

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2007-2008 (ENONCE) :

UN APERCU SUR LES VERRES METALLIQUES MASSIFS

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Tous documents, calculatrice et double décimètre autorisés. Il est demandé de justifier chaque réponse par un argument qualitatif ou par un calcul simple. Les valeurs numériques seront considérées avec grande attention, en particulier les ordres de grandeur. Les quatre exercices sont largement, mais non totalement indépendants. Il est fortement recommandé de lire l'ensemble de l'énoncé avant de commencer à répondre aux questions.

Cet énoncé s'appuie sur la thèse de doctorat de Marc Blétry, webmestre du site <http://mms2.ensmp.fr>, soutenue à l'Institut National Polytechnique de Grenoble en 2004. Il concerne les alliages métalliques amorphes, qui combinent certaines propriétés des métaux et certaines propriétés des verres ou des polymères. Les questions sont en *italiques*.

EXERCICE 1 : ELABORATION DU VERRE METALLIQUE MASSIF

1.1 Un « verre » métallique ?

- *Les métaux et alliages métalliques sont-ils généralement amorphes ou cristallins ?*
- *Les « verres » métalliques (alliages métalliques amorphes) sont-ils rares ou bien au contraire sont-ils le cas général ?*

1.2 Un « verre métallique massif » ?

La Figure 1 montre, pour différents alliages métalliques, l'évolution de l'épaisseur maximale accessible pour la production du verre métallique correspondant.

- *Sachant que l'on élabore le matériau à partir de l'état fondu (liquide), quel type de réaction doit-on éviter pour obtenir un verre métallique ? Suggérer un moyen d'éviter cette réaction.*
- *Conséquence : pourquoi ne peut-on pas obtenir un verre métallique de n'importe quelle épaisseur ?*
- *Donner une loi exprimant l'augmentation de l'épaisseur maximale réalisable en fonction du temps. Application : de combien augmente-t-on l'épaisseur accessible tous les 10 ans ?*
- *Outre l'augmentation d'épaisseur réalisable, quel est l'intérêt d'utiliser des alliages à base d'autres éléments que l'or ou le palladium ?*

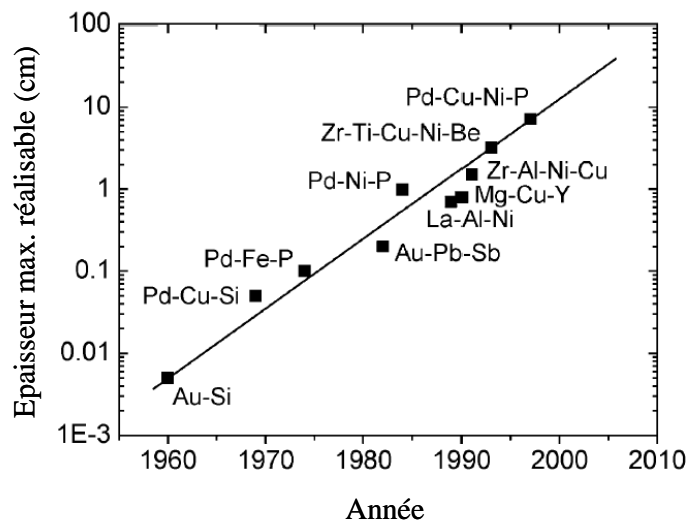


Figure 1 : Epaisseur maximale à laquelle on peut réaliser un verre métallique, en fonction de la chronologie de développement du produit et de la composition chimique

1.3 Techniques de caractérisation du produit

Parmi les techniques de caractérisation de la microstructure d'un matériau, l'équipe chargée de développer cet alliage a accès aux grandes familles suivantes :

- l'analyse par imagerie (microscopie optique ou électronique), qui donne accès à la morphologie des phases, voire à leur composition chimique ;
- l'analyse calorimétrique, qui permet d'accéder aux transitions de structure, en particulier aux transformations de phase ;
- l'analyse mécanique, notamment la détermination du module d'Young en fonction de la température.

Questions :

- Indiquer (en justifiant la réponse) laquelle de ces trois familles est, évidemment, difficilement utilisable pour caractériser un verre métallique massif.
- Sur quelle grande famille de matériaux avez-vous entendu parler des deux autres familles de techniques ?
- Des analogies sont-elles possibles avec le verre métallique massif ?

On s'intéressera dans la suite à un verre particulier, à base de zirconium, dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1.

TABLEAU 1 : COMPOSITION DU VERRE METALLIQUE DE L'ETUDE.

Elément	Zr	Al	Cu	Ti	Ni
% atomique	52,5	10	27	2,5	8

EXERCICE 2 : CARACTERISATION CALORIMETRIQUE DU VERRE METALLIQUE MASSIF

2.1 Analyse de l'ensemble du thermogramme obtenu au cours d'un chauffage à vitesse constante.

Un échantillon de verre métallique massif est soumis à un chauffage continu (à 8°C/min), au cours duquel on analyse le flux de chaleur nécessaire à faire chauffer l'échantillon (calorimétrie différentielle à balayage ou DSC). On obtient le thermogramme de la Figure 2, dont une vue détaillée est donnée sur la Figure 3.

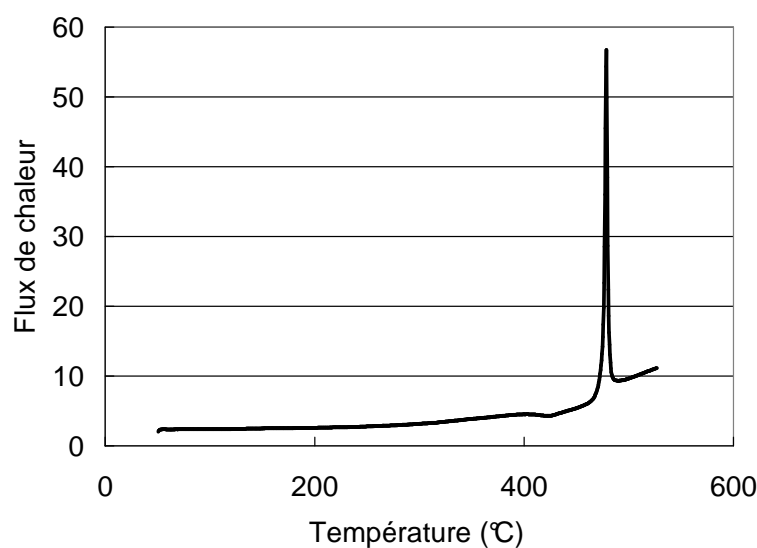


Figure 2 : Thermogramme obtenu par DSC pour une vitesse de chauffage d'environ 10°C/min, sur un échantillon de verre métallique massif. Le flux de chaleur est exprimé en unités arbitraires. Les flux correspondant à des événements exothermiques (référentiel : échantillon du matériau) sont dirigés vers le haut du graphe

