



**HAL**  
open science

**Étude sur la définition du terme "amorphe" par  
l'analyse comparative de rubans de Pd82 Si18 en termes  
de production, structure, microstructure, qualité et  
propriétés mécaniques**

Cuimin Bao

► **To cite this version:**

Cuimin Bao. Étude sur la définition du terme "amorphe" par l'analyse comparative de rubans de Pd82 Si18 en termes de production, structure, microstructure, qualité et propriétés mécaniques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL068N . tel-01752900

**HAL Id: tel-01752900**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752900>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**T H E S E**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE

Ecole doctorale Energie Matériaux Mécanique (EMMA)  
Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy  
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie

Présentée et soutenue publiquement par

**Cuimin BAO**

**Etude sur la définition du terme « amorphe » par l'analyse comparative de rubans de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> en termes de production, structure, microstructure, qualité et propriétés mécaniques.**

Soutenue le 22 octobre 2007 devant le jury d'examen :

D. BLAVETTE, Professeur, Rouen,

*Président*

G. WILDE, Professeur, Münster, Allemagne

*Rapporteur*

G. LE CAËR, Directeur de Recherche CNRS, Rennes

*Rapporteur*

U. DAHLBORG, Professeur, Rouen,

G. LESOULT, Professeur, Nancy,

*Encadrant*

M. CALVO-DAHLBORG, Chargé de Recherche CNRS, Rouen

*Encadrant*







INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**T H E S E**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE

Ecole doctorale Energie Matériaux Mécanique (EMMA)  
Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy  
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie

Présentée et soutenue publiquement par

**Cuimin BAO**

**Etude sur la définition du terme « amorphe » par l'analyse comparative de rubans de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> en termes de production, structure, microstructure, qualité et propriétés mécaniques.**

Soutenue le 22 octobre 2007 devant le jury d'examen :

D. BLAVETTE, Professeur, Rouen,	<i>Président</i>
G. WILDE, Professeur, Münster, Allemagne	<i>Rapporteur</i>
G. LE CAËR, Directeur de Recherche CNRS, Rennes	<i>Rapporteur</i>
U. DAHLBORG, Professeur, Rouen,	
G. LESOULT, Professeur, Nancy,	<i>Encadrant</i>
M. CALVO-DAHLBORG, Chargé de Recherche CNRS, Rouen	<i>Encadrant</i>



## ACKNOWLEDGEMENT

This is a project performed at Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M), Ecole des Mines de Nancy, France. Thanks to LSG2M laboratory to support this project.

Firstly, I want to thank sincerely my vice-supervisor, Dr. Monique Calvo-Dahlborg, for her encourage, support and guide during all my thesis procedure, specially, for writing my thesis. Due to my poor language, I am not able to write it properly. She nearly wrote my thesis. Her wide knowledge, rigorous scientific mind and great research passion like a lighthouse brightened all my Ph.D. work and will brighten my future research life. Also, I appreciate deeply her, Dr. Monique Calvo-Dahlborg, for treating me as a family member in daily life.

Thanks to Association Franco-Chinoise pour la Recherche Scientifique et Technique (AFCRST) fellowship, which patronizes me for my Ph.D. research work and living in France. This granted me to finish my thesis work. Here, I thank a lot to Mr. Gérard Beck and Mr. Ming Nguy Thang, the presidents of the AFCRST.

I want to thanks sincerely Dr. Ulf Dahlborg to impart neutron scattering knowledge to me very patiently. It is really my chance to learn and work together with him, a true expert in neutron scattering science. His scientific spirit will courage me in my future scientific road.

I am thankful to my supervisor, Dr. Gérard Lesoult, for his support and his attention on this work.

Great thanks to Dr. Chuang Dong, he recommended and gave me this chance to study in France.

I want to thanks to Dr. Mathew Kramer, Dr. Dan. Sordelet for supply the Pd-Si alloy and sample preparation for this work. Thanks to Dr. Min Xu for doing the X-ray diffraction measurement before the GLAD neutron experiment. Thanks to P. Popel, V. Sidorov, D.A. Yagodin, G.M. Sivkov for the molten alloy property investigation.

I thank to my Chinese friends, Yanyan Liu, Yunning Wang and Xiaona Li for scientific discussion and daily life company when I lived in Nancy.

I am thankful to Mme Josette Ome for kindly help on lots of official documents, Mr. Claude Bourgraff for his help in DSC and DTA manipulations; Mr. Patric Weisbercker for his help in XRD analysis, Mr. David Bonina for help in chemical polishing method to prepare the TEM samples, Mme Christine Clement and Ms. Valeri Démange for their nice guidance in TEM and SEM manipulations, Mme Adeline Bénéteau for nice help in Fullprof information.

I thank deeply my husband, Mr. Yuan Wang, for his permanent support and compensation on my work. It is just his love encourages and accompany me to finish my Ph.D. work.

At last but not least, I want to thanks a lot to all persons I didn't mention their names here, but they help me, encouraged me to go through each difficulty during my Pd.D. study.

My Ph.D. study experience let me find my interest in shinning scientific world and realize that the scientific investigation needs persistent efforts. The accomplishment of my thesis work is my first step walking in the scientific world.

# TABLE DES MATIERES

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>p. 7</b>
<b>I.1. Historique : Synthèse et applications potentielles des verres métalliques ou alliages métalliques amorphes</b>	<b>p. 7</b>
<b>I.2. Qu'est-ce qu'un alliage métallique amorphe « réel » par comparaison à un alliage métallique amorphe « parfait » ?</b>	<b>p. 9</b>
<b>I.3. Méthodes d'étude de l'état amorphe</b>	<b>p. 10</b>
<b>I.4. But et pertinence de l'étude</b>	<b>p. 13</b>
<b>II. CONSIDERATIONS PREALABLES</b>	<b>p. 17</b>
<b>II.1. Choix du système et de la composition</b>	<b>p. 17</b>
<b>II.2. Etude de l'état liquide pour la composition choisie</b>	<b>p. 20</b>
II.2.a. Mesures de viscosité	p. 20
II.2.b. Mesures de densité	p. 23
<b>II.3. Fabrication des échantillons de l'étude</b>	<b>p. 26</b>
<b>III. TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES</b>	<b>p. 31</b>
<b>III.1. Techniques utilisant des radiations</b>	<b>p. 31</b>
III.1.a. Diffraction des neutrons	p. 31
III.1.b. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)	p. 36
III.1.c. Diffraction des rayons X	p. 40
<b>III.2. Calorimétrie</b>	<b>p. 43</b>
<b>III.3. Microscopie</b>	<b>p. 44</b>
III.3.a. Microscopie optique	p. 44
III.3.b. Microscopie Electronique à Balayage	p. 44
III.3.c. Microscopie Electronique à Transmission	p. 45
<b>III.4. Profilométrie</b>	<b>p. 46</b>
<b>III.5. Essais mécaniques</b>	<b>p. 47</b>
<b>IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS</b>	<b>p. 51</b>
<b>IV.1. Structure atomique des rubans bruts de trempe</b>	<b>p. 51</b>
IV.1.a. Diffraction des rayons X	p. 51
IV.1.b. Diffraction des neutrons	p. 57
IV.1.c. Conclusions sur la structure atomique des rubans étudiés	p. 63
<b>IV.2. Microstructure des rubans bruts de trempe</b>	<b>p. 65</b>
IV.2.a. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)	p. 65
IV.2.b. Microscopie électronique à transmission	p. 74
IV.2.c. Conclusions sur la microstructure des rubans étudiés	p. 78
<b>IV.3. Dévitrification</b>	<b>p. 79</b>
IV.3.a. Calorimétrie	p. 79
IV.3.b. Diffraction des rayons X en température	p. 86
IV.3.c. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)	p. 92
IV.3.d. Conclusions sur la dévitrification des rubans étudiés	p.100

