cet inconvénient en réalisant le détecteur qui est constitué en fait d'une jonction *p-i-n*, dans laquelle le Silicium est faiblement dopé au Lithium et est utilisé à la température

de l'Azote liquide (77 K). Une couche mince d'Or est déposée sur chaque face pour assurer le contact électrique nécessaire à appliquer la tension qui crée le champ électrique. En général, une feuille fine de béryllium (élément léger  $Z = 4$ ) sépare le détecteur de l'enceinte du microscope et protège de la contamination les dépôts d'or refroidis.

Il faut derrière ce détecteur un étage de pré amplification à gain très élevé, compte tenu des faibles charges apparaissant aux bornes, lors de l'impact de chaque photon. Enfin, on place le détecteur le plus près possible de l'échantillon pour augmenter l'angle solide de captage des photons.

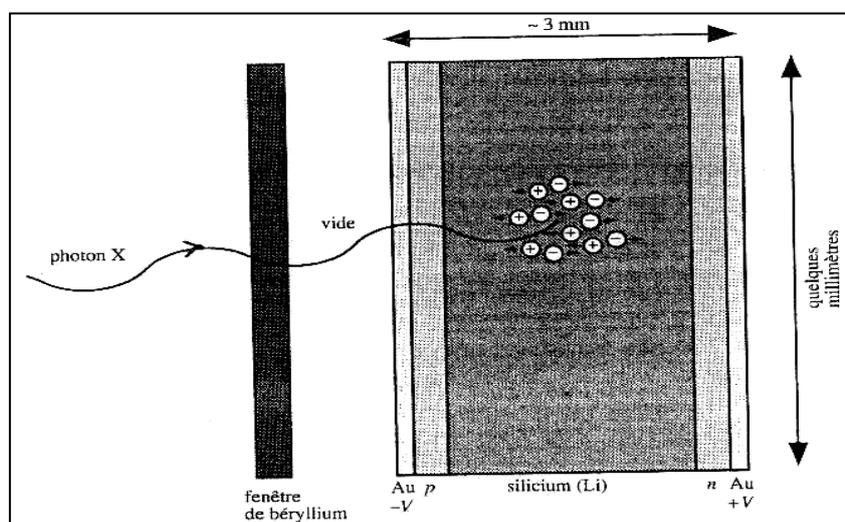


Fig. III.19 .Détecteur en silicium à dispersion d'énergie.

- **Traitement de l'information:**

On dispose de logiciels qui permettent de comparer le spectre expérimental à des spectres connus, mis en mémoire, dans le but d'identifier les éléments du matériau analysé, de soustraire le bruit de fond pour faire apparaître les pics plus nettement, de décomposer un pic multiple en pics uniques, de faire des corrections de temps mort et des pics d'échappement pour améliorer la mesure des intensités et de faire des corrections de matrice pour l'analyse quantitative . [3]

On peut également faire apparaître sur l'écran le profil de la teneur en un élément donné le long d'une ligne de balayage à la surface de l'objet. Ou encore la carte de concentration de cet élément sur une certaine surface balayée. Pour l'obtention d'un profil ou d'une carte, il

est recommandé de ne pas utiliser de grossissements trop élevés à cause des problèmes liés à la résolution spatiale. De plus, la précision de l'analyse est médiocre, la sonde électronique restant trop peu de temps en chaque point pour assurer une bonne statistique de comptage.

### ***Références***

- [1] **M-L. VAILLANT**. *Stabilité physico-chimique et propriétés mécaniques d'un verre métallique massif de l'ambiante à 600°C*. Thèse de doctorat .Université de Rennes 1.2003
- [2] **P. Lévêque** .Master 2 MNE (micro et nano-électronique : composants et systèmes). Caractérisation des matériaux et composants .Université Louis Pasteur UFR Sciences Physiques.CNRS-InESS.
- [3] **J-L Martin,A. George**,*TRAITE DES MATERIAUX, Volume 3, CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES MATERIAUX II. Analyse par rayons x, électrons et neutrons*,PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES 1998.
- [4] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9\\_Vickers](http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9_Vickers).
- [5] **A. Dergal**, *Influence de la lumière sur le comportement à l'indentation des verres pour l'infrarouge*, mémoire de magister de l'université de Tlemcen. 2010
- [6] <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2011/03/Nanoindentation2.pdf>.
- [7] Manuel RFDA HT 1050.IMCE
- [8] **R.G.GUEVORKIAN ,V.V.CHEPEI** « *COURS DE PHYSIQUE GENERALE* » Traduit du russe par EDWOURD GLOUKHIAN.

*Chapitre IV : Caractérisation structurale  
et mécanique du verre métallique massif*

## IV .1 Introduction

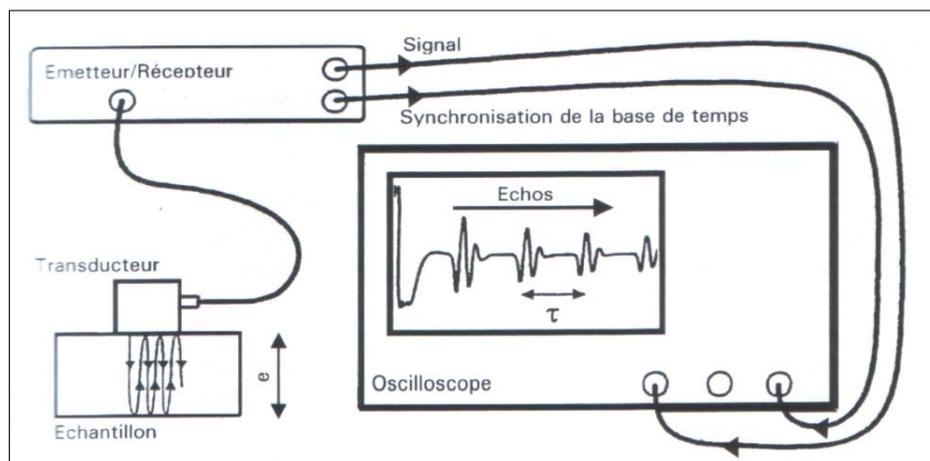
Avant toute chose il faut préciser que les études ont été faites sur des échantillons issus de la même plaque de verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$  de 1.4 mm d'épaisseur. Nous donnerons les propriétés mécaniques de chaque échantillon puis nous préciserons ensuite tout au long de l'étude le changement structural de chaque échantillon.

## IV .2 Modules d'élasticité

Les calculs des modules d'élasticité (**III.3.1**) mettent en jeu notamment la masse volumique du matériau qui, par la méthode de double pesée, a été mesurée à  $6,83 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  pour la première plaque. Les valeurs des modules d'Young et de cisaillement, mesurés par échographie ultrasonore (figure IV.1), ainsi que le coefficient de poisson  $\nu$  déduit de cette valeur sont :

$$E=94,8 \pm 3,0 \text{ GPa}, G=34,7 \pm 0,9 \text{ GPa} \text{ et } \nu = 0,368 \pm 0,002.$$

Figure IV.1 Chaîne de mesure des modules élastiques par échographie ultrasonore



On ne connaît pas le mode opératoire détaillé pour la synthèse de la plaque mais comme on l'a vu au chapitre (II), le taux d'oxygène dans le mélange initial en fusion conditionne le taux de micro- cristallisation dans le verre et donc modifie les propriétés mécaniques.

## IV .3 Récapitulatif des propriétés mécaniques à température ambiante du verre brut

Les propriétés mécaniques du verre métallique massif brut  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$ , mesurées à température ambiante, ont été regroupées dans le tableau IV.1.

	$\rho(\text{g/cm}^3)$	E(GPa)	G(Gpa)	$\nu$	H <sub>v</sub> (Kg/mm <sup>2</sup> )	H <sub>v</sub> (GPa)
Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub>	6,83±0,01	94,8±3	34,7 ± 0,9	0,368±0,002	489 ±24	4,9± 0,2

Tableau IV.1 Propriétés mécaniques à température ambiante du verre métallique massif

*Zr<sub>55</sub> Cu<sub>30</sub> Al<sub>10</sub> Ni<sub>5</sub> brut.*

Tous les échantillons utilisés ont pratiquement les mêmes propriétés mécaniques à température ambiante.

#### IV .4 Evolution des propriétés mécaniques après un chauffage thermique en utilisant le RFDA

Les changements d'état de matière ainsi que les différentes étapes de la cristallisation ont été observés par la mesure in situ du module d'Young E en température par la technique RFDA en mode flexion. (Figure IV.2).



Figure IV.2: Montage RFDA ; mode flexion

##### A .Description de l'expérience

Nous avons chauffé un échantillon de Zr<sub>55</sub> Cu<sub>30</sub> Al<sub>10</sub> Ni<sub>5</sub> à partir de l'état vitreux, de la température ambiante jusqu'à 450°C au delà de la température de transition (400°C). Une vitesse de chauffage de 5°C/min est utilisée entre la température ambiante et 450 °C.

À 450 °C, on a fait un palier qui a duré 5h (Figure IV.3).

Ensuite l'alliage est refroidi jusqu'à la température 56 °C à un taux de refroidissement de 5°C/min. Le cycle thermique est présenté dans la figure IV.3.