- A quel événement correspond le pic aux alentours de 500°C ?
- Quel événement induit une légère perturbation de la courbe vers 400°C ?
- Donner l'état du matériau pour une température inférieure à 400°C, une température située entre 400 et 425°C, une température située entre 425 et 460°C et une température au-delà de 460°C.

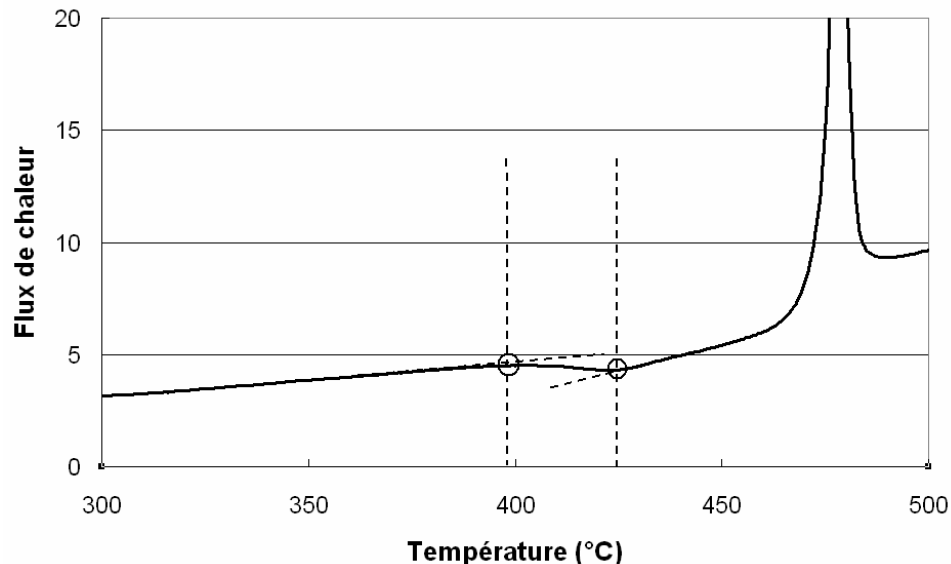


Figure 3 : Détail du thermogramme de la Figure 2, aux alentours de 400°C

2.2 Analyse de l'événement qui se produit autour de 400°C

- Thermodynamique : quelle est la signification de la pente des droites pour les domaines de température [300 ; 350°C] et [430 ; 460°C] ?
- A quoi correspondent les températures indiquées par les deux droites en pointillés, qui délimitent le domaine où la courbe n'est pas assimilable à une droite ? Indiquer les valeurs de température correspondantes.

2.3 Domaine de mise en forme du verre métallique massif

Pour obtenir un verre métallique massif, on peut soit directement couler la pièce de la géométrie désirée (c'est-à-dire de faire de la fonderie), soit passer par une étape de mise en forme pour parvenir au produit final.

- Quel est l'avantage, en fonderie, des verres métalliques par rapport aux alliages cristallins ?
- Quel comportement à la rupture imaginez-vous pour un verre métallique à la température ambiante ?
- Ce comportement est-il compatible avec une mise en forme par déformation sévère ?
- Quel domaine de température suggérez-vous pour mettre en forme un verre métallique sans changer radicalement sa microstructure ? On s'aidera ici de la Figure 3.
- Pourquoi l'amplitude de ce domaine de température revêt-elle une grande importance quant au procédé industriel de mise en forme de tels matériaux ?

2.4 Cinétique de la transformation exothermique

Afin d'étudier cette transformation, on réalise des essais complémentaires en condition isotherme : on chauffe très rapidement l'échantillon de verre métallique massif jusqu'à une température donnée, on maintient ensuite l'échantillon à cette température tout en mesurant le flux de chaleur. On accède ainsi à la cinétique d'évolution de la fraction de phase nouvellement formée (Figure 4).

- Justifier le domaine de température choisi pour ces essais.
- Quelle est vraisemblablement la fraction à l'équilibre de la nouvelle phase ?

- Citer une loi permettant d'exprimer la fraction de phase transformée en fonction du temps.
- En supposant que le paramètre de la loi qui dépend fortement de la température suit en fait une loi d'Arrhénius (avec énergie d'activation « apparente »), montrer que l'inverse du temps pour lequel on obtient une fraction donnée de phase transformée suit lui-même une loi d'Arrhénius. Utiliser les temps correspondant à 50% de phase transformée pour estimer cette énergie d'activation « apparente ».
- Justifier le choix de l'abscisse et de l'ordonnée du graphe de la Figure 5 pour identifier l'un des paramètres de cette loi.
- L'allure des trois courbes de la Figure 5 est-elle compatible avec la loi proposée ?
- Est-on alors certain que cette transformation ne se fait que par un seul mécanisme ?