<b>IV.4. Qualité des rubans</b>	<b><i>p.101</i></b>
IV.4.a. Composition	<i>p.102</i>
IV.4.b. Profilométrie	<i>p.103</i>
IV.4.c. Conclusion sur la qualité des rubans étudiés	<i>p.104</i>
<b>IV.5. Propriétés mécaniques</b>	<b><i>p.105</i></b>
IV.5.a. Détermination du facteur d'intensité de contrainte	<i>p.105</i>
IV.5.b. Fractographie	<i>p.109</i>
IV.5.c. Conclusions sur les propriétés mécaniques des rubans étudiés	<i>p.114</i>
<b>V. CONCLUSIONS</b>	<b><i>p.115</i></b>
V.1. Rappels des conclusions partielles des différents chapitres	<i>p.115</i>
V.2. Reproductibilité de la technique de trempe sur roue	<i>p.117</i>
V.3. Influence du traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe	<i>p.119</i>
V.4. Résolution des différentes techniques d'analyse utilisées	<i>p.120</i>
V.5. Conclusions générales	<i>p.121</i>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b><i>p.125</i></b>
<b>ANNEXE A1 : Revue bibliographique des termes « amorphe » et « verre »</b>	<b><i>p.145</i></b>
<b>ANNEXE A2 : Calcul du facteur d'intensité de contrainte</b>	<b><i>p.153</i></b>
<b>ANNEXE A3 : Résultats de diffraction des rayons X</b>	<b><i>p.159</i></b>
<b>ANNEXE A4 : Positions données dans la littérature pour les différentes phases du système Pd-Si</b>	<b><i>p.161</i></b>
<b>ANNEXE A5 : Résultats de diffraction des neutrons, GLAD</b>	<b><i>p.171</i></b>
<b>ANNEXE A6 : Comparaisons entre les données expérimentales et les résultats de la simulation effectuée par le programme GIFT</b>	<b><i>p.177</i></b>
<b>ANNEXE A7 : Dévitrification des échantillons Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub></b>	<b><i>p.181</i></b>
<b>ANNEXE A8 : Profilométrie</b>	<b><i>p.183</i></b>

# I. INTRODUCTION

## I.1. Historique : Synthèse et applications potentielles des verres métalliques ou alliages métalliques amorphes

Les premiers verres métalliques ont été découverts entre 1957 et 1960 par des équipes américaine, allemande et russe (1,2). En raison de leur vitesse critique de trempe élevée ( $10^4$  à  $10^6$  K/s), seuls des rubans d'une épaisseur maximale d'environ 0,1 mm ont pu tout d'abord être élaborés. Cependant, la matière à l'état amorphe était déjà connue depuis longtemps puisque c'est l'état structural des verres usuels élaborés par refroidissement naturel de mélanges d'oxydes fondus, mais c'était la première fois que l'état amorphe était obtenu par refroidissement de composés essentiellement métalliques comme  $Au_{75}Si_{25}$ . Les propriétés de ces nouveaux matériaux ont été rapidement identifiées et leur originalité a initié un grand nombre de recherches fondamentales et appliquées (3).

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

Les règles permettant de repousser la cristallisation, donc d'obtenir une grande aptitude au formage, suivent principalement deux critères : suppression de la germination en augmentant l'énergie d'interface liquide-solide et suppression de la croissance cristalline en rendant difficiles les réarrangements à longue distance des atomes. Les alliages amorphes dotés d'une aptitude à la vitrification obéissent à des règles semi-empiriques:

- plusieurs composants.
- différence de tailles atomiques entre les constituants principaux de l'alliage.
- eutectiques profonds dans les diagrammes de phase des alliages afin de freiner les mouvements atomiques.
- énergie de mélange négative entre les principaux éléments.

Il existe plusieurs méthodes de préparation des alliages métalliques amorphes (3,14,15) : trempe rapide, pulvérisation cathodique, déposition électrolytique, implantation ionique, irradiation, diffusion à l'état solide. La plus utilisée est la trempe rapide sur roue. C'est

également celle qui a permis de produire les échantillons étudiés dans ce travail. Cette technique est décrite plus en détails au chapitre II.3.

La production s'est principalement développée à partir de la trempe sur roue. Dans les premiers temps, le « splat-cooling » fut utilisé. Par cette méthode d'élaboration de nombreuses compositions amorphisables ont été identifiées. La découverte de la méthode de préparation par « melt-spinning », méthode de production en continu, a favorisé le développement des travaux de recherche, en mettant des échantillons à la disposition des laboratoires. Cette méthode de trempe rapide ayant été appliquée à de nombreux alliages, de nouvelles compositions amorphisables, de nouvelles phases, cristallines ou microcristallines ont été identifiées. Les phases icosédriques ont été découvertes dans les alliages Al-Mn traités par trempe rapide. La phase  $Fe_{14}Nd_2B$ , phase magnétique de la nouvelle génération d'aimants permanents est également issue d'alliages trempés rapidement (3).

Avec la technique de trempe sur roue, le liquide métallique est généralement surfondu depuis la température de fusion jusqu'à la température de transition vitreuse  $T_g$  sans cristallisation. Il est établi (16,17) que l'aptitude d'un liquide binaire à former un verre pendant une trempe à partir de l'état liquide est d'autant plus grande que la surfusion est petite à la température de transition vitreuse. La vitrification d'un liquide nécessite qu'il soit refroidi à une vitesse suffisamment élevée pour éviter la cristallisation, de sorte que la configuration atomique de l'état liquide soit complètement gelée ou au moins en grande partie (18). Les liquides métalliques ont des liaisons non-directionnelles de sorte que des réarrangements atomiques se produisent très rapidement, même à de très hauts degrés de surfusion en-dessous de leur température de trempe.

Les verres métalliques possèdent un ensemble de propriétés exceptionnelles : résistance à la corrosion et à l'abrasion, ferromagnétisme exceptionnellement doux, limite élastique très élevée, possibilité de mise en forme à la cote pour les massifs, biocompatibilité, etc. Du fait des propriétés particulièrement séduisantes de certains alliages, les méthodes de production ont été développées à l'échelle pilote puis à l'échelle industrielle (19). C'est le cas du « melt-spinning » pour la fabrication des renforts pour béton et des alliages pour aimants permanents ainsi que du « planar flow » pour les alliages magnétiques doux. Ces machines sont dotées d'une forte productivité. Les rubans défilent à quelque 20m/s, et la mise en forme directe des bandes à partir de l'état liquide est réalisée.

La commercialisation a commencé sous forme de ruban, pour des transformateurs ou comme renforts de bétons armés, et récemment pour les verres massifs, comme articles de sport (raquettes de tennis, clubs de golf, batte de baseball) (20), éléments pour composants électroniques haute fidélité, etc.

## I.2. Qu'est-ce qu'un alliage métallique amorphe « réel » par comparaison à un alliage métallique amorphe « parfait » ?