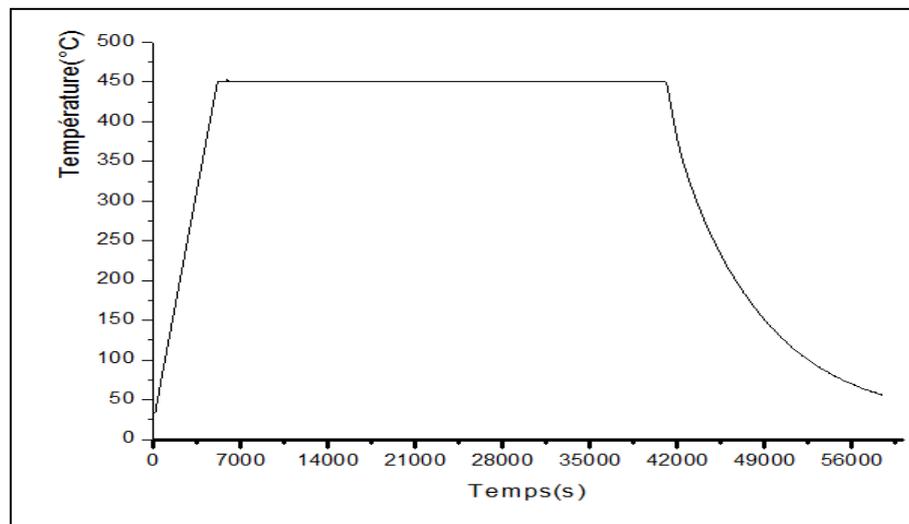


Figure IV.3: Le cycle de la température

En plus des propriétés de l'échantillon, le réglage de certains paramètres était primordial: fréquence de vibration de l'échantillon, puissance d'impulsion, l'intervalle de temps entre deux mesures successives et le temps total de la mesure (figure IV.4). [2]

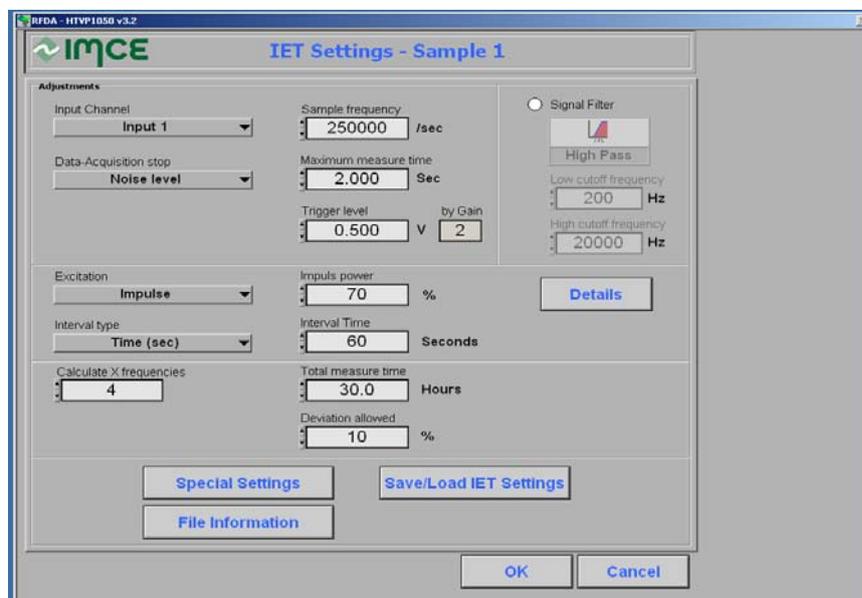


Figure IV. 4 Fixations des paramètres

Pour les échantillons, le software donne des informations sur le module de Young E (en mode flexion), la fréquence de résonance, l'amortissement et le signal chaque 30 secondes.

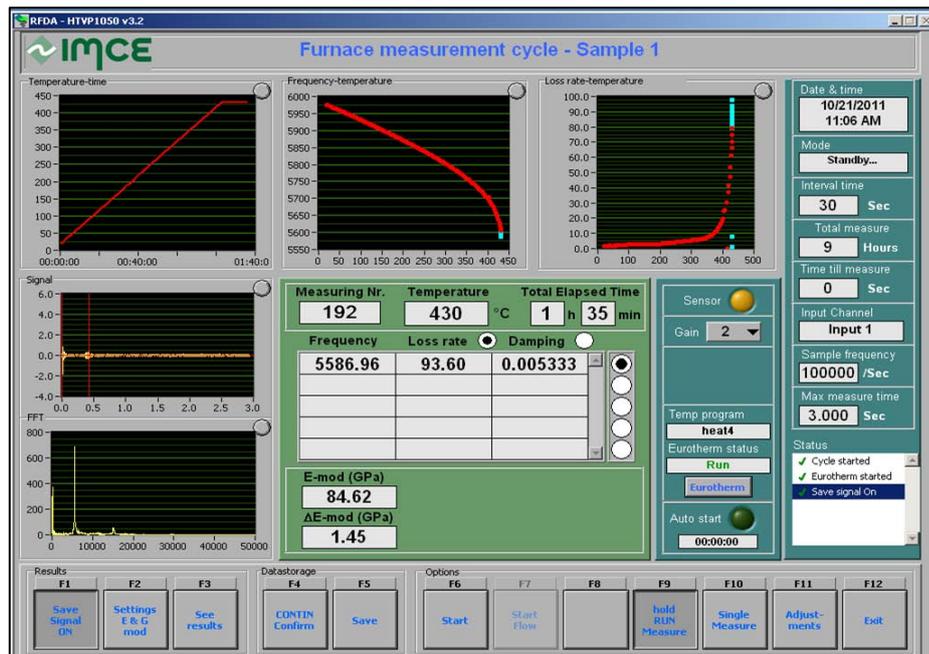


Figure IV.5: RFDA HT

On a effectué la même expérience mais cette fois ci pour un verre à vitre qui peut être considéré comme l'étalon.

L'expérience a été relancée plusieurs fois à cause des problèmes suivants : la licence du software n'était plus valide mais on a pu installer une nouvelle version du soft, le projectile s'est coincé à plusieurs reprises, et l'échantillon a été bougé et tombé dans le four. Du coup, on était obligé d'ouvrir le four et faire sortir le support et repositionner l'échantillon et le canon en utilisant les tubes en Alumine.

Les propriétés des deux verres sont rassemblées dans le tableau suivant :

Type du verre	Longueur (mm)	Largueur (mm)	Epaisseur (mm)	Densité volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Verres à vitre	40	18,8	3,8	2,5
verre métallique massif	30	4,9	1,4	6,82

Tableau IV.2 Propriétés des échantillons utilisés pour le RFDA

### B. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont présentés dans les courbes suivantes (Figures IV. 6 et IV. 7) :

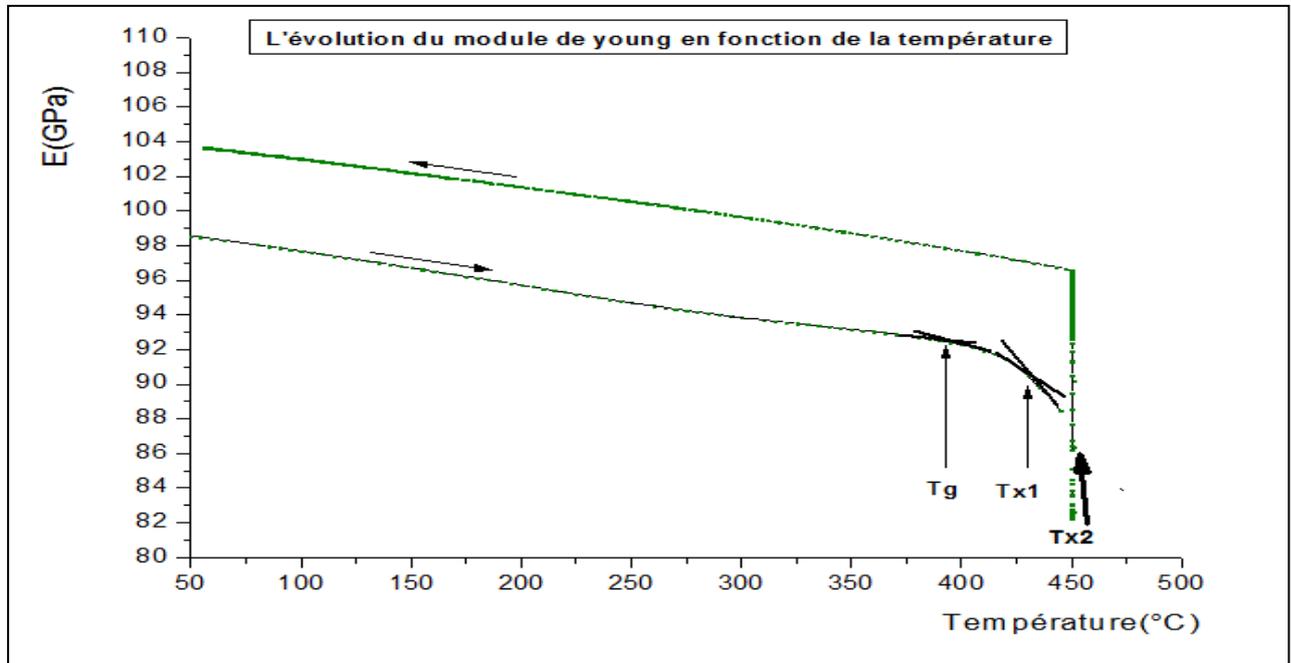


Figure IV.6 : L'évolution du module de Young pour un verre métallique massif (l'échantillon 7) après un chauffage thermique jusqu'à 450 $^{\circ}\text{C}$ .

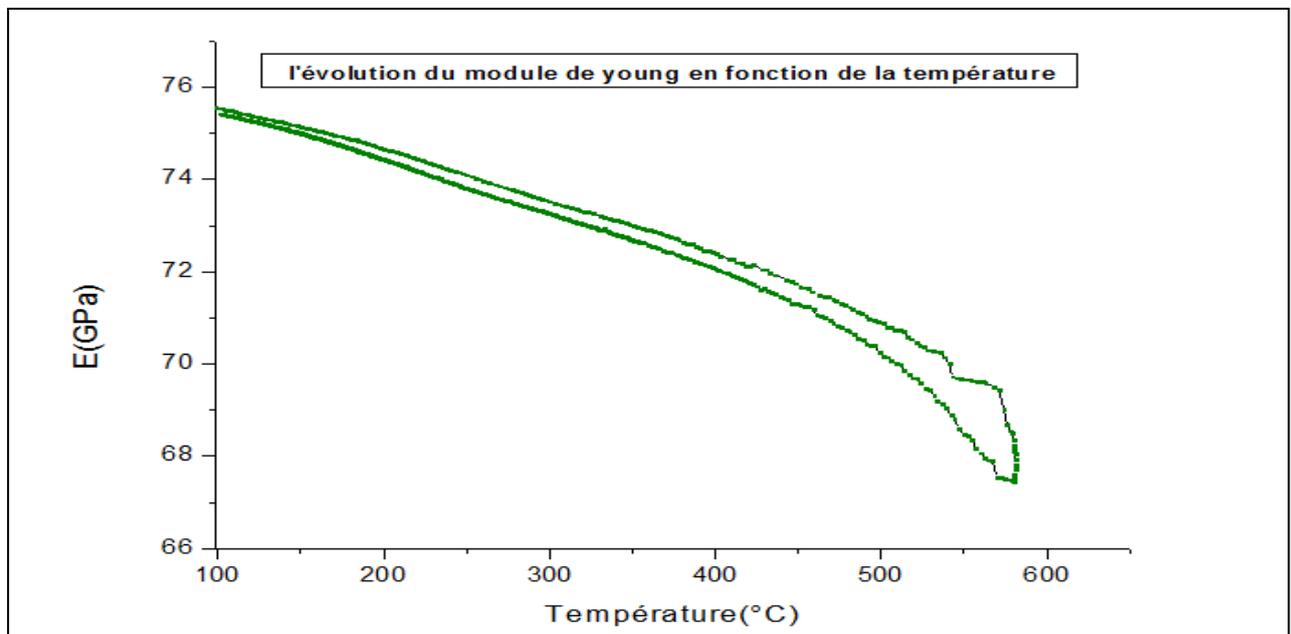


Figure IV.7: L'évolution du module de Young pour un verre à vitre après un chauffage thermique jusqu'à 580 $^{\circ}\text{C}$ .