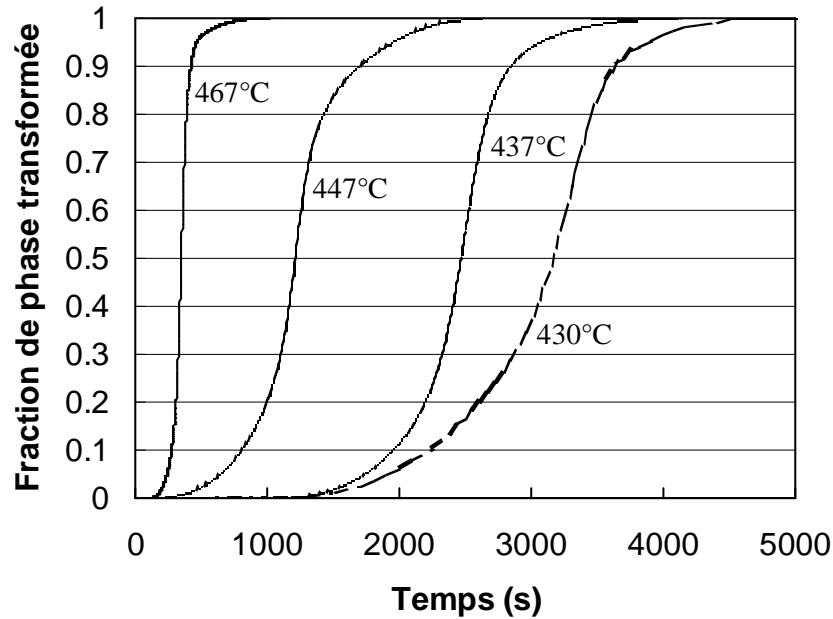


Figure 4 : Evolution de la fraction de phase formée en fonction du temps : analyse par DSC en conditions isothermes. Les températures d'essai sont reportées près des courbes correspondantes

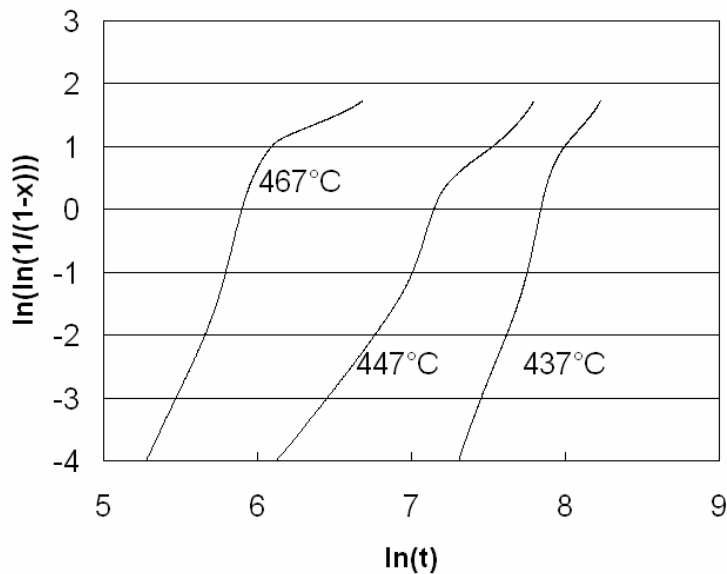


Figure 5 : Identification des paramètres de la loi d'évolution de la fraction de phase nouvellement formée

EXERCICE 3 : DEFORMATION DU VERRE METALLIQUE MASSIF

Dans cet exercice on aborde le comportement du matériau en petites déformations, tandis que l'exercice suivant, consacré à la capacité du matériau à être mis en forme, s'intéressera au comportement en grandes déformations.

3.1 Méthode de caractérisation expérimentale

- *Quelle méthode d'analyse mécanique peut-on conseiller pour déterminer le module d'élasticité du verre métallique en fonction de la température ?*
- *Quels paramètres détermine-t-on à partir de ces essais ?*
- *Donner un ordre de grandeur de leurs valeurs pour un alliage de zirconium cristallin. On s'aidera d'un des diagrammes de la dernière séance d'exercices. Dans ce diagramme, on prendra pour le zirconium une valeur identique à celle du zinc (Zn).*

3.2 Essais isothermes

On utilise un essai différent de celui vu en séance d'exercices : on exerce ici une sollicitation en flexion, sur un échantillon en forme de poutre (Figure 6). La sollicitation est exercée en appliquant une tension alternative entre la lame et l'électrode, réglée de manière à exciter le mode fondamental de résonance mécanique. L'ensemble du montage de flexion est placé dans un four et sollicité à haute température.

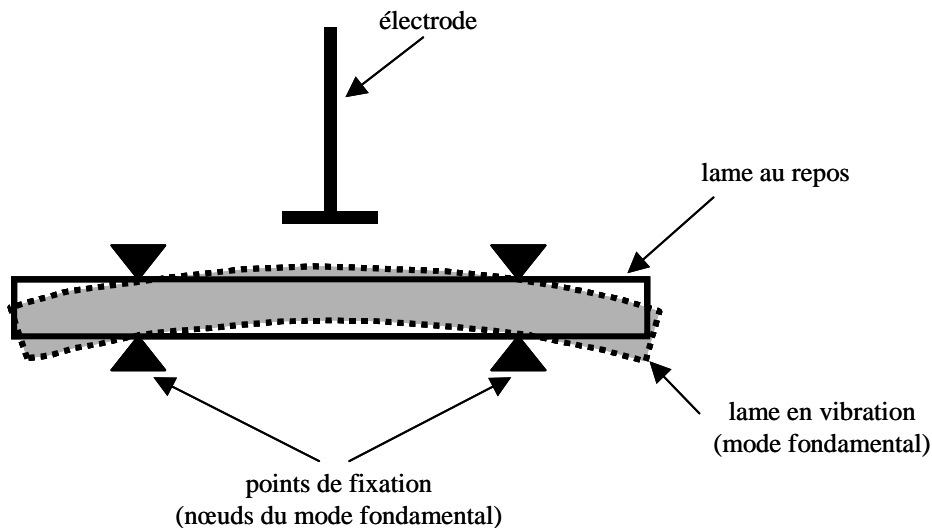


Figure 6 : Montage pour l'essai de flexion dynamique à chaud

On relève deux données : le module d'Young est accessible à partir de la fréquence de résonance de la lame (équation [1]) et la tangente de l'angle de perte est donnée à partir de la décroissance de l'amplitude des oscillations lorsqu'on arrête brutalement la sollicitation (équation [2]). Dans ces équations, E est le module d'Young du matériau constituant la lame, ρ est sa densité, f_r est la fréquence de résonance du mode fondamental, l est la longueur de la lame et b est son épaisseur. A_p est l'amplitude de la p -ième oscillation après arrêt de la sollicitation. Le résultat de l'essai est donné sur la Figure 7.