Un alliage métallique amorphe « réel », par exemple un ruban de verre métallique « réel » produit par une installation de trempe sur roue, peut être défini comme suit, figure I-1, par rapport à deux extrêmes, le désordre parfait et l'ordre parfait (21,22): L'ordre parfait peut être représenté sur l'une des extrémités de cette échelle, par exemple structurale, par un des réseaux de Bravais, par le cristal parfait. A l'autre extrémité, le désordre parfait, le « verre idéal », peut être représenté par un gaz parfait ou différents types de modèles d'empilement de sphères dures. L'ordre parfait, comme le désordre parfait, ne sont pas uniques. Les cristaux réels présentent des anomalies par rapport au cristal parfait que sont les lacunes, les interstitiels, les dislocations, les fautes d'empilement, etc. De façon duale, les amorphes réels présentent par rapport au verre idéal, par rapport au désordre parfait, des anomalies que sont les ordres locaux, à courte et moyenne distance. De la même façon que les défauts conditionnent les propriétés des cristaux réels, selon leur nature, nombre et comportement, des défauts, des ordres locaux sur une ou plusieurs distances interatomiques existent dans les amorphes réels, les verres métalliques réels, et influencent leurs propriétés macroscopiques. Cette influence dépend de la localisation du verre réel sur l'échelle figure I-1. Cette localisation est fortement déterminée par la technique et les paramètres de fabrication.

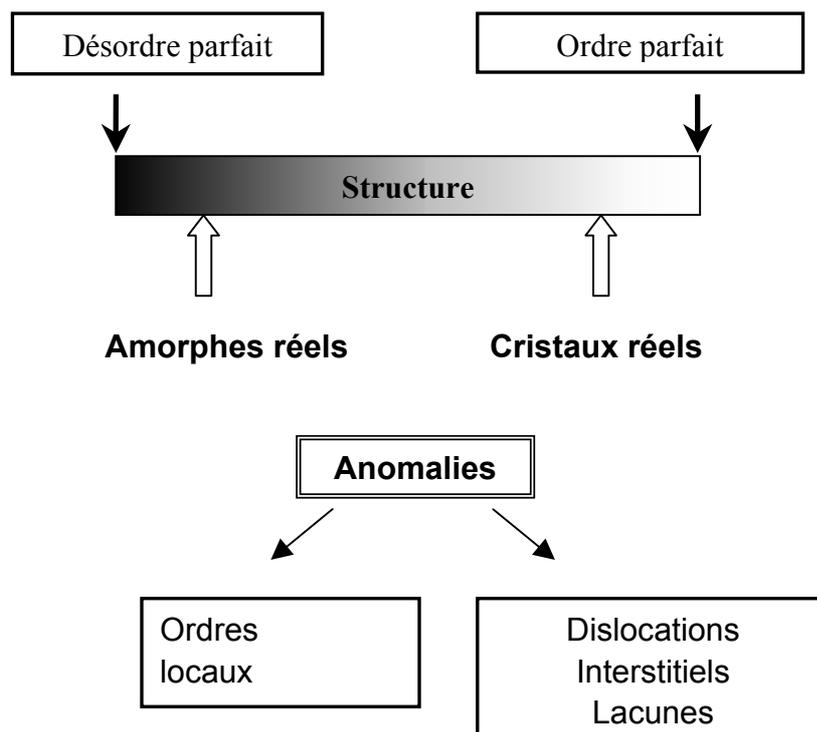


Figure I-1 : Représentation schématique des amorphes réels par rapport au verre idéal et au cristal parfait (21,22).

Comme n'importe quel autre matériau, la qualité, l'homogénéité et la reproductibilité de la structure, de la microstructure et des propriétés sont primordiales pour la fiabilité pour toute utilisation ultérieure. Plusieurs études ont montré, dans le cas de rubans produits par trempe sur

roue, que l'inhomogénéité dans les dimensions ainsi que la présence de défauts de trempe peuvent avoir des conséquences désastreuses sur la structure, la microstructure et surtout la reproductibilité des propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques et anti-corrosives (22-31).

### **I.3. Méthodes d'étude de l'état amorphe**

De nombreuses études ont été réalisées sur les amorphes métalliques depuis leur première élaboration dans les années 1960 sur les aspects suivants: des liquides de même composition (32-38), l'aptitude à la vitrification ou l'« amorphisabilité » (18,19,39-43), les techniques de fabrication (44-51), les processus de relaxation (15,32,52-67), la structure, la microstructure et les inhomogénéités (17,62,68-97), la dévitrification, appelée souvent, par abus de langage, « cristallisation » (98-114), les propriétés (21,22,31,104,116-133), les applications (3,19,96,134-136), etc. La limitation principale pour leur utilisation est leur fragilisation dans certaines conditions de température et de sollicitation.

La première mise en évidence de l'existence d'ordres locaux dans les alliages métalliques amorphes a pris du temps, principalement à cause de la résolution des techniques d'analyse utilisées qui n'était pas suffisante. Ces ordres locaux n'existant pas en grande proportion, une certaine quantité de matériau doit pouvoir être analysée afin de les détecter avec une statistique suffisante. De plus, l'échantillon dans son entier, et pas seulement une fine couche superficielle, doit être examiné afin de complètement caractériser et comprendre la structure du matériau, contrairement aux matériaux cristallins pour lesquels la connaissance de seulement un petit volume de matière est nécessaire pour déterminer la structure entière par périodicité. Le développement des techniques neutroniques ces dernières décades a contribué de façon significative à la compréhension de l'état amorphe car elles permettent l'analyse d'un échantillon de façon massive, pas seulement en surface comme c'est le cas des rayons X standard (137). La taille (en proportion volumique) d'un germe cristallin détectable par diffraction des neutrons est passée de 0,5% dans les années 1960-1980 à 0,05% après 1990. Cette taille est restée de l'ordre de 0,5% pour la diffraction des rayons X, standard et hautes énergies.

Une comparaison de la profondeur de pénétration des deux types de radiations, X standard et neutrons, est présentée figure I-2 en fonction des éléments constituant le matériau analysé (138). Ainsi, l'épaisseur effective de matériau analysé est de l'ordre de quelques microns en surface pour les rayons X standard (avec le rayonnement X hautes énergies, l'épaisseur est passée à quelques millimètres) et de quelques centimètres pour les neutrons. Comme conséquence, des alliages métalliques qui ont pu être qualifiés d'« amorphes » dans certaines études utilisant des rayons X standard peuvent être révélés cristallins par rayonnement synchrotron ou neutrons. Dans la présente étude, la diffraction des neutrons est utilisée pour bénéficier d'une meilleure résolution dans une plus grande statistique.