La figure IV.6 montre l'évolution du module de Young  $E$  pendant une montée en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

On peut distinguer 3 étapes :

La première consiste en une diminution lente de  $E$  dans l'intervalle de température où le matériau reste à l'état vitreux, c'est-à-dire jusqu'à la température de la transition vitreuse. On peut d'ailleurs estimer  $T_G$  à  $400^{\circ}\text{C}$  à partir de cette courbe, valeur qui est tout à fait cohérente aux mesures faites par d'autres méthodes comme le DSC ou la dilatométrie.

A la transition vitreuse,  $E$  commence à chuter plus rapidement et ceci jusqu'à la température de cristallisation. Cette portion de courbe correspond au domaine de liquide surfondu pendant lequel le matériau se ramollit assez fortement.

Pendant le refroidissement, on observe une augmentation de  $E$  quasi – linéaire et monotone, témoignant du fait qu'il ne reste plus du tout de matrice amorphe puisqu'aucune transition vitreuse n'a lieu.

On constate, après refroidissement du matériau cristallisé, que le module de Young est passé de  $98,66$  à  $103,65$  GPa ce qui fait une augmentation effective de  $5,06\%$ .

Concernant le verre à vitre (figure IV.7), on a pratiquement les mêmes étapes mais on n'observe pas une augmentation du module de Young après le refroidissement, cette dernière est une caractéristique spécifique pour les verres métalliques massifs.

Comme le four a fonctionné pour la première fois et à cause des problèmes du Software, on n'a pas pu aller au-delà de  $450^{\circ}\text{C}$ . Les résultats au delà de  $450^{\circ}\text{C}$  peuvent donner beaucoup d'informations ; notamment la température de la troisième cristallisation et l'apparition des dendrites.

### C. Oxydation en surface de l'amorphe

Le verre métallique massif  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  est un matériau qui s'oxyde facilement en température. Les différents éléments qui le composent ont une forte affinité pour l'oxygène.



Figure IV.8. Oxydation de la plaque après un chauffage thermique

La température d'oxydation ainsi que la nature des oxydes se formant en surface peut être déterminée par thermo diffractométrie des rayons x. Le diffractomètre, utilisant les radiations du cuivre, est équipé d'un détecteur courbe permettant l'acquisition simultanée d'un spectre sur un domaine angulaire de 120°.

L'expérience a été effectuée par Marie laure VAILLANT dans le cadre de sa thèse de doctorat, sous un flux de N<sub>2</sub> sans vide préalable ce qui laissait une quantité suffisante d'oxygène dans l'enceinte pour oxyder la surface du verre. L'échantillon a été chauffé jusqu'à 550°C à une vitesse de 5°C/min et le temps d'acquisition de chaque spectre est de 2000 s.

Elle a constaté que la formation d'oxydes commence à 320°C et trois oxydes différents se forment : ZrO<sub>2</sub>, CuO et NiO. Ces oxydes semblent complètement formés à une température de 375°C. [1]

Pour vérifier la cristallisation de la plaque, nous étions obligés de faire la diffraction des rayons x.

#### ***D. Mesures des propriétés mécaniques à température ambiante après chauffage***

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur les propriétés structurales et mécaniques, nous avons mené plusieurs campagnes de chauffage différentes.

Après chauffage continu jusqu'à 450°C à raison de 5°C/mn, l'échantillon est complètement cristallisé et les phases formées, identifiées par diffraction de RX, sont les suivantes (figure IV.9) : Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>, CuZr<sub>2</sub>, AlCu<sub>2</sub>Zr et CuO. Il faut d'ailleurs préciser que la nature des phases cristallisées à partir du même verre diffèrent considérablement dans la littérature.

Les propriétés mécaniques du verre métallique massif Zr<sub>55</sub> Cu<sub>30</sub> Al<sub>10</sub> Ni<sub>5</sub> après traitement thermique, ont été regroupés dans le tableau IV.3.

E(GPa)	G(Gpa)	$\nu$	H <sub>V</sub> (Kg/mm <sup>2</sup> )
123,5±9,8	47,1 ± 1,9	0,30±0,006	620,2 ±24

Tableau IV.3 Propriétés mécaniques du matériau cristallisé issu du chauffage à 450°C du verre métallique massif Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>.

En comparant entre les deux tableaux (IV.2 et IV.3), on constate bien l'augmentation des valeurs des modules d'Young et de cisaillement G, ainsi que la dureté Vickers.

### IV .5 Diffraction des rayons x

Les diagrammes DRX de verres métalliques massifs ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre Philips PW3710 de la « science chimique de Rennes » (figure IV.9), le diffractomètre utilisé en exploitation avec  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).



Figure IV.9 : Diffractomètre de rayons X

Les figures (IV.12, IV.13 et IV.14), présentent les spectres obtenus après les cycles de chauffages /refroidissement.

Les spectres de diffraction sont obtenus avec un temps d'acquisition et de traitement de 30 secondes par spectre.

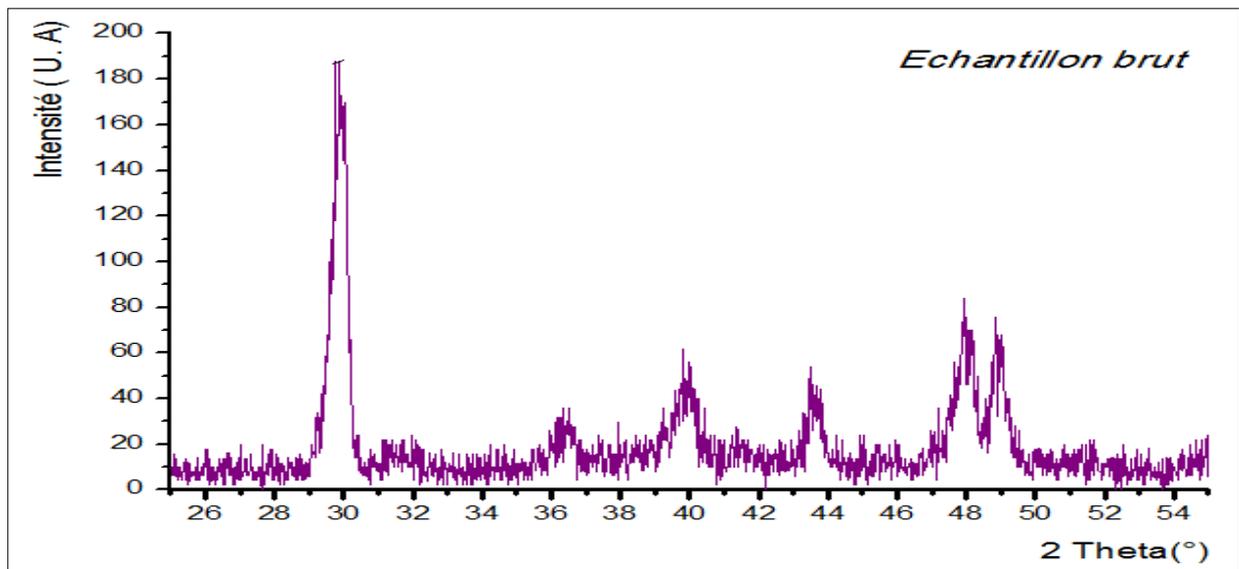


Figure IV.10 Diffractogramme rayons X d'un échantillon brut de  $\text{Zr}_{55} \text{Cu}_{30} \text{Al}_{10} \text{Ni}_5$ .

Le premier spectre (figure IV.10) a été réalisé sur un échantillon brut à température ambiante. L'échantillon présente un diffractogramme caractéristique d'un mélange de phases cristallisées

et de phase amorphe. En effet, on trouve le halo de diffusion centré sur  $29^\circ$  sur lequel viennent se superposer des pics plus fins caractéristiques de cristaux. L'opération a été refaite pour tous les échantillons, on retrouve pratiquement le même cliché de diffraction.

Le travail de Marie – Laure Vaillant sur le même type de verre et de **Sébastien Gravier**(Grenoble) montre l'amorphicité totale de l'échantillon caractérisé par le halo de diffusion centré à  $38^\circ$  ( $2\theta$ ) (Figure IV.11) ce qui n'est pas le cas pour nous, on a pu vérifier l'augmentation en intensité des pics de cristallisation qui existaient même pour l'échantillon brut, c'est du peut être au procédés de fabrication, d'ailleurs même le pic central est différent. [1]

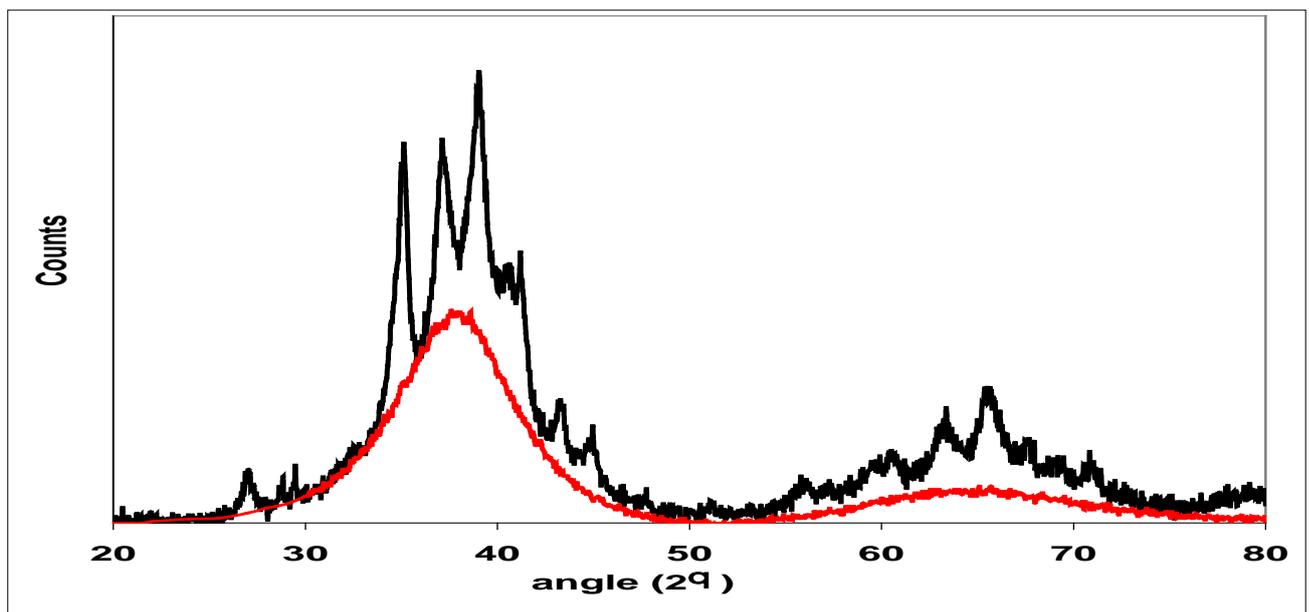


Figure IV.11 :Diffractogramme rayons X d'un échantillon brut de  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$  [Marie LAURE VAILLANT].