$$E = 0,947 \frac{\rho l^4 f_r^2}{b^2} ; \quad [1]$$

$$\tan(\delta) = \frac{1}{n\pi} \ln \left(\frac{A_i}{A_{i+n}} \right) \text{ est aussi appelée le décrement logarithmique.} \quad [2]$$

- *La valeur du module d'Young à basse température est-elle comparable à celle d'un alliage de zirconium cristallin ? Est-ce compatible avec ce que vous savez de la dépendance du module d'Young envers le matériau ?*

- Comment la transition vitreuse se traduit-elle ? Le domaine de température qui lui correspond est-il cohérent avec les résultats de l'analyse calorimétrique ?
- Comparer l'ordre de grandeur des variations de E et $\tan(\delta)$ à ceux rencontrés sur un polymère tel que le poly (téréphtalate d'éthylène) ou PET. Commenter.

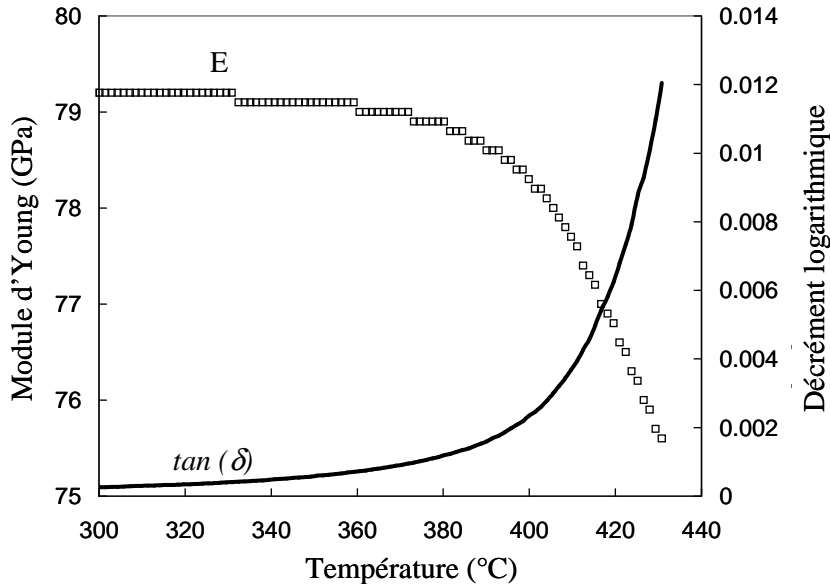


Figure 7 : Résultats d'un essai de flexion dynamique

EXERCICE 4 : MISE EN FORME DU VERRE METALLIQUE MASSIF

4.1 Réflexion sur le procédé de fabrication des pièces et le comportement mécanique associé

Etant données les vitesses de refroidissement mises en jeu, l'obtention de la géométrie finale par fonderie est extrêmement délicate et on développe de préférence les techniques de coulée d'un semi-produit de forme « simple », suivie d'une étape de mise en forme à chaud.

- Cette voie de fabrication est-elle plutôt caractéristique des alliages métalliques (« classiques »), des verres (minéraux), des polymères ? Pourquoi ?
- Attend-on les mêmes mécanismes de déformation dans les verres métalliques que dans les alliages métalliques « classiques » ? Pourquoi ?
- De quelle grande famille de matériaux pourrait-on alors rapprocher le verre métallique en termes de propriétés mécaniques ? Quels types de comportement peut-on en attendre ?

4.2 Comportement en compression à chaud

La Figure 8 montre les courbes de comportement du verre métallique en compression à chaud, pour trois températures d'essai.

- Dans quel état le matériau est-il au début de l'essai, si on a chauffé suffisamment vite ?
- Que peut-il lui arriver (en termes de microstructure) au cours de l'essai de compression ? Quelle(s) méthode(s) d'analyse peut-on utiliser pour suivre cette évolution de la microstructure ?
- Commenter l'allure des courbes et l'ordre de grandeur des valeurs de contrainte et de déformation, en gardant à l'esprit l'utilisation potentielle de ce matériau sur des lignes de production « industrielles ».
- Si on impose une déformation de 0,4 à 410°C et que l'on maintient cette déformation constante, on observe que la contrainte diminue régulièrement pour atteindre une valeur quasiment nulle au bout d'environ 1000 secondes. Que s'est-il passé ? Que peut-on en déduire sur le comportement du verre métallique à 410°C dans la gamme de vitesses de déformation testée ?

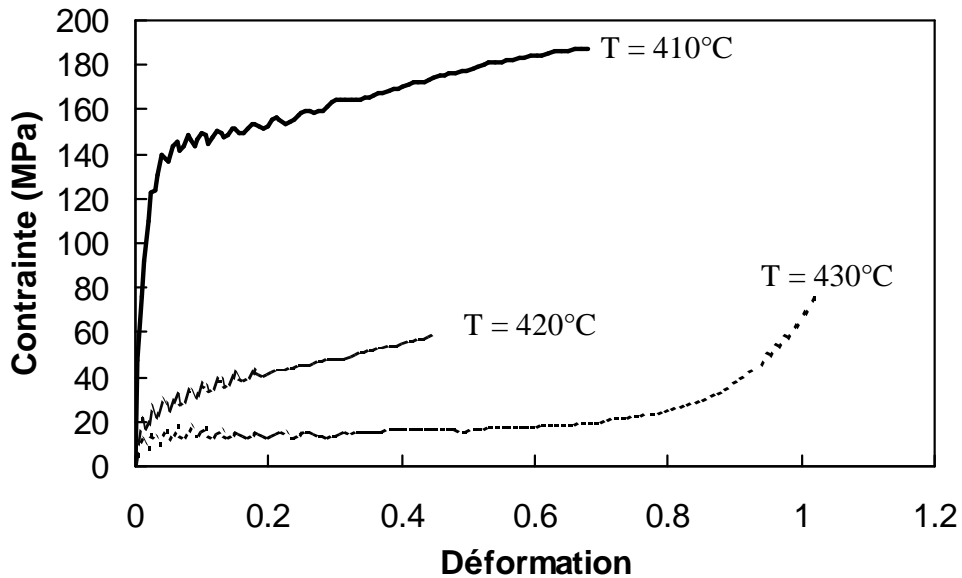


Figure 8 : Comportement du matériau en compression isotherme, pour une vitesse de déformation initiale de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les oscillations correspondent à des variations ($\pm 2^\circ\text{C}$) de la température du four au début des essais.