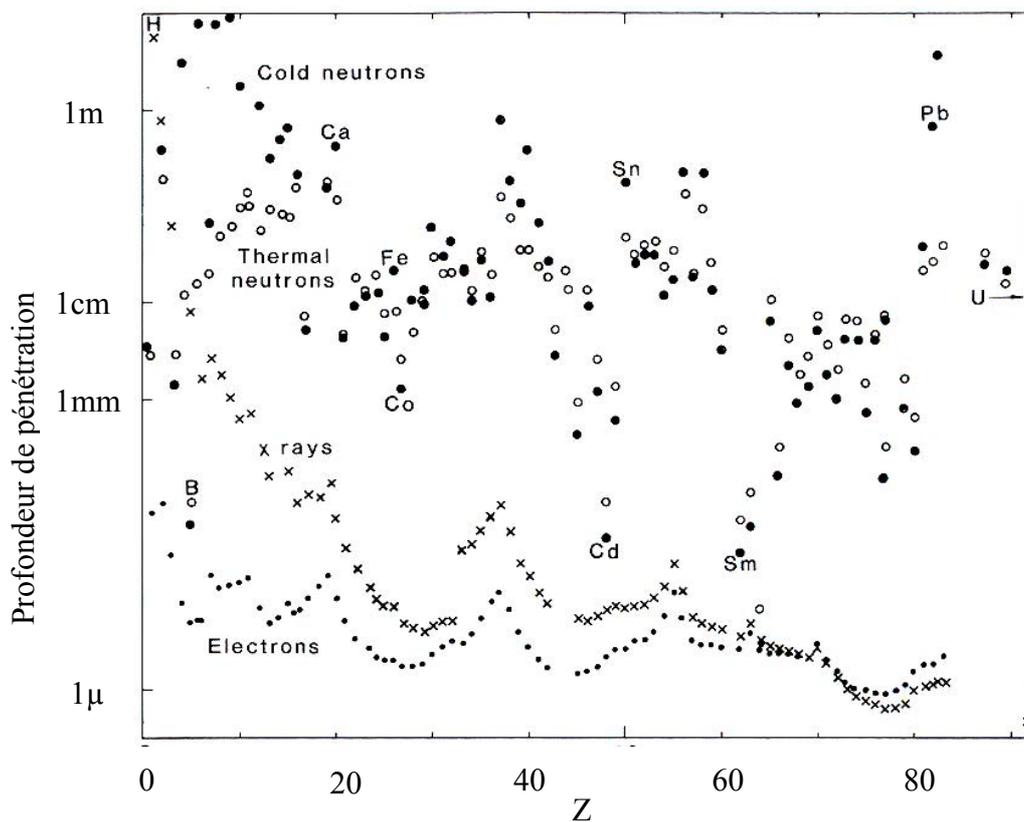


Figure I-2. Comparaison de la profondeur de pénétration pour les rayons X standard (croix), les neutrons froids (cercles vides) et thermiques (cercles pleins) et les électrons (points) en fonction du numéro atomique (138).

La diffraction des neutrons est l'une des techniques d'analyse permettant l'étude la plus directe de l'arrangement spatial et du mouvement des atomes constituant un système métallique désordonné. Dans cette méthode sont mesurés le moment et l'énergie transférés entre la radiation et l'échantillon cible pendant le processus de diffraction. Dans les systèmes métalliques désordonnés, les distances interatomiques sont de l'ordre de quelques Ångström et les énergies d'interaction entre atomes de l'ordre de 100meV. Par conséquent, la longueur d'onde et l'énergie de la radiation la plus adaptée pour leur analyse doivent être proches de ces valeurs. Les électrons et les rayons X standard possèdent une longueur d'onde comparable à la distance interatomique moyenne d'un système métallique désordonné mais leurs énergies sont trop élevées pour permettre l'étude de la dynamique. La longueur d'onde de la lumière est trop grande par rapport à la distance interatomique mais sa résolution en énergie est adaptée pour détecter les vibrations atomiques. A titre de comparaison les correspondances entre les rayonnements, leurs caractéristiques et les méthodes les utilisant sont données au tableau I-1.

Tableau I-1. : Correspondances entre les rayonnements, leurs caractéristiques et les méthodes les utilisant.

Rayonnement	Domaine	Longueur d'onde	Energie	Méthode d'analyse
<b>Photon</b>	Micro-ondes	1~100cm	$10^{-4} \sim 10^{-6}$ eV	RMN, RSE
	Infra-rouge	> 7700Å	< 1,6eV	Infra-rouge, Raman
	Visible	3800~7700Å	1,6~3,3eV	Visible, Raman
	Ultra-violet	< 3970Å	> 3,1eV	Ultra-violet, Raman
	Rayon X	0,01~100Å	1240keV~124eV	Diffraction, SPX, Emission, EXAFS
	Rayon $\gamma$ -R	< 1Å	> 12,4keV	Mössbauer Compton, $\gamma$ - $\gamma$
<b>Electron</b>		1~0,037Å	150eV~100 eV	Diffraction, EELS
<b>Neutron</b>	Froid	< 4Å	< 5meV	DNPA, Inélastique, Diffraction
	Thermique	0,5~4Å	330~5meV	Diffraction, Inélastique
	Epithermique	<0,5Å	< 330meV	Diffraction, Inélastique

Avec :

- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire,
- RSE : Résonance de Spin Electronique,
- Spectroscopies infra-rouge, Raman, visible, ultra-violet,
- SPX : Spectroscopie Photoélectronique des rayons X,
- EXAFS : Spectroscopie d'Absorption X,
- EELS : Spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis,
- Diffusion inélastique des neutrons,
- DNPA : Diffusion des neutrons aux petits angles.

Nous ne parlons pas dans cette étude de la spectroscopie Mössbauer qui est largement utilisée et performante, mais qui ne s'applique qu'aux matériaux magnétiques, ce qui n'est pas le cas de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.

Les neutrons thermiques constituent une méthode unique et puissante permettant l'étude simultanée de la structure et de la dynamique des systèmes métalliques désordonnés parce que les valeurs de leur longueur d'onde et de leur énergie sont adaptées. Les neutrons thermiques sont diffractés par les noyaux et les électrons non appariés des atomes. La diffraction des noyaux est généralement utilisée pour déterminer l'arrangement atomique et la dynamique de la matière condensée. L'amplitude de diffusion d'un neutron par un noyau individuel variant en fonction de l'état isotopique et de l'état de spin, des diffusions cohérente et incohérente se produisent selon l'existence ou l'absence d'interférence entre les ondes neutroniques émises

par les différents noyaux. La diffusion cohérente des neutrons renseigne sur la structure collective et sur le mouvement des atomes tels que les fonctions de corrélations de paires atomiques, la dispersion des phonons, etc. Les vibrations localisées et la diffusion atomique en termes de mouvement individuel d'atomes sont observées par l'intermédiaire d'expériences de diffusion incohérente.

La méthode la plus directe pour explorer la matière à l'échelle atomique est la technique de diffraction. Le mode de diffraction aux grands angles (appelé « diffraction ») contient des informations structurales sur plusieurs distances interatomiques (ordre à courte distance) alors que le mode aux petits angles (appelé « diffusion aux petits angles ») renseigne sur les fluctuations à plus grande distance (ordre à moyenne et longue distance). Dans toute la suite, « étude structurale » fera référence à l'étude de l'ordre à courte distance et « étude microstructurale » celle de l'ordre à moyenne et longue distance.

La microscopie électronique à transmission permet également d'accéder à l'échelle atomique. C'est cependant une technique locale.

D'autres techniques existent, la plupart d'entre elles indirectes, qui peuvent apporter des informations complémentaires. La RMN et la spectroscopie Mössbauer sont des méthodes nucléaires utilisées pour sonder l'ordre local d'un système particulier. Le coefficient d'absorption des rayons X d'un élément dans un alliage présente, aux hautes valeurs d'énergie, des oscillations déterminées par l'arrangement de ses atomes voisins. La technique de spectroscopie d'Absorption X (EXAFS : Extended X-ray Absorption for Fine Structure) permet ainsi d'analyser séparément l'environnement d'un élément donné.

## **I.4. But et pertinence de l'étude**

Du fait de la multiplicité des études au cours des cinquante ans d'existence des amorphes métalliques et des controverses de certains de leurs résultats, une revue bibliographique sur la définition des termes « verre métallique » (metallic glass) et « alliages métalliques amorphes » (amorphous metallic alloys) était indispensable. En annexe A1 sont regroupés certains extraits de la littérature contenant ces définitions. La diversité et la multiplicité des définitions sont impressionnantes. Il apparaît que les définitions varient beaucoup d'un auteur à l'autre. Deux directions de dispersion sont notables :

- 1) La référence au mode de préparation :  
Les définitions font référence au mode de préparation, en particulierisant la solidification à partir de l'état liquide. D'autres définitions parlent de structure gelée du liquide.
- 2) L'échelle de la définition :  
Les définitions utilisent différentes échelles, depuis l'ordre atomique jusqu'à l'ordre à grande distance.