Comme le taux de microstallisation est conditionné par le taux d'oxygène dans le mélange initial en fusion, et même si on connaît pas le mode opératoire détaillé pour la synthèse de la plaque, on peut estimer la présence de l'oxygène dans l'échantillon.

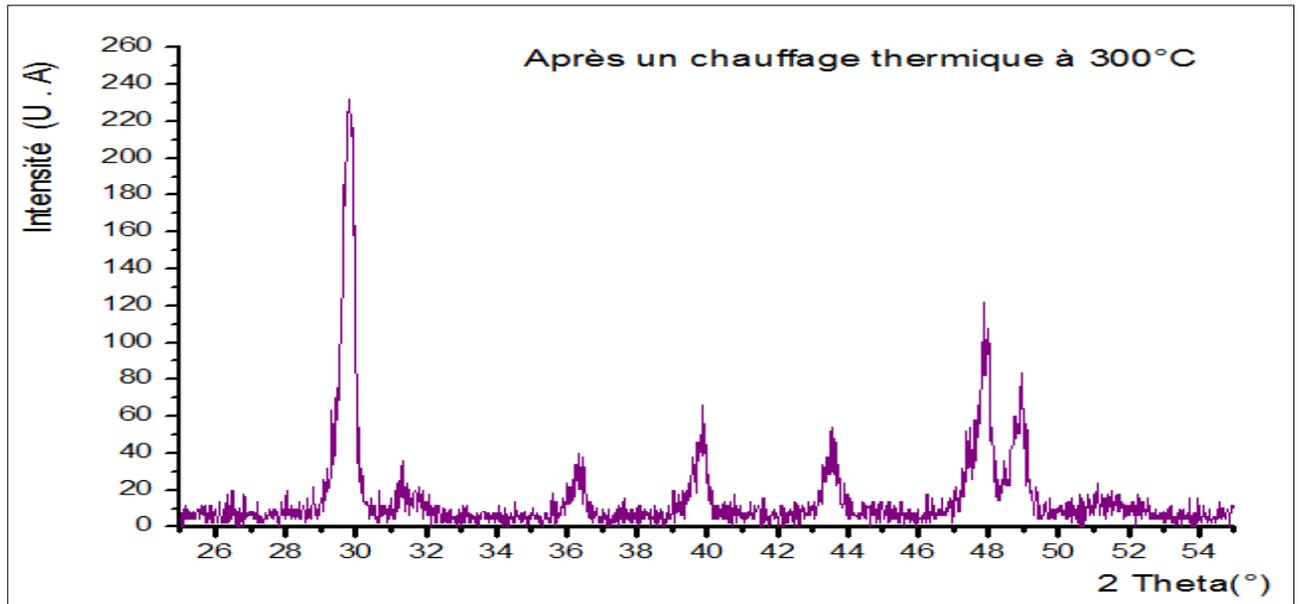


Figure IV.12: Le spectre de diffraction RX obtenu après différents recuits (5°C/min) [un chauffage thermique à 300°C].

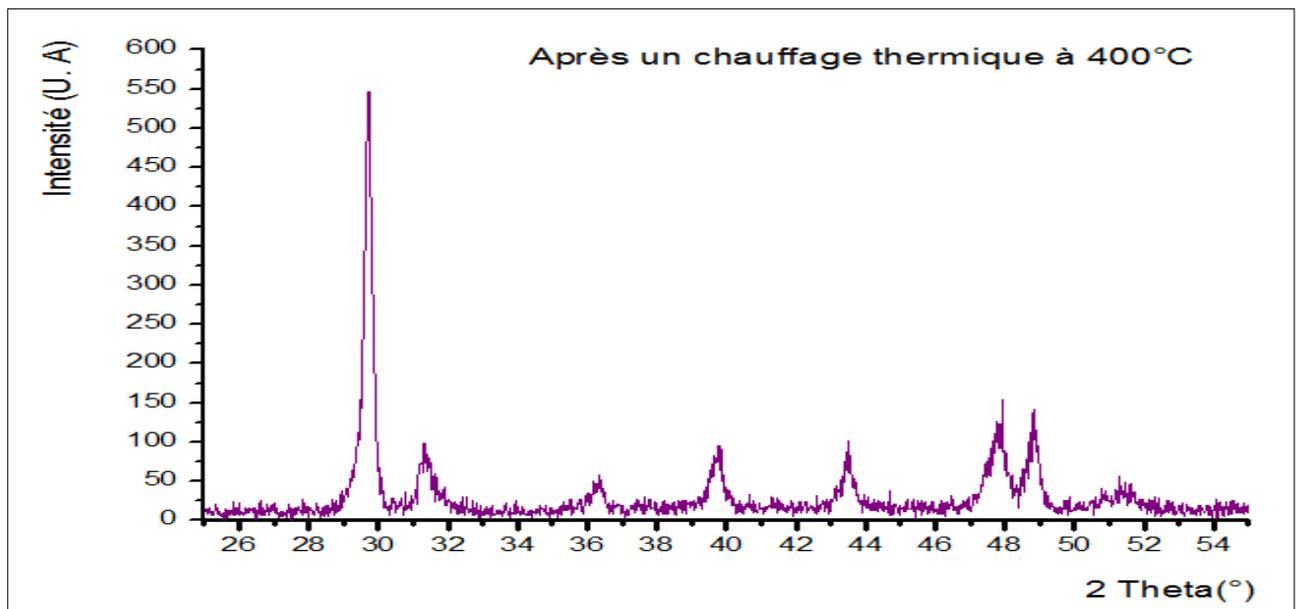


Figure IV.13 : Le spectre de diffraction RX obtenu après différents recuits (5°C/min) [un chauffage thermique à 400°C] .

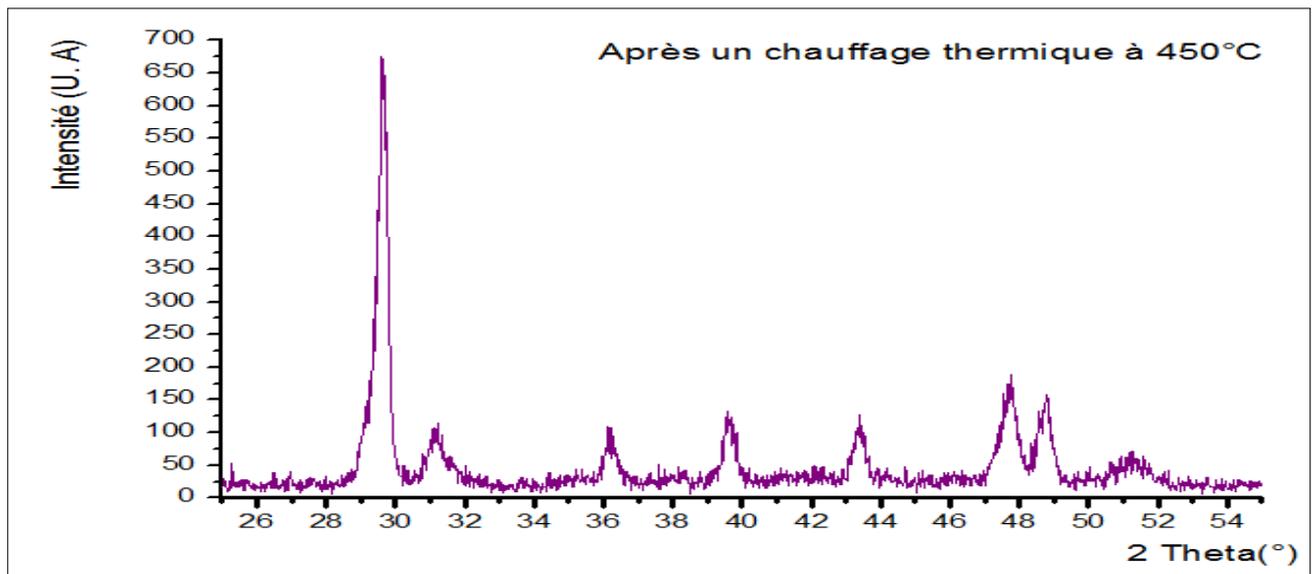


Figure IV.14 : Le spectre de diffraction RX obtenu après différents recuits ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) [un chauffage thermique à  $450^{\circ}\text{C}$ ].

Le deuxième spectre (Figure IV.12) a été réalisé sur un échantillon recuit à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ . On peut noter des nouveaux pics de Bragg qui commencent à apparaître :  $\text{CuO}$  et  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ , manifestant la formation de l'oxyde et des cristallites dans la matrice amorphe (figure IV.9). Ainsi que le halo de diffusion centré à  $29^{\circ}$  (2 $\theta$ ).

Les pics de Bragg continuent de gagner en intensité avec l'augmentation de la température jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$ .