4.3 Etat du matériau déformé après compression à chaud

La Figure 9 présente le résultat d'une observation, par microscopie électronique, d'un échantillon prélevé dans l'éprouvette déformée à 430°C . On utilise une technique dite « de champ sombre », pour laquelle ne s'éclairent que les phases qui ont donné lieu à une tache de diffraction sélectionnée par l'observateur.

- Sachant que la diffraction suppose une périodicité, donc un réseau cristallin, qu'est-il arrivé à l'éprouvette comprimée à 430°C ?
- Commenter alors le durcissement observé pour des déformations élevées à 430°C . Avec quel type de matériau, vu en séance d'exercices, peut-on faire une analogie ? La transformation observée dans le verre métallique est-elle, cependant, réversible ? Conclure sur les limites de cette analogie.
- Donner un ordre de grandeur de la taille des phases. Quelle technique de microscopie a-t-on vraisemblablement utilisée ?
- La mesure (par méthode calorimétrique) du taux de cristallinité de cette éprouvette donne une valeur de 60%. La formation de ces phases est-elle limitée par leur germination ou par leur croissance ?

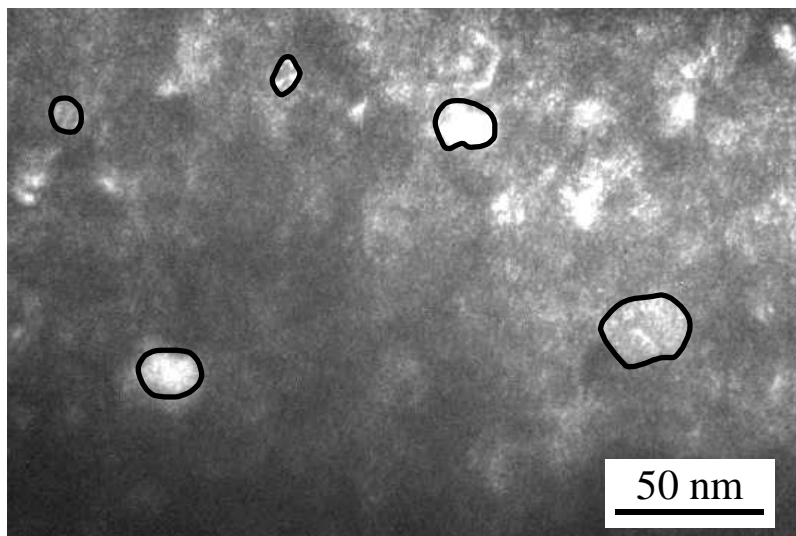


Figure 9 : Observation, par microscopie électronique, du bord d'un échantillon prélevé dans l'éprouvette déformée en compression à 430°C . Imagerie en champ sombre (voir l'énoncé). Le contour de quelques-unes des phases observées a été surligné en noir.

4.4 Effet de la déformation sur la microstructure du matériau

On compare ici le taux de cristallinité de deux échantillons ayant subi un séjour de 2000 secondes à une température de 430°C : un échantillon de calorimétrie, d'une part, et l'éprouvette de compression, d'autre part. On précise que la durée de l'essai de compression est de 2000 secondes.

- *Déterminer le taux de cristallinité de ces deux échantillons, en utilisant les données déjà fournies dans l'énoncé. Comparer ces deux valeurs.*
- *Que peut-on dire de l'effet de la déformation sur la transformation de phase ?*
- *Etant donné les résultats de la question précédente, quelle étape de la transformation a été vraisemblablement accélérée du fait de la déformation ?*
- *Quelle peut être la cause physique de cette accélération ?*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Marc Blétry, « Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques massifs base Zirconium », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004.

Disponible à l'adresse suivante : <http://membres.lycos.fr/xlmb/these.pdf>

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2007-2008 (CORRIGE) : UN APERCU SUR LES VERRES METALLIQUES MASSIFS

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Remarque préliminaire : les verres métalliques combinent certaines caractéristiques des métaux (module d'Young élevé, conductivité thermique et électrique élevée...) avec certaines caractéristiques des verres, voire des polymères (existence d'une transition vitreuse, cristallisation sous chargement mécanique) ainsi qu'on va le voir dans l'ensemble de cette étude. La lecture de l'ensemble de l'énoncé est fort instructive à ce propos.

Les parties en *italiques* dans ce corrigé sont des remarques complémentaires, pour l'information du lecteur, et n'étaient pas demandées en tant que telles.

EXERCICE 1 : ELABORATION DU VERRE METALLIQUE MASSIF

1.1 Un « verre » métallique ?

Les métaux et alliages métalliques sont quasiment toujours cristallins. *La structure cristalline des métaux purs est donnée dans la classification périodique présentée dans le chapitre d'introduction.* Les verres métalliques constituent donc une « exception » car les métaux et alliages métalliques cristallisent très facilement. *Les métaux purs ne sont pas « amorphisables » : on ne peut pas éviter leur cristallisation lors d'un refroidissement.*

1.2 Un « verre métallique massif » ?

Pour obtenir un verre métallique, il faut éviter sa cristallisation et la remplacer par une transition vitreuse. Un moyen d'éviter cette réaction est de refroidir suffisamment rapidement le liquide pour que la cristallisation n'ait pas le temps de s'effectuer : on « fige » alors la structure du liquide, ce qui conduit à un verre. Il faut donc empêcher la germination et la croissance des cristaux.