Depuis leur découverte, un travail de recherche important a été développé sur la production, la structure, microstructure, les propriétés et les applications des alliages

métalliques amorphes. Cependant, la question de ce qui est entendu exactement par le terme « amorphe » n'est pas considérée dans la majorité des études publiées. Or, il est clair qu'il n'existe pas de verres réels représentant un désordre parfait comme il n'existe pas de cristaux réels avec une structure parfaitement ordonnée. Comme le montre la figure I-1, les verres réels contiennent des imperfections par rapport au désordre parfait qui sont les ordres locaux, à courte et moyenne distances. De façon similaire aux cristaux réels, l'état de « verre réel » d'un verre métallique réel dépend donc des conditions expérimentales de préparation. Pour un échantillon produit quelconque, cet état se situe entre l'ordre parfait et le désordre parfait, avant la limite « non-cristallin ». Il est difficile de donner une définition précise sans donner les limites d'échelle et de détection de cette non-cristallinité.

Par conséquent, vont coexister sur cette échelle entre l'ordre parfait et le désordre parfait différents « états amorphes ». La réponse à la question de définition du terme « amorphe » passe donc par la question « Que différencie deux états amorphes ? ». La structure atomique et la microstructure constituent de toute évidence le critère principal. Par conséquent, la place des différents « états amorphes » sur l'échelle entre l'ordre parfait et le désordre parfait va fortement dépendre de tous les aspects liés aux conditions de préparation. De plus, l'échelle de la comparaison entre les différents états va dépendre de la résolution accessible par la méthode de détection utilisée.

Le but de cette étude est une interrogation, dans le cas d'un alliage particulier, sur les termes « amorphe » et « verre métallique » en fonction des deux directions de référence ci-dessus. Malgré cet aspect sémantique, l'étude est expérimentale sur des matériaux réels avec une discussion approfondie sur les techniques d'analyse disponibles pour étudier l'état amorphe et leur limites, expliquant de très nombreuses controverses de la littérature. Pour des raisons évidentes de taille du mémoire, le manuscrit ne fait que peu mention des études théoriques de l'état amorphe, réel et/ou idéal, effectuées par simulation numérique. Pour les mêmes raisons, l'étude n'inclue pas de discussions sur la « faisabilité » d'un amorphe idéal et sur les propriétés qu'il pourrait avoir. Ces deux extensions auraient en effet alors nécessité, en supplément au présent texte, l'équivalent d'au moins un chapitre, des annexes ainsi que de très nombreuses références.

La présente étude comporte donc une analyse précise des conditions de préparation d'échantillons amorphes de mêmes compositions et des techniques de détection de leurs différences à l'échelle de la structure et de la microstructure :

1) La référence au mode de préparation :

Dans le cas des alliages métalliques, il est très difficile d'utiliser comme référence la structure du liquide car elle est elle-même soumise à un vaste débat. (Cf II. 2 Etude de l'état liquide pour la composition choisie.)

- Une étude préalable de l'alliage choisi dans l'état liquide est par conséquent nécessaire, de même qu'un traçage des conditions de préparation de chaque échantillon depuis le lingot initial jusqu'aux corrections des données d'analyse.

- La qualité et la reproductibilité des échantillons sont considérées en fonction des paramètres classiques de fabrication (vitesse de rotation de la roue, atmosphère, pression du gaz, température de trempe, etc.) mais aussi en fonction de l'état du liquide précurseur.
- La possibilité d'étude de l'état liquide (température, possibilité de surchauffe, creuset existant permettant l'analyse, disponibilité des éléments, faisabilité, etc.) est un des critères du choix de l'alliage considéré dans l'étude.

## 2) L'échelle de la définition :

Dans la présente étude, plusieurs techniques sont utilisées car le choix de la technique de caractérisation détermine l'échelle de détection de l'ordre local et par conséquent l'échelle de la définition du terme « amorphe ».

- Les techniques choisies sont complémentaires afin de fournir un spectre suffisamment large d'informations.
- La possibilité d'étude par les différentes techniques envisagées (neutrons, microscopie électronique, essais mécaniques, etc.) est un des critères du choix de l'alliage considéré dans l'étude.

Beaucoup d'études ont été menées sur les amorphes métalliques depuis leur découverte. Il est cependant rare de trouver jusqu'à récemment des études systématiques et complètes de tout l'ensemble de la chaîne de fabrication pour une même composition. De plus, de telles études ont existé dans les premières dizaines d'années, mais à une époque où malheureusement la résolution des techniques d'analyse n'était pas encore suffisante pour détecter les détails de structure et de microstructure comme c'est le cas aujourd'hui.

La mise au point de nouvelles techniques d'analyse et l'amélioration des techniques existantes ont permis de montrer que l'état amorphe n'était pas idéal mais contenait des imperfections locales telles que des clusters ou des groupes de clusters pouvant avoir des conséquences fortes sur les propriétés des amorphes métalliques. De même, l'influence de l'état du liquide précurseur ainsi que les conditions matérielles de la trempe, en particulier le taux d'impuretés et/ou d'oxygène dans l'alliage initial, sont de plus en plus pris en compte dans la compréhension de la structure, microstructure, qualité et propriétés du produit de solidification rapide.

Notre étude se situe par conséquent au cœur des préoccupations actuelles du domaine des liquides et amorphes métalliques.



## II. CONSIDERATIONS PREALABLES

### II.1. Choix du système et de la composition

Pour mener à bien cette étude, un système adéquat devait être choisi répondant aux critères suivants :

- Avoir une température de liquidus et une chimie permettant des mesures de propriétés physiques à l'état liquide. En effet, une détermination des caractéristiques du liquide au cours d'un cycle thermique par des mesures de densité et viscosité est nécessaire pour l'optimisation des conditions de préparation. De plus, le liquide doit être compatible avec des creusets facilement utilisables.
- Convenir à des expériences neutroniques, nécessaires pour cette étude. La nature des éléments et la composition de l'alliage doivent être compatibles avec les exigences des expériences de diffraction de neutrons et de diffusion des neutrons aux petits angles (émission suffisante par exemple). L'alliage doit par conséquent être aussi de préférence binaire pour des corrections et modélisations plus simples.
- Le système doit être vitrifiable (amorphisable) sans trop de difficultés et avoir un pouvoir d'amorphisation permettant la fabrication d'échantillons sur une gamme importante d'épaisseurs.
- Avoir, à l'état de rubans minces bruts de trempe, une ductilité importante permettant d'envisager une tenacité mesurable pour les plus grandes épaisseurs lorsque celle-ci se rapproche de  $K_{Ic}$ .
- Etre le sujet d'une large bibliographie pour avoir de nombreuses références de comparaison pour les études de préparation, structure, microstructure, qualité ainsi que de propriétés.

Une large recherche bibliographique a été menée afin de choisir un système et des compositions répondant aux critères de sélection. Le système Pd-Si a été retenu pour les raisons suivantes.