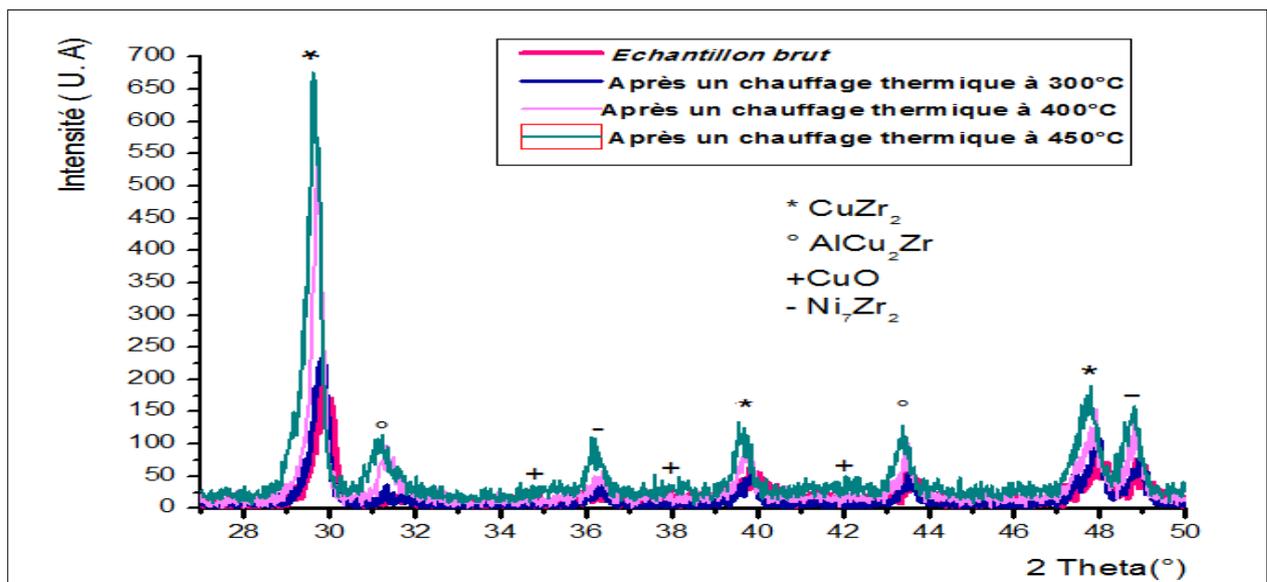


Figure IV.15 : Spectres de diffraction RX obtenus après différents recuits ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Les clichés de la diffraction des rayons x par les différents échantillons du verre métallique massif montrent des phases cristallines qui sont pratiquement les mêmes pour les différents échantillons ; ce qui nous a ramené à penser de faire une analyse chimique de surface et au cœur de l'échantillon, pour voir l'origine du noircissement de la surface et la composition chimique à la surface et au cœur de l'échantillon.

#### **IV .6 Analyse par microscopie électronique à balayage**

La morphologie de ces oxydes a été observée en microscopie électronique à balayage JOEL. JSM 6301 F Scanning Microscope (figure IV.16).

Pour la réalisation expérimentale de l'observation des échantillons, nous avons appliqué une tension d'accélération de 7 KV.



*Figure IV.16: Microscope électronique a balayage JSM 6400*

N.B : Les échantillons ne sont pas bien nettoyés, du coup, on a trouvé pas mal de traces de la peau sur les images obtenues.

Les images obtenues sont présentées ci-dessus :

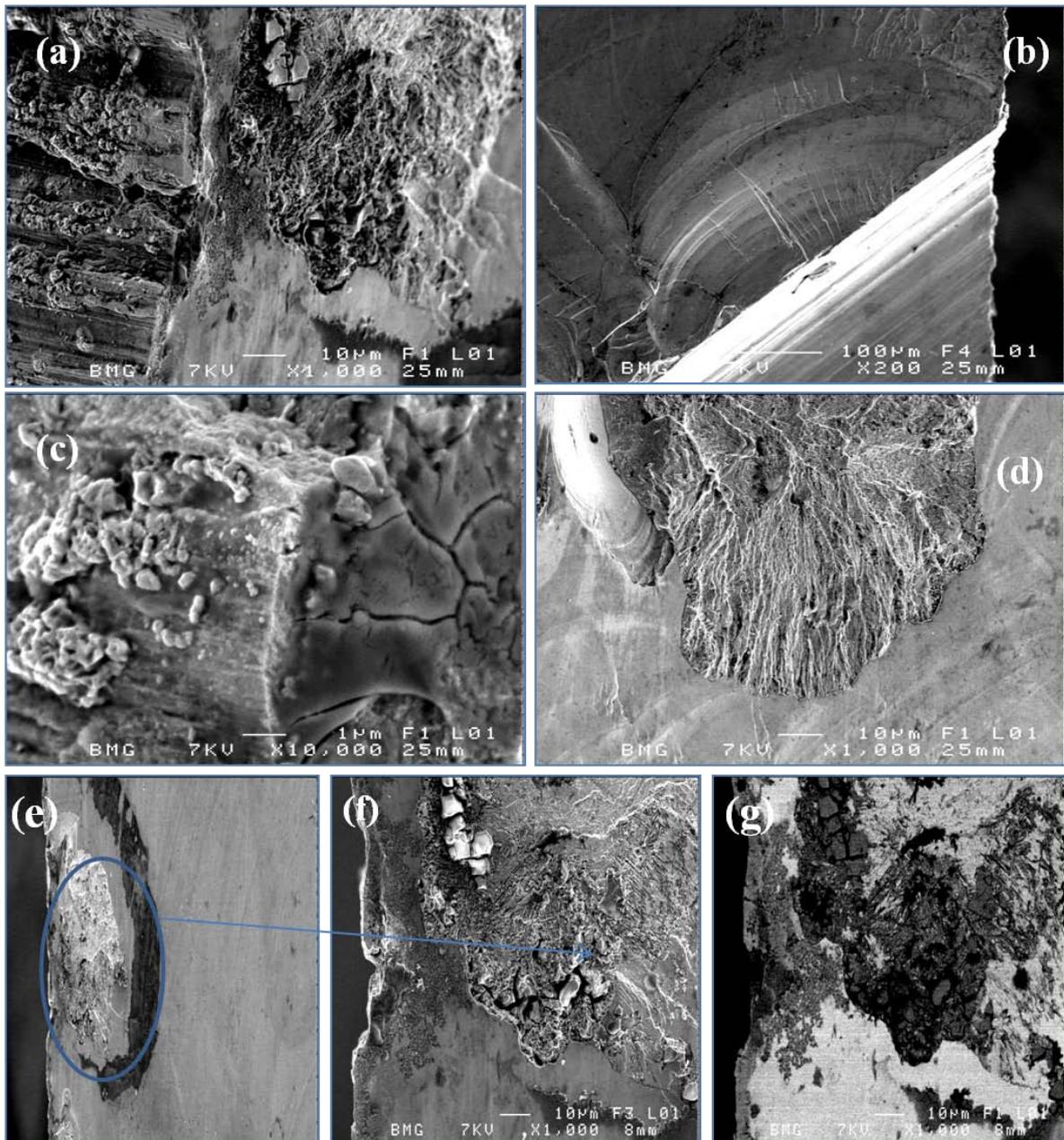


Figure IV.17 : Images MEB du  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ .

(a) : les oxydes formés en surface du verre, (b) : vue de face (la propagation de la fissure)

(c) : vue au cœur de l'échantillon (Il apparaît amorphe, s'altère et sa se dépose : recristallisation)

(d) : inclusion cristallisée, à une certaine distance de la surface

(e) : vue de l'interface, agrandissement  $100\mu\text{m} \times 200$

(f) : agrandissement 1000 «détaille de la figure(e)» (g) : le MEB par les électrons rétrodiffusés.

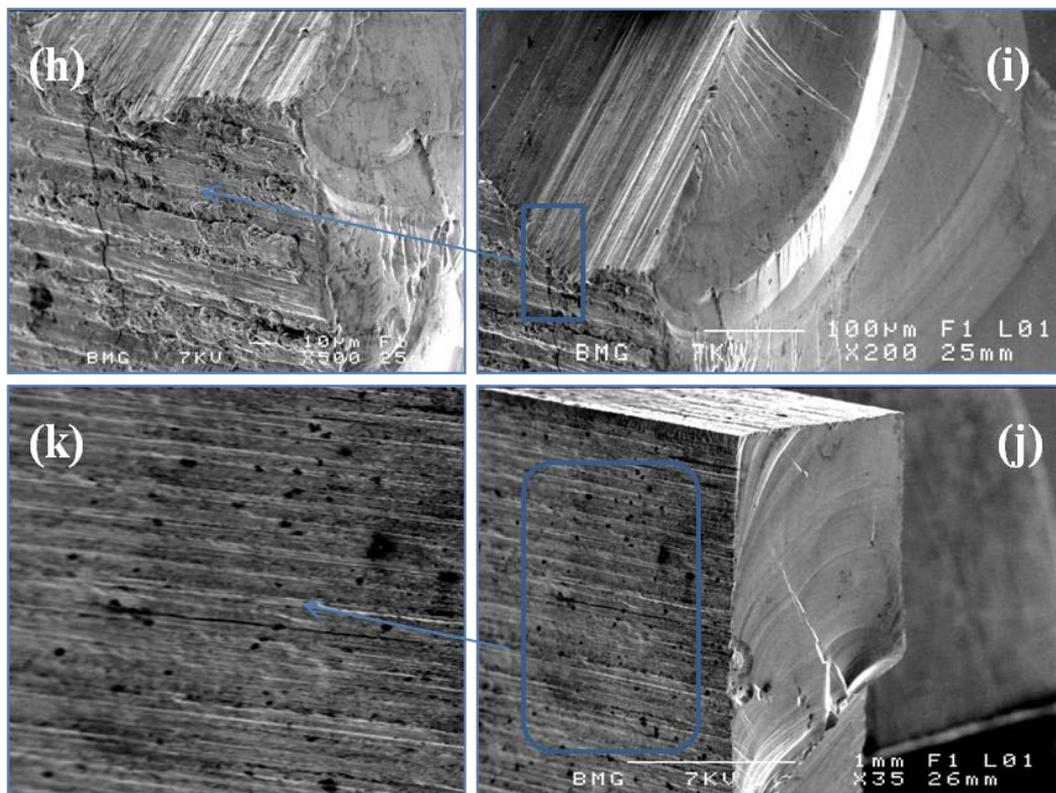


Figure IV.18 : Images MEB du  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ .  
 (h) : détail du plan de coupe «i», (i) : plan de coupe.  
 (j) : inclinaison par 45°, (k) : détail du plan de coupe «j».

### Observations

Les images obtenues par le microscope électronique à balayage montrent bien que la plaque (l'échantillon 7) s'est oxydée en surface (figure IV.17 (a),(b)). Ce phénomène n'est pas le seul, on trouve des trous (figure IV.17 (e),(f),(g)) et des inclusions cristallisées à une certaine distance de la surface (figure IV.17 (c) ;(d)).

Les oxydes donnent des images très irrégulières, ils laissent des croûtes qui ont retenu l'eau après le nettoyage (figure IV.17(c) ;(d)).

La fissure s'est bien progressée (figures IV.18,(h) ,(i),(j)). Une vue du plan de coupe montre bien que le matériau est un peu repoussé (figure IV.18 (h)).

L'inclinaison de l'échantillon par un angle de 45° nous a fait apparaître une surface très irrégulière (figure IV.18 (j)).

La vérification de ces observations nécessite une analyse chimique par EDS.

### IV .7 L'analyse chimique par EDS

Pour la réalisation expérimentale de l'analyse chimique des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JSM 6400(figure IV.19).