Comme les alliages métalliques cristallisent très facilement, il faut refroidir extrêmement rapidement toute l'épaisseur du produit. La vitesse de refroidissement au cœur du produit est limitée par l'épaisseur de celui-ci et par la conduction thermique du matériau. Pour obtenir une vitesse élevée, il faut donc une épaisseur suffisamment faible.

D'après la Figure 1 de l'énoncé, en tenant compte de l'échelle logarithmique en ordonnée, on constate que l'augmentation de l'épaisseur en fonction du temps suit une loi exponentielle :

$$\ln(e_{max}) = At + B \Rightarrow \ln\left(\frac{e_2}{e_1}\right) = A(t_2 - t_1) \quad [1]$$

En considérant que l'épaisseur maximale réalisable est de 0,01 cm en 1964 et de 10 cm en 1999, on obtient $A = 0,19736$. En appliquant de nouveau l'équation [1] du corrigé à $t_2 - t_1 = 10$ ans, on trouve que l'on a multiplié par environ 7,2 l'épaisseur maximale réalisable, tous les dix ans.

L'or est évidemment un métal très cher. Il en est d'ailleurs de même pour le palladium, d'où l'intérêt de chercher d'autres compositions, moins chères en coût de matières premières que l'or ou le palladium.

1.3 Techniques de caractérisation du produit

Un verre métallique étant amorphe, il n'y a « rien à voir » et les techniques d'imagerie ne sont a priori pas adaptées, sauf si des phases cristallines ou des impuretés (non désirées ici) sont présentes (c'est-à-dire pour la détection de défauts dans le produit). *Ce n'est pas un problème de voir « en surface » ou « en volume » car on peut très bien faire de l'imagerie sur coupes.* Les méthodes d'analyse calorimétrique et mécanique, qui sont utilisées dans la suite de l'énoncé, conviennent en revanche à la caractérisation de ce type de matériau.

Ces deux dernières familles de techniques ont été abordées dans le cas des polymères, dans les séances d'exercices consacrées à la microstructure des polymères (détermination du taux de cristallinité), à la mise en forme d'une bouteille de PET et à la caractérisation d'un PVC pour canalisation d'adduction d'eau.

Comme pour le verre métallique massif, les deux matériaux cités ci-dessus ont été caractérisés à l'état amorphe et cet état amorphe n'était pas nécessairement l'état stable au sens de la thermodynamique. *Une cristallisation, soit par simple exposition à la température, soit par application d'un chargement mécanique, était possible. Nous verrons dans la suite de l'étude que c'est également le cas ici.*

EXERCICE 2 : CARACTERISATION CALORIMETRIQUE DU VERRE METALLIQUE MASSIF

2.1 Analyse de l'ensemble du thermogramme obtenu au cours d'un chauffage à vitesse constante.

Le pic aux alentours de 500°C est exothermique. *Par analogie avec l'exercice sur la bouteille de PET, et sachant que les alliages métalliques cristallisent facilement, on en déduit qu'il s'agit d'un pic de cristallisation. La fusion serait un événement endothermique et supposerait, si on la détecte sous forme de « pic » et non sous forme de « perturbation », que le matériau soit déjà (au moins partiellement) cristallisé.*

La perturbation de la courbe vers 400°C ne correspond pas à un dégagement de chaleur à proprement parler. *Il est semblable à la perturbation attribuée à la transition vitreuse dans le cas de la bouteille en PET, on le verra grâce à la question 3.2. On peut donc faire l'hypothèse qu'il s'agit, ici aussi, de la transition vitreuse. Ce n'est pas à proprement parler une transformation de phase, encore que ce point fasse l'objet de controverses.*

On peut alors distinguer plusieurs domaines de température : au-dessous de 400°C le matériau est amorphe vitreux, entre 400 et 425°C il est dans le domaine de la transition vitreuse (fort effet de la température ou de la vitesse de sollicitation sur son comportement mécanique, cf. séance d'exercices sur la mise en forme des bouteilles), entre 425 et 460°C il est amorphe « caoutchoutique » (*on dit plutôt « liquide surfondu » dans le domaine des verres métalliques*) et au-delà de 460°C (ou, plus précisément, au-delà du pic de cristallisation, donc à partir d'environ 480°C), il est cristallin. *Il n'est biphasé que dans le domaine de température correspondant au pic de cristallisation, soit entre environ 460 et 480°C. N.B. : l'analogie avec les polymères ne va pas jusqu'à considérer des « molécules » qui sont « hors sujet » ici...*

2.2 Analyse de l'événement qui se produit autour de 400°C

Thermodynamique : on mesure un flux de chaleur en fonction de la température. La pente de la courbe est donc homogène à une capacité calorifique (*ici à pression constante si l'essai est effectué, par exemple, à la pression atmosphérique ou à une pression fixée*).

Les températures indiquées par les deux droites en pointillés correspondent au début et à la fin de la transition vitreuse. Elles valent respectivement environ 398°C et 425°C.

2.3 Domaine de mise en forme du verre métallique massif

Lors d'un refroidissement, le verre métallique ne passe pas par une cristallisation mais par une transition vitreuse. Celle-ci ne s'accompagne pas d'une contraction volumique (contrairement aux alliages cristallins, cf. figure du chapitre d'introduction). Le risque de retassure ou de fissuration à chaud est donc bien moindre. *Le fait de refroidir très vite n'est pas un avantage mais une contrainte, qui empêche la fabrication de verres métalliques de forte épaisseur (cf. exercice 1). Le fait que le liquide soit visqueux peut imposer de remplir le moule sous pression, ce qui n'est pas un avantage car cela sollicite fortement les outillages, à une température très élevée (par rapport au moulage-injection des polymères). Le fait de solidifier à basse température ne dispense pas du chauffage à haute température pour faire fondre les constituants (la « matière première »).*

La température ambiante étant située en-dessous de la température de transition vitreuse, on attend un comportement élastique fragile pour ce matériau à la température ambiante.

Ce comportement n'est évidemment pas compatible avec une mise en forme quelconque : soit la pièce casse, soit la déformation est élastique et cesse dès que la charge est retirée.