#### *1) Utilisation possible des techniques neutroniques*

Le système Pd-Si est un excellent candidat pour l'étude de sa structure atomique par des techniques neutroniques parce que le palladium et le silicium présentent chacun des amplitudes de diffusion de cohérence de valeurs appropriées et aucune contribution magnétique de la diffusion neutronique. Les sections efficaces de diffusion et d'absorption, les sections efficaces cohérente et incohérente, sont respectivement 4,48, 6,9, 4,39 et 0,093 barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) pour l'élément Pd et 2,167, 0,171, 2,1633 et 0,004 barn pour l'élément Si (139). La littérature fait état de nombreuses études utilisant la diffraction des neutrons pour le système Pd-Si. (52,62,140,141).

## 2) Température de fusion accessible

Le diagramme de phase du système Pd-Si est reproduit figure II-1. La littérature fait état de préparation d'alliages amorphes du système Pd-Si par trempe rapide pour des vitesses de trempe  $>10^4$  K/s pour des concentrations en Si de 15 à 23 at.% Si (14,142). Dans la gamme de compositions amorphisables, l'alliage  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  est un candidat possible, avec une température de fusion d'environ 1094K [821°C] (45,143-145). Cette valeur permet des études des propriétés macroscopiques de l'état du liquide au cours de boucles de température chauffage-refroidissement avec surchauffe.

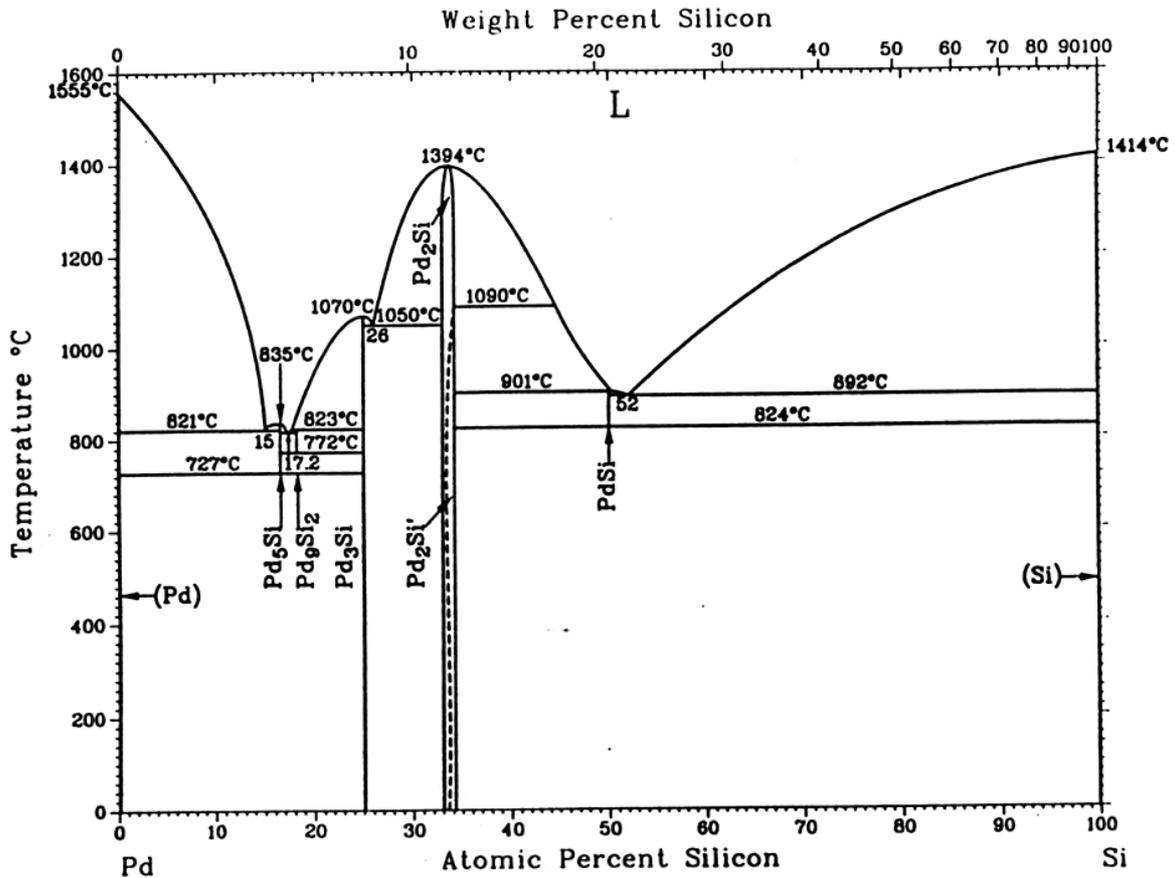


Figure II-1 : Diagramme de phase du système Pd-Si (142).

## 3) Système binaire

Le système binaire Pd-Si a été préféré à d'autres systèmes ternaires ou quaternaires pouvant présenter d'autres avantages, en particulier la facilité de fabrication. En effet, pour déterminer la structure d'un système à K constituants,  $K(K+1)/2$  facteurs de structure partiels et fonctions de corrélation de paires sont nécessaires. Il faut donc seulement 3 facteurs partiels pour un alliage binaire, au lieu de 6 pour un alliage ternaire et 10 pour un alliage quaternaire.

## 4) Aptitude à la vitrification ou amorphisabilité

Pour réaliser l'étude, une grande quantité d'échantillons est nécessaire pour les nombreuses expériences à réaliser, de plus sous la forme de rubans d'épaisseurs variables et les

plus grandes possibles. Les études publiées dans la littérature sur le système Pd-Si rapportent une bonne amorphisabilité, la fabrication d'échantillons sous différentes formes et une bonne stabilité permettant la détermination de valeur de transition vitreuse par calorimétrie (46). Figure II-2 donne une comparaison, pour différentes compositions vitrifiables de la littérature, des limites calculées pour l'épaisseur de rubans amorphes pouvant être fabriqués ainsi que la limite de vitesse de trempe pouvant être atteinte. La composition Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> possède un très bon rapport [vitesse de trempe]/[épaisseur limite], laissant supposer une bonne aptitude à la vitrification : environ 10<sup>3</sup>K/s et 1mm pour la vitesse de trempe et l'épaisseur, respectivement.

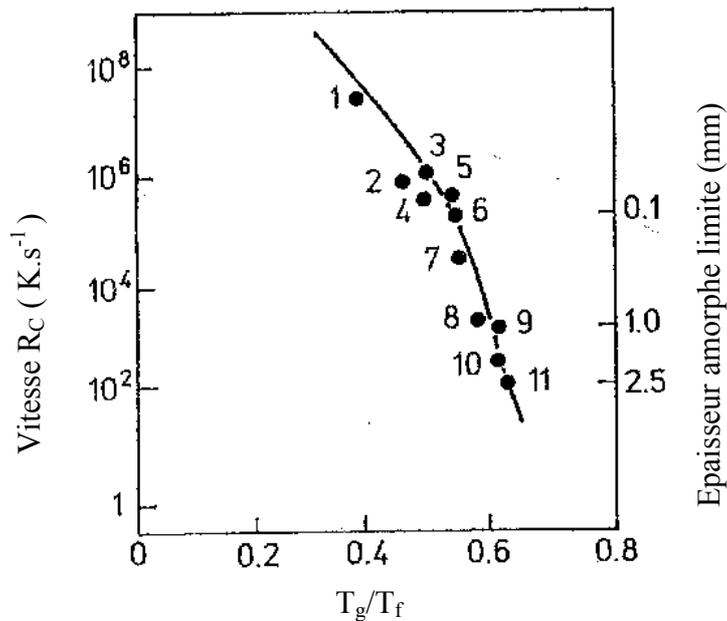


Figure II-2 : Vitesse de trempe critique calculée pour la vitrification,  $R_c$ , et épaisseur amorphe limite correspondante pour différentes compositions, en fonction du rapport  $T_g/T_f$ , température de transition vitreuse sur température de fusion (18): [1] Fe<sub>89</sub>B<sub>11</sub>, [2] Au<sub>78</sub>Ge<sub>14</sub>Si<sub>8</sub>, [3] Fe<sub>83</sub>B<sub>17</sub>, [4] Fe<sub>41,5</sub>Ni<sub>41,5</sub>B<sub>17</sub>, [5] Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub>, [6] Fe<sub>79</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>11</sub>, [7] Fe<sub>80</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub>, [8] Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, [9] Ni<sub>63</sub>Nb<sub>37</sub>, [10] Pd<sub>77,5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16,5</sub>, [11] Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>.