Figure IV.19: Microscope électronique a balayage JSM 6400

Les résultats obtenus sont présentés dans les courbes suivantes :

#### A. Analyse de la surface

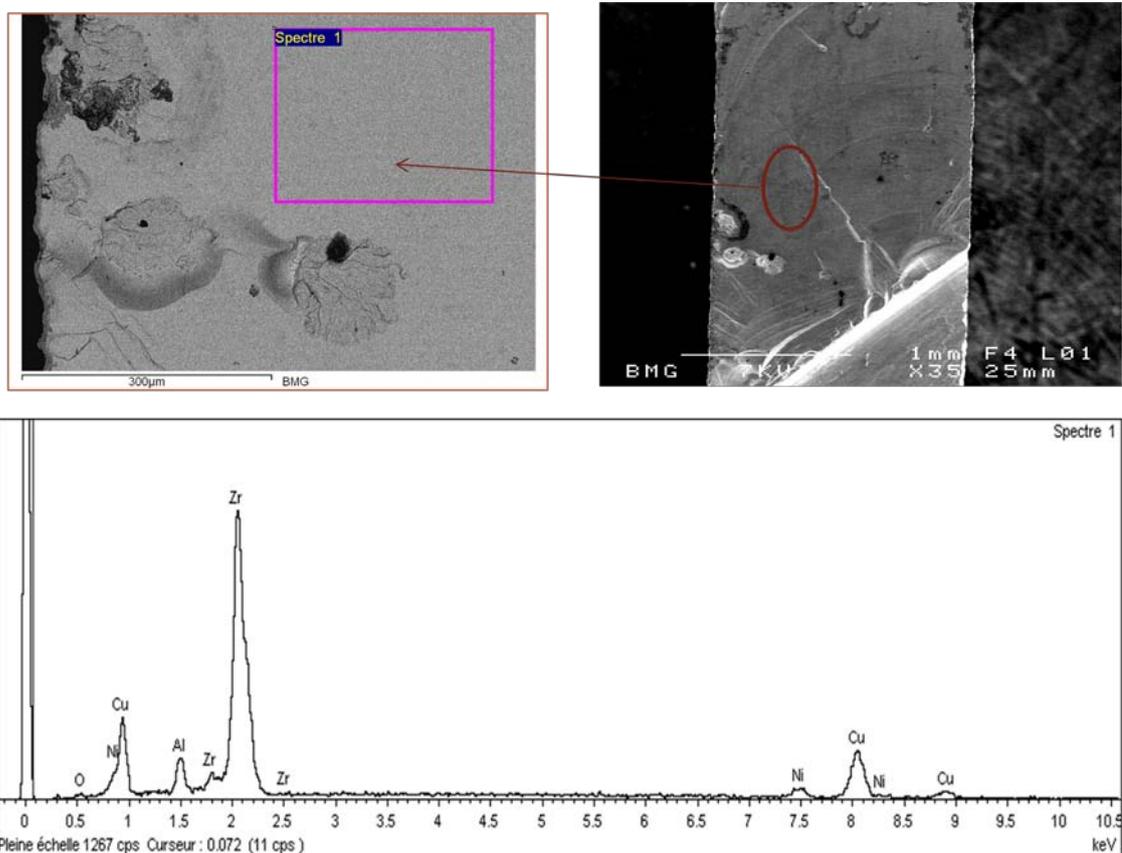


Figure IV.20: Analyse chimique de la surface de l'échantillon après le polissage de la surface.

À la surface de l'échantillon (après polissage), le Zirconium est dominant (66%), le cuivre vient à la suite avec un pourcentage de 26.10%, le Nickel et l'Aluminium ont des taux proches 3.87% et 3.16% respectivement. Cette zone est bien nettoyée parce qu'on ne trouve pas d'oxyde.

Les taches qui apparaissent noir sont des impuretés dues à la manipulation.

### B. Analyse de l'interface

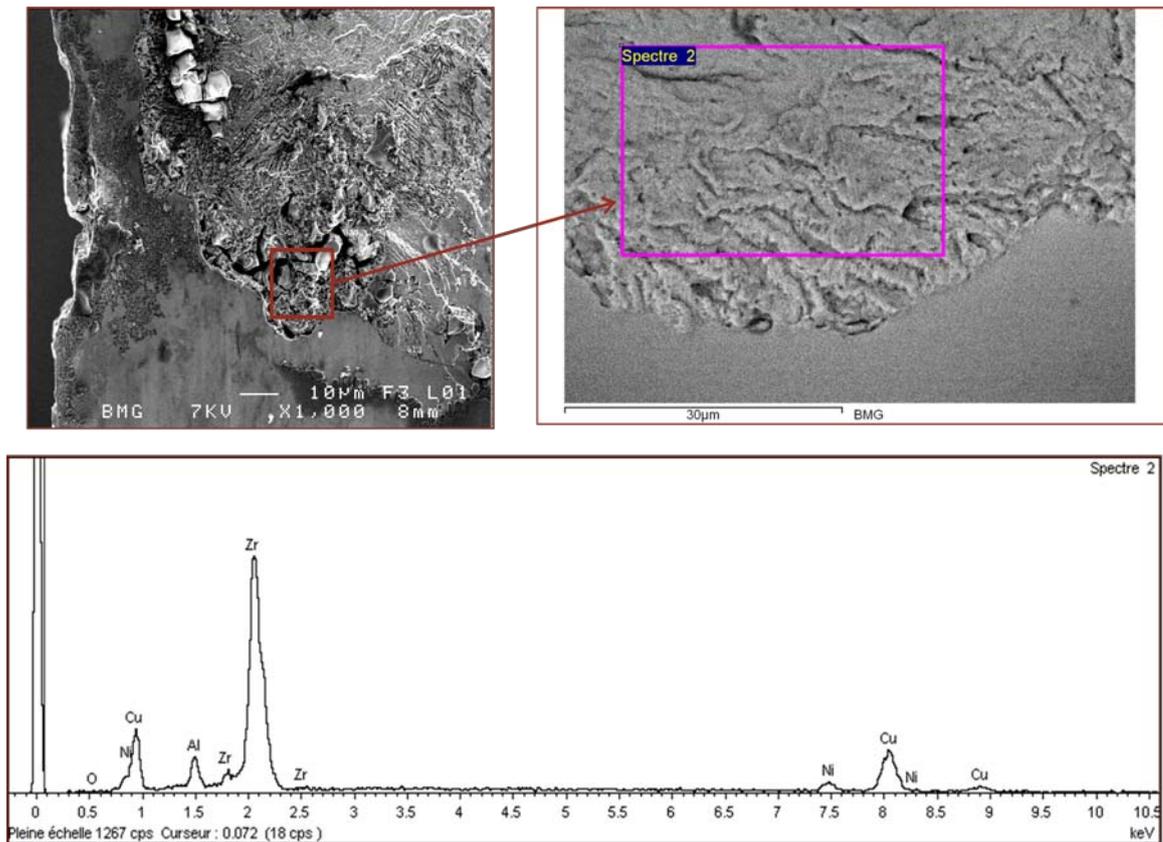


Figure IV.21 : Analyse de l'interface de l'échantillon 7 après découpe

À l'interface (après découpe), le Zirconium est dominant (64.08%), le cuivre est de 25.41%, l'Aluminium et le Nickel ont des taux qui sont presque proches 3.27% et 3.19% respectivement. L'oxygène est présent avec 4.05%.

### C. Analyse de la surface oxydée

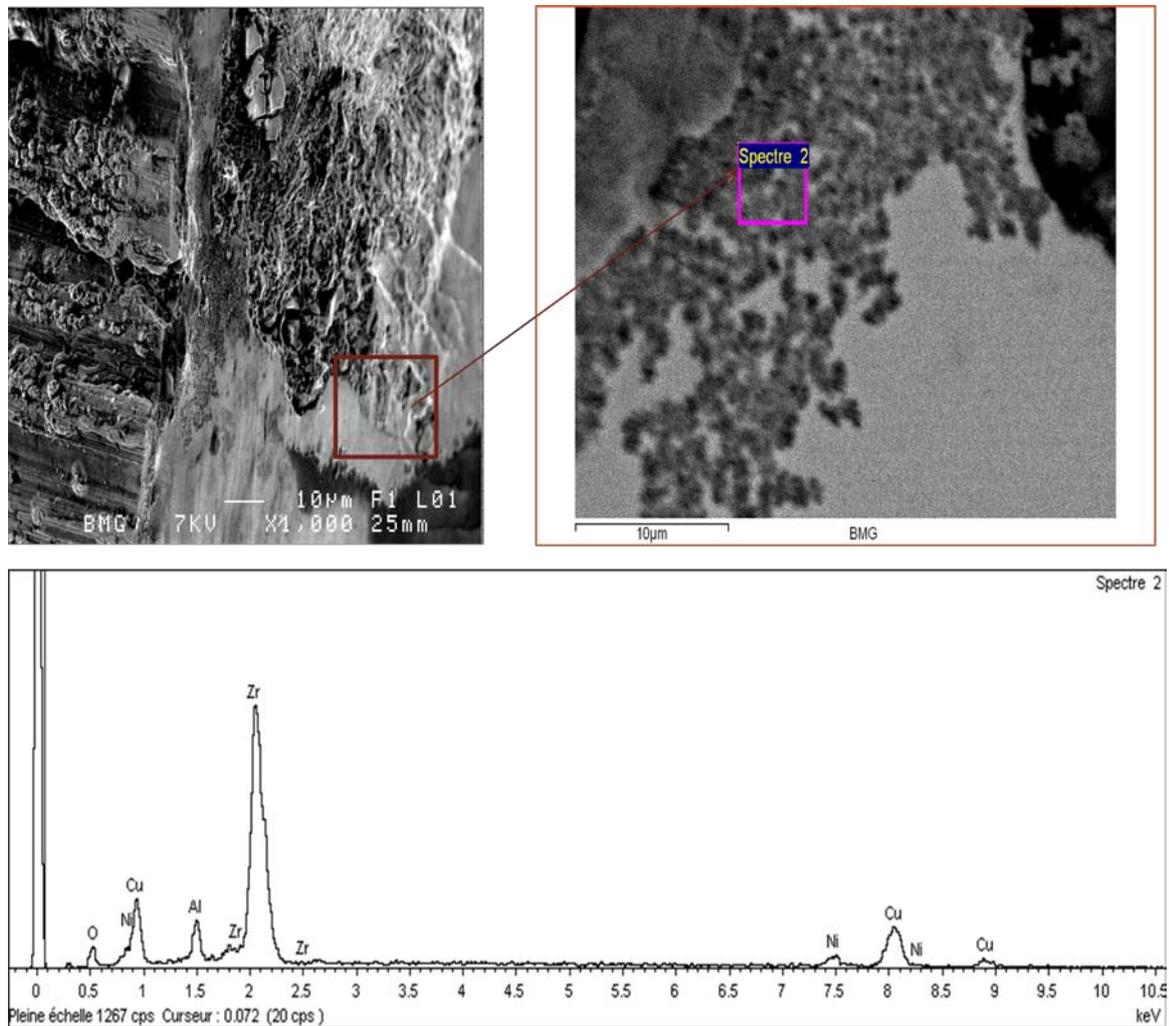


Figure IV.22 : Vue de la surface oxydée de l'échantillon 7.