Pour mettre en forme le verre métallique sans modifier sa structure, il faut se situer au-dessus de la transition vitreuse, mais en-dessous du domaine de cristallisation. D'après la Figure 3 de l'énoncé, il faut se situer environ entre 425 et 460°C.

Si l'amplitude de ce domaine « propre à la mise en forme » est trop faible, le procédé devra permettre un contrôle très strict de la température de la pièce et éviter le refroidissement ou l'échauffement au cours de la déformation (contrôle de la vitesse de déformation et de la température des outillages), ce qui est très délicat et freinerait considérablement l'industrialisation du produit. *De plus, on constate expérimentalement que plus ce domaine est étroit, plus la cinétique de cristallisation est rapide...*

2.4 Cinétique de la transformation exothermique

Le domaine de température choisi est au-dessus de la transition vitreuse (le matériau n'est pas « figé ») et au-dessous de la température de cristallisation (pour la vitesse de chauffage choisie pour l'essai de calorimétrie). A condition d'attendre « suffisamment longtemps », une cristallisation peut se produire. C'est ce qui est étudié à l'aide de ces essais.

Etant donnée l'aptitude des alliages métalliques à cristalliser, on peut attendre une fraction de cristal égale à 100%. C'est ce qu'on trouve sur la Figure 4.

La loi communément utilisée pour exprimer la cinétique globale d'une transformation de phase est la loi de Johnson-Mehl-Avrami qui s'écrit de la manière suivante :

$$x = x_{\text{éq}} \left(1 - \exp(-k t^n) \right) \quad [2]$$

Dans cette équation, x est la fraction de phase transformée à l'instant t , $x_{\text{éq}}$ est la fraction de phase à l'équilibre, k est une constante qui dépend de la température et n est une constante tant que le mécanisme de transformation de phase est constant. *Il n'y a aucune raison de fixer a priori la valeur de n , en particulier de considérer que $n = 1$, ce qui est faux ici.*

Le paramètre de la loi qui dépend fortement de la température est k , que l'on peut écrire sous la forme :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [3]$$

En inversant l'équation [2] du corrigé, on exprime t en fonction de y de la manière suivante :

$$t^n = -\frac{1}{k} \ln\left(1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}}\right), \text{ d'où on tire } t = \left[-\frac{1}{k} \ln\left(1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}}\right) \right]^{1/n} = \left[-\frac{1}{k_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \ln\left(1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}}\right) \right]^{1/n} \quad [4]$$

ou encore, en regroupant tous les paramètres connus (k_0 , x , $x_{\text{éq}}$) dans une seule constante K :

$$t = \left[-\frac{1}{k_0} \ln\left(1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}}\right) \right]^{1/n} \exp\left(\frac{E/n}{RT}\right) = K \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) \text{ avec } E' = E/n \quad [5]$$

L'inverse du temps, $1/t$, suit donc une loi d'Arrhénius d'énergie d'activation « apparente » E/n .

Le rapport entre les temps obtenus à deux températures différentes donne accès à la valeur de l'énergie d'activation apparente, si l'on prend garde d'exprimer les températures en Kelvin. Le résultat de l'application numérique est donné dans le Tableau 1 du corrigé, *pour plusieurs « paires » de températures*. On trouve une valeur d'environ 290 kJ/mol. *Nota : l'intervalle de température est, par la force des choses, très faible et l'incertitude sur la valeur de l'énergie d'activation apparente est certainement élevée.*

TABLEAU 1 DU CORRIGÉ : ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE CALCULEE A PARTIR DE DEUX DES TROIS TEMPERATURES DONNEES DANS L'ENONCE.

T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_1 (K)	T_2 (K)	t_1 (s)	t_2 (s)	E' (kJ/mol)
437	467	710	740	2463	350	284
437	447	710	720	2463	1206	303
447	467	720	740	1206	350	274

Pour identifier le paramètre n , on écrit les équations suivantes :

$$1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}} = \exp(-k t^n) \quad [6]$$

$$\ln \left(1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}} \right) = -k t^n \quad [7]$$

$$\ln \left(\frac{1}{1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}}} \right) = k t^n \quad [8]$$

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}}} \right) \right] = \ln(k) + n \ln(t) \quad [9]$$

Dans le cas des verres métalliques, la fraction de phase cristalline à l'équilibre, $x_{\text{éq}}$, est de l'ordre de 1. On obtient ainsi l'abscisse et l'ordonnée demandées. La courbe doit prendre la forme d'une droite de pente n si la loi est respectée.

Les trois courbes sont loin d'être des droites, leur allure n'est donc pas compatible avec la loi proposée. Une des hypothèses de la loi n'est donc pas vérifiée.

Il n'est donc pas certain, en particulier, que le mécanisme de transformation soit unique (« une seule valeur de n »). On peut éventuellement décomposer les courbes en plusieurs segments de droite et en calculer les pentes. Ceci conduit, néanmoins, à des valeurs de n très élevées.

EXERCICE 3 : DEFORMATION DU VERRE METALLIQUE MASSIF

3.1 Méthode de caractérisation expérimentale

Par analogie avec les polymères, on peut proposer une analyse « dynamique » en imposant une sollicitation sinusoïdale (en torsion pour la séance d'exercices sur la mise en forme d'une bouteille) et en analysant la réponse en amplitude et en déphasage. *Il faut néanmoins garder en mémoire que les sollicitations mécaniques et thermiques sont plus sévères ici que dans le cas des polymères.*

On détermine un module complexe, dont la partie réelle est le module d'élasticité. On détermine aussi la tangente de l'angle de perte.

D'après le diagramme de la séance d'exercices sur la sélection des matériaux, on trouve un module d'Young de l'ordre de 100 GPa (*N.B. : le matériau est anisotrope, son module « moyen » vaut environ 95 GPa*). La viscosité (à l'état solide !) de l'alliage à l'état cristallin peut être considérée comme très faible aux températures considérées ici (la température de fusion du zirconium pur est de 1852°C d'après la classification périodique du chapitre d'introduction). On peut donc considérer que la tangente de l'angle de perte a une valeur proche de zéro. *Ceci est, bien entendu, une approximation et dépend de la fréquence de sollicitation.*

3.2 Essais isothermes

Le module d'Young mesuré à 300°C est de l'ordre de 79 MPa. Il est un peu plus faible que celui du zirconium pur mais ceci est peut-être dû à l'augmentation de la température et à l'ajout non négligeable d'éléments d'alliages. La différence est compatible avec le fait que les liaisons atomiques, responsables de la valeur du module d'Young, sont semblables pour le matériau amorphe et le matériau cristallin.