### 5) Ductilité

La littérature fait état d'une bonne ductilité pour les alliages amorphes du système Pd-Si, en particulier pour la composition Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> (146,147).

### 6) Bibliographie existante

Une bibliographie très fournie existe sur le système Pd-Si (2,144,148,149) : les propriétés thermiques (69,143,150), la microstructure (70,151-153), la dévitrification (52,57,154), les propriétés mécaniques (147,155), la diffraction des neutrons (62,108), etc., en particulier pour la composition Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.

La composition retenue pour l'étude est donc Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>. Le seul inconvénient était le coût élevé de l'un des constituants, le palladium. Le groupe de M. Kramer et D. Sordelet à Ames Laboratory, Ames, Etats-Unis, avec lequel M. Calvo-Dahlborg et U. Dahlborg avait une

collaboration étroite sur les alliages liquides des systèmes Al-Cu et Al-Si, accepta de fabriquer les échantillons en essayant de respecter nos demandes pour les conditions de fabrication. En effet, ce laboratoire dépendant du DOE, Department of Energy, disposait de la matière première à très faible coût sur place, comme sous-produit d'autres études menées à Ames. Nous leur sommes très reconnaissants pour cette solidarité scientifique.

## II.2. Etude de l'état liquide pour la composition choisie

Plusieurs études ont montré l'influence de l'état du liquide avant trempe sur l'ensemble des caractéristiques du produit de solidification, qu'il soit un acier ou un ruban amorphe : structure, microstructure, propriétés, qualité (35,48,156-159). De même, il est rapporté dans la littérature que la connaissance de l'influence d'un cycle thermique sur les différentes propriétés d'un alliage à l'état liquide, et après plusieurs solidifications successives, peut permettre de prévoir les meilleures conditions de trempe dans le cas d'alliages solidifiés rapidement. Il a ainsi été montré dans le cas d'alliages ternaires Al-Ni-La et Al-Ni-Ce (160) qu'un traitement thermique préalable du liquide avant trempe permet d'obtenir des matériaux amorphes, alors que les alliages n'ayant pas subi de traitement thermique préalable ne le sont pas. D'autres études ont montré une amélioration de la qualité des rubans de Fe-B, Fe-Co-B et Ni-P produits lorsqu'un traitement thermique adéquat est effectué sur le liquide avant la trempe (31,35,72,124,133,157).

Une étude préalable du liquide a par conséquent été entreprise en collaboration avec un des groupes auteurs des résultats mentionnés précédemment : le groupe de P. S. Popel au Urals Pedagogical Institute à Ekaterinbourg en Russie. La viscosité cinématique et la densité d'un alliage  $Pd_{82}Si_{18}$  liquide ont été mesurées au cours d'une mission à Ekaterinbourg d'un mois en juin 2003 sur des lingots fabriqués par le groupe de M. Kramer et D. Sordelet à Ames Laboratory, Etats-Unis..

### II.2.a. Mesures de viscosité

La viscosité cinématique,  $\nu$ , a été mesurée par la méthode de l'atténuation des oscillations d'un pendule en torsion avec l'installation représentée schématiquement figure II-3, développée dans le groupe de P.S. Popel à Ekaterinbourg, Russie.

L'erreur expérimentale est estimée à 1%. Toutes les analyses ont été effectuées dans un vide de l'ordre de  $10^{-2}$ Pa. Les creusets utilisés sont en oxyde de zirconium de 14mm de diamètre intérieur. Entre 7 et 10 mesures de la décroissance logarithmique des oscillations du pendule de torsion ont été réalisées pour chaque température. La viscosité est estimée à partir des mesures par l'équation (II-1) :

$$\nu = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{I}{mR^2} \cdot \frac{\Delta - \frac{\tau\Delta_0}{\tau_0}}{\tau\zeta^2} \quad (\text{II-1})$$

avec

- $m$ , la masse du liquide,
- $I$ , le moment d'inertie du système,
- $\Delta$  et  $\Delta_0$ , les décrets logarithmiques de l'atténuation des oscillations dans le système avec et sans liquide, respectivement,
- $\tau$  et  $\tau_0$ , les périodes d'oscillations respectives,
- $R$ , le rayon du creuset,
- $\zeta$ , paramètre tenant compte de l'influence de la dimension du creuset dans les atténuations.

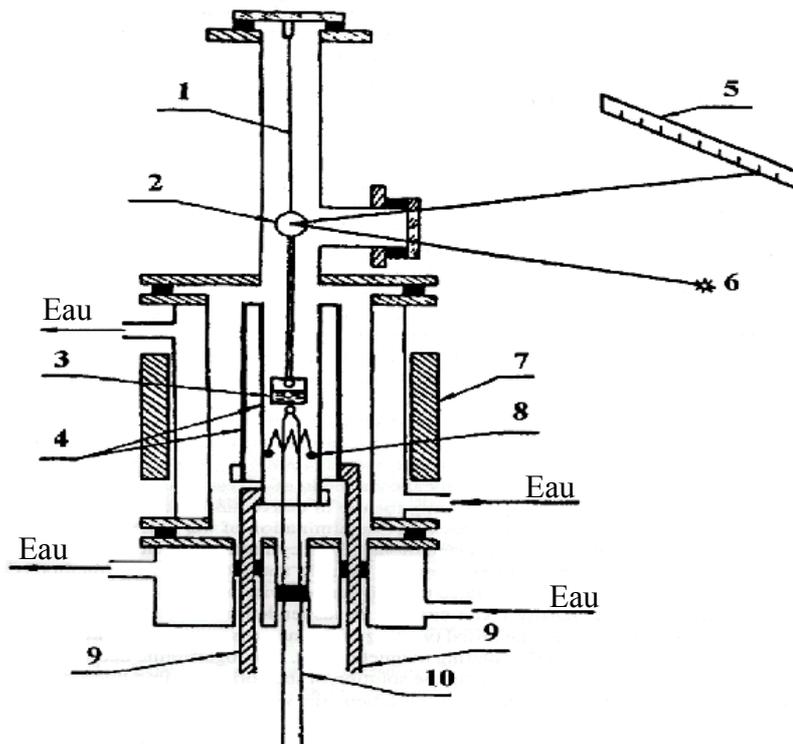


Figure II-3 : Système expérimental pour la mesure de la viscosité par l'atténuation des oscillations d'un pendule de torsion, développé par le groupe de P.S. Popel : [1] pendule, [2] miroir pour la détection des oscillations, [3] creuset contenant l'alliage, [4] élément chauffant en graphite [5] échelle d'amplitude des oscillations, [6] rayon de lumière de très faible diamètre, [7] bobinage pour créer un champ magnétique, [8] élément chauffant additionnel, [9] alimentation électrique de l'élément chauffant en graphite, [10] thermocouple tungstène-rhénium.