Le zirconium est toujours dominant avec 56.7%.suivi par le cuivre 20.83%. On remarque que le taux d'oxygène est plus élevé en surface (15.12%) que dans le cœur, l'Aluminium et le Nickel sont présent avec des pourcentages de 3.50 et 3.86 respectivement.

### D. Analyse chimique de l'interface (coupe transversale)

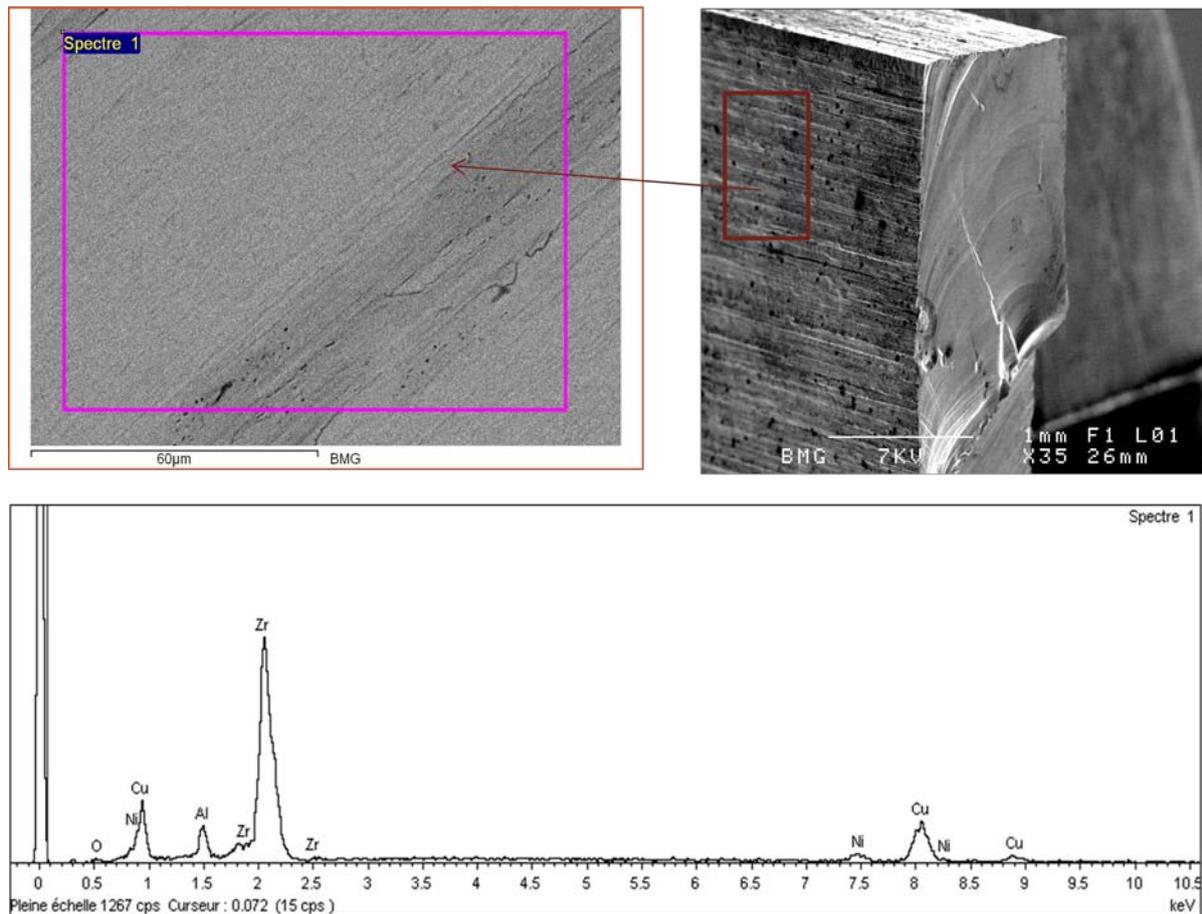


Figure IV.23 : Spectre d'analyse chimique de l'interface (coupe transversale).

À l'interface, le Zirconium et le Cuivre sont dominants avec 64.76% pour le premier et 24.71% pour le deuxième, l'Aluminium et le Nickel viennent par la suite avec 3.68% et 3.62% respectivement. La présence de l'Oxygène avec un taux de 3.22% est dû à l'exposition à l'air.

On estime que l'apparition des taches noirs est due à la formation des dendrites, on aurait pu voir mieux si on a fait augmenter la température au-delà de 450°C.

Finalement, on remarque que les éléments détectés par analyse chimique sont les mêmes que ce soit en surface après polissage ou dans le cœur de l'échantillon. Sauf que le taux de l'oxygène est plus grand en surface que dans le cœur.

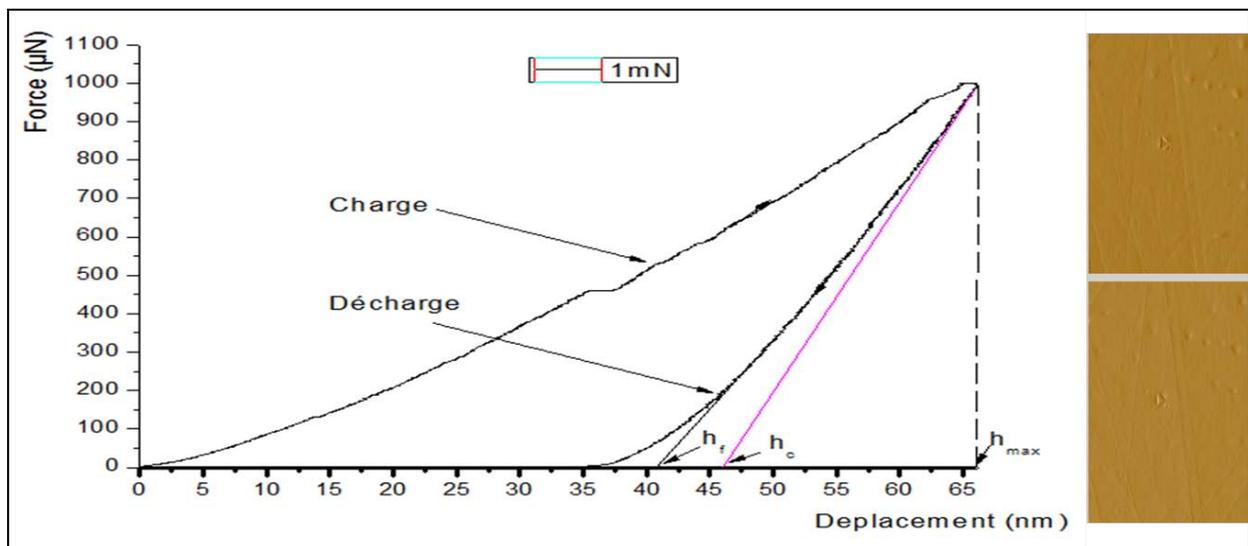
#### IV .8 Nano indentation Hysitron Ti-950

La nano-indentation est une technique simple pour mesurer les propriétés mécaniques de couches minces et de matériaux traités en surface. Elle nécessite néanmoins un appareillage très précis et quelques précautions d'utilisation.

La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3mN et 500mN.

Durant le test d'indentation, le 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 IV.24).

L'analyse de la courbe de décharge permet, *via* des modèles, de remonter au paramètre pertinent qu'est la surface de contact projetée entre l'indenteur et le matériau sous charge maximale. Il est ensuite possible de déterminer non seulement la dureté, mais également le module d'Young du matériau étudié.



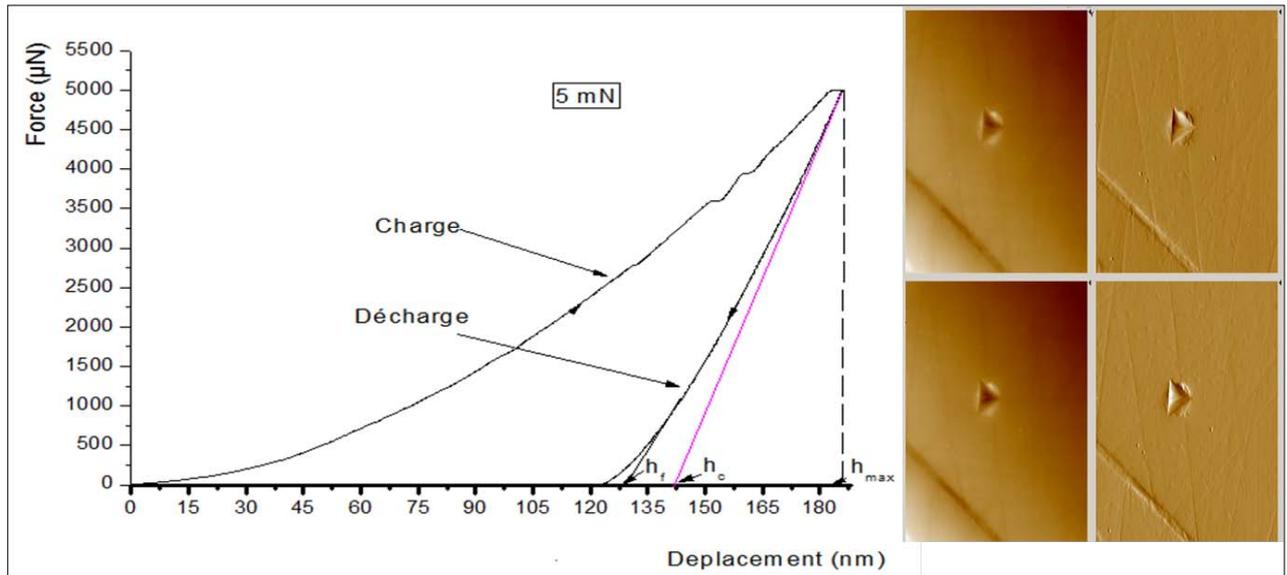


Figure IV.25 : Courbe charge-décharge « l'évolution de la force en fonction de la pénétration »