La transition vitreuse se traduit par une accélération de la baisse du module d'Young et une augmentation de l'angle de perte. Le domaine de température associé (ici entre 360 et 440°C, au moins) est compatible avec celui mesuré par calorimétrie.

La variation de E reste faible (quelques pour-cent) et l'angle de perte reste très faible, par rapport à ceux rencontrés sur le PET dans l'exercice sur la mise en forme d'une bouteille. La transition vitreuse n'implique donc pas des changements aussi brutaux que dans les polymères, pour lesquels le module d'élasticité chute fortement (passage d'une élasticité d'origine essentiellement enthalpique à une élasticité d'origine essentiellement entropique pour la phase amorphe).

EXERCICE 4 : MISE EN FORME DU VERRE METALLIQUE MASSIF

4.1 Réflexion sur le procédé de fabrication des pièces et le comportement mécanique associé

La coulée (solidification) suivie d'une étape de mise en forme (à l'état solide) est caractéristique des métaux, qui peuvent développer des déformations plastiques et une déformabilité élevées, du fait de l'existence d'un domaine plastique étendu. Ceci est lié à la présence et à la multiplication des dislocations, qui n'a pas lieu aussi intensément dans un polymère ou une céramique. On peut aussi faire une analogie avec les polymères, en particuliers ceux pour lesquels on passe par une préforme amorphe. Les verres minéraux ne sont généralement pas cristallisables (sauf les vitrocéramiques) ce qui limite l'analogie avec les verres métalliques dont la phase amorphe n'est pas stable.

Un verre étant amorphe, il ne contient pas à proprement parler de dislocation ou de lacune. Les mécanismes de déformation à chaud vus en cours (notamment à propos du fluage) ne peuvent donc pas être les mêmes que pour un matériau cristallin.

On peut alors rapprocher le verre métallique des verres minéraux (verres d'oxydes, dont la mise en forme est abordée dans un des chapitres sur l'élaboration) et surtout des polymères (notamment des polymères amorphes). On attend une composante élastique et une composante visqueuse (*donc un comportement viscoélastique*), ainsi qu'une cristallisation sous sollicitation mécanique.

4.2 Comportement en compression à chaud

Si l'on a chauffé l'éprouvette suffisamment vite, le matériau n'a pas eu le temps de cristalliser et il est encore amorphe.

Au cours de l'essai de compression, du fait de l'exposition à haute température, voire du chargement mécanique, on peut s'attendre à une cristallisation. On peut suivre cette évolution par une méthode calorimétrique : le pic de cristallisation devrait diminuer si une partie de l'échantillon est déjà cristallisée. Le module d'Young et l'angle de perte devraient également être affectés, quoique dans une moindre mesure. Une observation « post mortem » peut également apporter de l'information, *comme on le verra dans la suite de cet exercice*.

Les courbes montrent une grande aptitude à la déformation, en particulier pour la température la plus élevée. L'effet de la température est considérable : en 20°C le niveau de la contrainte est divisé par 10. Il faut donc bien contrôler la température de mise en forme (température de la pièce, température des outillages).

Le fait que la contrainte tende vers zéro lors de cet essai *de relaxation* signifie que le matériau a remplacé toute la déformation élastique par une déformation irréversible qui s'est développée au cours du temps : on peut en déduire des informations sur la viscosité du matériau.

4.3 Etat du matériau déformé après compression à chaud

Puisque l'on peut obtenir un contraste lié à la diffraction, il y a des phases cristallines dans le matériau. Il y a donc eu cristallisation (au moins partielle) au cours de l'essai.

Par analogie avec la séance d'exercices sur le comportement en fatigue d'un élastomère pour pneumatiques, on peut faire l'hypothèse que le durcissement serait lié à la cristallisation. Les grains cristallins sont en effet très petits et apportent vraisemblablement un durcissement important. La transformation observée dans le verre métallique est irréversible (l'état cristallin est stable), contrairement à l'élastomère dont les cristaux disparaissent lors du déchargement mécanique. De plus, le module d'Young n'est sans doute pas très différent entre phase amorphe et phases cristallines, ce qui n'était pas du tout le cas pour l'élastomère.

D'après les grains entourés sur la Figure 9 de l'énoncé, on détermine une taille de phase de quelques dizaines de nanomètres. On a donc vraisemblablement utilisé la microscopie électronique en transmission pour obtenir ces images (d'après les tableaux sur les méthodes d'imagerie, dans le chapitre sur la microstructure des matériaux non organiques). *C'est la seule technique permettant une telle imagerie en champ sombre.*

Il y a donc 60% de phase cristallisée, sous la forme de grains très fins. Ces grains (donc les germes qui leur ont donné naissance) sont donc très nombreux. Une fois que la germination est possible, elle « envahit » le matériau sans qu'il y ait besoin d'une croissance étendue des phases. La cinétique de cristallisation est donc probablement conditionnée par la germination des cristaux.

4.4 Effet de la déformation sur la microstructure du matériau

En utilisant les données de calorimétrie à température constante, on trouve un taux de cristallinité d'environ 6% après un maintien de 2000 secondes à 430°C. Le taux de cristallinité de l'échantillon comprimé, pour la même durée de séjour à 400°C, est dix fois plus important.

La déformation a accéléré la transformation de phase.

Comme les grains sont très fins et très nombreux, on peut supposer que c'est l'étape de germination qui a été fortement influencée par la déformation.

On peut alors imaginer que la déformation du verre a créé des sites de germination (qui ne sont évidemment pas des dislocations. *De fait, la déformation est localisée dans des zones fortement cisailées qui pourraient jouer un rôle analogue.*)