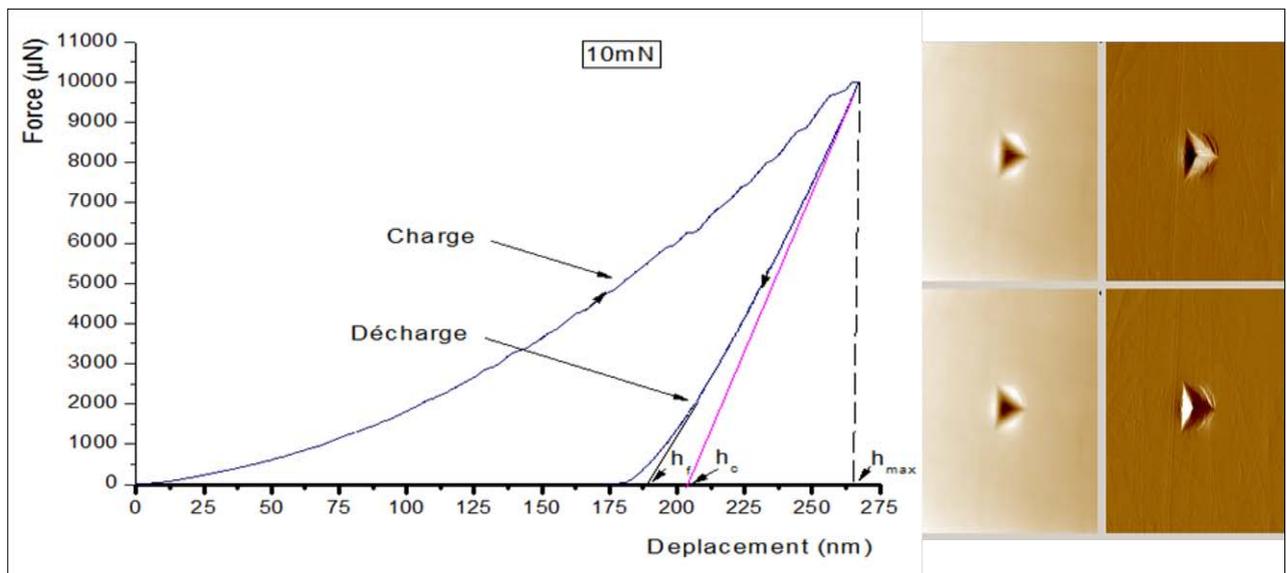


Figure IV.26 : Courbe charge-décharge « l'évolution de la force en fonction de la pénétration »

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 d'indentation, la force maximale atteinte  $F_{\max}$  pour la profondeur maximale  $h_{\max}$  et la profondeur finale résiduelle  $h_f$ .

Quand on augmente la charge y aura un décalage de la courbe, augmentation de  $h_f$ ,  $h_c$  et  $h_{\max}$ .

Pour 1mN ( $h_f=38.21$  nm, $h_c = 49.82$  nm et  $h_{max}=66.36$  nm).

Pour 5mN ( $h_f=125.28$  nm, $h_c = 149$  nm et  $h_{max}=186.1$  nm).

Pour 10mN ( $h_f=186.63$  nm, $h_c = 223.52$  nm et  $h_{max}=273.32$  nm).

Les *échantillons* utilisés doivent être peu rugueux au regard des profondeurs de pénétration souhaitées. L'empreinte créée ne doit présenter aucune fissuration. La présence de ces dernières est visible sur la courbe de charge-pénétration ou directement par visualisation de l'empreinte grâce aux microscopies ou images SPM (Figure IV.27).

En appliquant les différentes forces on a obtenu le résultat suivant :

File	Er(GPa)	H(GPa)
bmg_1mN	115.175897	8.050046
bmg_5mN	108.736722	6.089454
bmg_10mN	104.86664	5.987651

On remarque bien que la dureté et le module de young réduit diminue en fonction de la force. Ceci est du à l'empreinte de l'indenteur et non pas à la force maximale. car dans la théorie H varie proportionnellement avec la force .suivant la relation  $H = \frac{F_{max}}{A_c}$  .

On a pu notamment observer :

- L'absence de fissuration même en utilisant la force de 10 mN; car cette charge est toujours faible .
- La formation, sous l'indenteur, de bandes de cisaillement qui débouchent, lors de la décharge, en fond d'empreinte ou en surface de l'échantillon (Figure IV.27) .

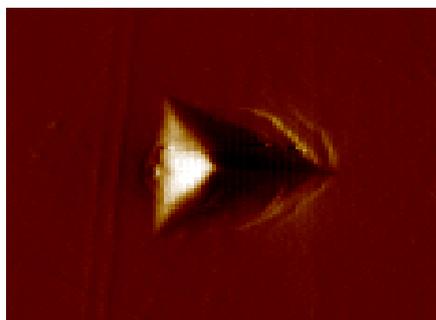


Figure IV.27 La formation des bandes de cisaillement

## IV .9 Conclusion

Ce chapitre porte sur l'étude, à température ambiante et à plus haute température, des propriétés mécaniques du verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$ .

Mis à part la mesure de dureté ( $H_V = 500$  en moyenne) et du module de Young  $E$ , des essais d'indentation à température ambiante ont permis d'appréhender le comportement à la déformation de ce verre. On a pu notamment observer : l'absence de fissuration même à forte charge ; la formation, sous l'indenteur, de bandes de cisaillement qui débouchent, lors de la décharge, en fond d'empreinte ou en surface de l'échantillon ; la formation de bourrelets en surface (matière repoussée par les faces de l'indenteur).

Malheureusement, les images obtenues sont de mauvaise qualité ; on n'a pas le fond de l'empreinte. Il était aussi possible de déterminer le fluage d'un matériau, le travail élastique et le travail plastique ainsi que la ténacité.

***Références***

- [1] **M-L. VAILLANT**. *Stabilité physico-chimique et propriétés mécaniques d'un verre métallique massif de l'ambiante à 600°C*. Thèse de doctorat .Université de Rennes 1.2003
- [2] Manuel RFDA HT 1050.IMCE

# *Conclusion*

Ce mémoire sur les verres métalliques, effectué à l'URMER sous la direction de Mme RAHMOUN Khadidja, fut l'occasion de développer au sein du laboratoire une nouvelle thématique. Il s'est inscrit dans un ensemble de travaux portant sur les matériaux amorphes et leurs propriétés mécaniques. Grâce à une collaboration étroite avec le laboratoire de (LARMAUR) de Rennes, nous avons pu réaliser une étude de caractérisation structurale nécessaire à la compréhension de certains comportements mécaniques.

La synthèse de verres métalliques sous forme massive est toute récente et malgré l'amélioration constante des techniques, il est encore difficile à l'heure actuelle d'obtenir, pour certaines compositions, des matériaux totalement amorphes. En effet, on peut observer une nano voire une micro-cristallisation de l'alliage lors de la synthèse dans certaines conditions. Le contrôle de celle-ci est donc primordial. Hormis l'importance de la vitesse de refroidissement, nous avons pu mettre en évidence le rôle déterminant de l'oxygène dans la cristallisation du verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$ .

L'étude structurale a ensuite porté plus particulièrement sur les microcristaux, et sur son évolution en température. Quand on chauffe ce verre, il va tout d'abord, à la transition vitreuse, passer à l'état de liquide surfondu, puis à plus haute température, il va cristalliser.

Hormis cette cristallisation dans la masse, il faut noter que le verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$  s'oxyde facilement en surface dès 375°C en présence d'oxygène, même sous forme de trace. Trois oxydes différents, dont les morphologies ont été observées au MEB, se forment simultanément :  $ZrO_2$ ,  $CuO$  et  $NiO$ .

La deuxième partie de ce mémoire porte sur l'étude, à température ambiante et à plus haute température, des propriétés mécaniques du verre métallique massif  $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$ .

Mis à part la mesure de dureté ( $H_V = 500$  en moyenne), des essais d'indentation à température ambiante ont permis d'appréhender le comportement à la déformation de ce verre. On a pu notamment observer :

- L'absence de fissuration même à forte charge ;
- La formation, sous l'indenteur, de bandes de cisaillement qui débouchent, lors de la décharge, en fond d'empreinte ou en surface de l'échantillon ;
- La formation de bourrelets en surface (matière repoussée par les faces de l'indenteur).

Les caractéristiques mécaniques du matériau n'évoluent pas de la même façon en température selon le traitement thermique mais on a pu mesurer une augmentation respectivement de 30 et 5 % pour la dureté et le module de young après un chauffage continu jusqu'à 450°C.

Lors de l'étude des changements structuraux du verre massif en température, il nous a été difficile, par la seule utilisation de la diffraction des rayons x, d'identifier les phases cristallines intermédiaires qui se forment lors des deux premières étapes de la cristallisation du verre.

## Résumé

La synthèse du verre métallique massive est toute récente et malgré l'amélioration constante des techniques, il est encore difficile à l'heure actuelle d'obtenir, pour certaines compositions, des matériaux totalement amorphes, en effet, on peut observer une nano voire une micro-cristallisation de l'alliage lors de la synthèse dans certaines conditions. Le contrôle de celle-ci est donc primordial. Hormis. L'importance de la vitesse de refroidissement, nous avons pu mettre en évidence le rôle déterminant de l'oxygène dans la cristallisation du verre métallique massif.

Une autre propriété intéressante des verres métalliques est de pouvoir être mise en forme à basse température par rapport à la température de fusion .

Les propriétés mécaniques de ce verre ont été mesurées à température ambiante et à chaud : dureté, modules élastiques, fréquence de résonance.

**Mots clés :** dureté, modules élastiques, nano indentation, relaxation structurale.

## Abstract

The synthesis of bulk metallic glass is very recent and despite the constant improvement of techniques, it is still difficult at the moment to obtain, for some compositions, completely amorphous materials, indeed, we can observe a nano or a micro-crystallization of the alloy during the synthesis in certain conditions. Its control is essential. We were able to bring to light the determining role of oxygen in the crystallization in the bulk metallic glass.

Another interesting property of metallic glasses is to be formed at low temperatures compared to the melting temperature.

The mechanical properties of this glass have been determined at room and high temperature: Hardness, elastic modulus and resonance frequency .

**Keywords:** hardness, elastic modulus, nano indentation, structural relaxation.

## ملخص

إن تركيب الزجاج المعدني المكثف حديث جدا و على الرغم من التحسن المستمر للتقنيات . مازال من الصعب حاليا الحصول على مواد متبلورة تماما من اجل بعض التكوينات. في الواقع يمكن للمرء أن يشاهد النانو أو الميكرو تبلور ... للمزيج في ظل ظروف معينة. و باستثناء أهمية سرعة التبريد. تمكنا من تسليط الضوء على الدور الأساسي الذي يلعبه الأكسجين في إحداث هذا التبلور.

خاصية أخرى مثيرة للاهتمام و هي القدرة على تشكيل الزجاج في درجات حرارة منخفضة مقارنة مع درجة حرارة الانصهار. القدرة على التشكيل يمكن أن تتم في درجة حرارة مناسبة.

## الكلمات الاستدلالية

الصلابة, خواص المرونة, نانو تسنن, إعادة البنية.