Pour chaque lingot de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ , trois cycles thermiques chauffage-refroidissement ont été effectués. Les températures maximales pour ces trois cycles sont 1273K [1000°C], 1373K [1100°C] et au-dessus de 1623K [1350°C]. La température minimale pour les trois cycles est juste au-dessus du liquidus, c'est à dire aux environs de 1120K [847°C]. Entre chaque cycle, l'alliage est refroidi jusqu'à solidification, avant d'être chauffé à nouveau pour le cycle suivant. Les résultats obtenus sont présentés figure II-4.

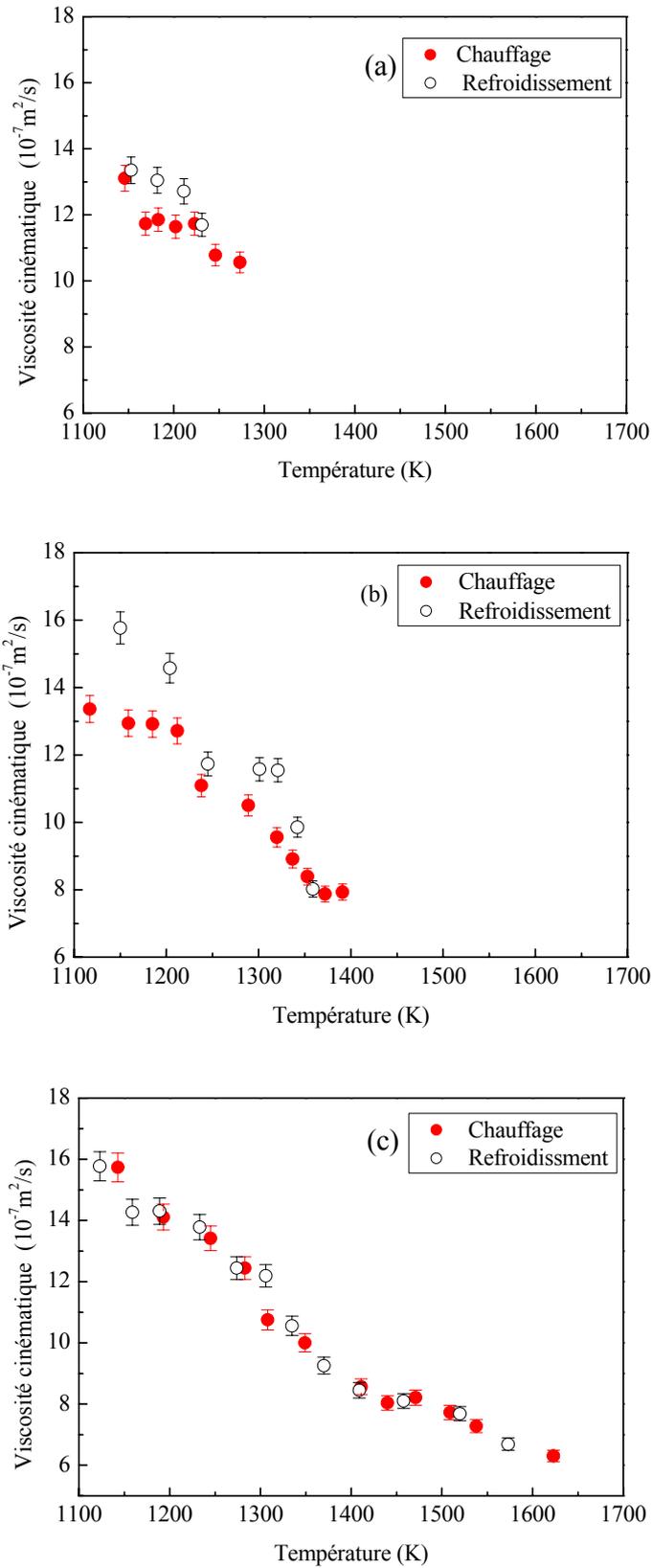


Figure II-4 : Viscosité cinématique de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  au cours de trois cycles thermiques chauffage (cercles pleins) – refroidissement (cercles vides) pour lesquels la température minimale au refroidissement est la même (1120K [847°C]) mais la température maximale au chauffage est différente : (a) 1273K [1000°C], (b) 1373K [1100°C] (c) au-dessus de 1623K [1350°C].

Une comparaison entre les courbes (a), (b) et (c) de la Figure II-4 donne les observations suivantes :

- Les valeurs de viscosité mesurées au chauffage sont inférieures à celles mesurées au refroidissement.
- Les valeurs de viscosité mesurées au chauffage augmentent avec la valeur maximale de température.
- Un branchement est observable entre les courbes de chauffage et de refroidissement pour les deux premiers cycles.
- La valeur de température correspondant au point de branchement augmente avec la valeur de température maximale de chauffage. Il est d'environ 1360K [1087°C] pour le deuxième cycle. La valeur de la température de branchement est donc dans l'intervalle 1373K-1623K [1100°C-1350°C].
- Le point de branchement n'est pas observable pour le cycle correspondant à un chauffage au-dessus de 1623K [1350°C].

### II.2.b. Mesures de densité

La densité,  $\rho$ , est mesurée par la méthode d'absorption des rayons gamma. Figure II-5 représente l'installation utilisée pour les mesures et développée dans le groupe de P.S. Popel à Ekaterinbourg, Russie. Les paramètres des analyses étaient les suivants : faisceau des rayons gamma de diamètre 3mm, creuset en oxyde de béryllium de diamètre intérieur 22mm, détecteur de type NaI(Tl). Les mesures ont été réalisées dans un vide de  $10^{-2}$ Pa.

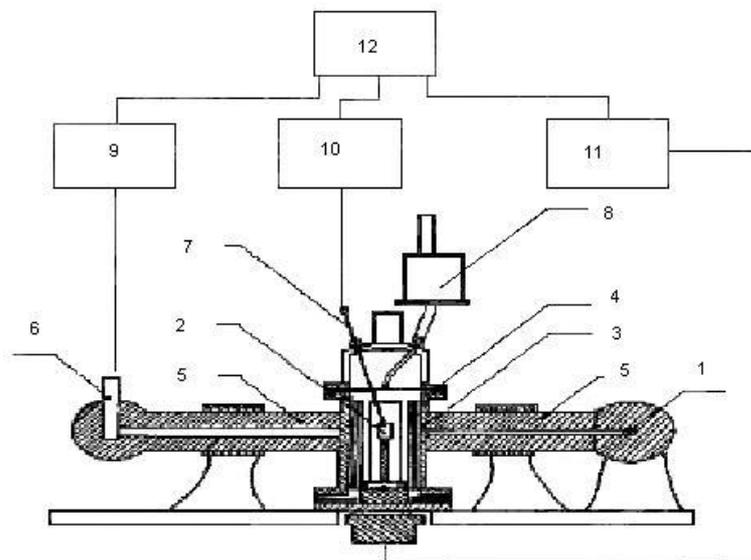


Figure II-5 : Système expérimental pour la mesure de la densité par l'atténuation de l'intensité d'un rayonnement gamma, développé par le groupe de P.S. Popel : [1] source de rayons gamma, [2] creuset contenant l'alliage, [3] enceinte refroidie à l'eau contenant une résistante chauffante, [4] résistante chauffante en molybdène, [5] collimateurs, [6] détecteur de rayons gamma, [7] thermocouple tungstène-rhénium, [8] chambre d'introduction d'éléments d'alliage, [9] unité de mesure de l'intensité des rayons gamma, [10] unité de mesure de la température de l'échantillon, [11] contrôle des résistances chauffantes, [12] ordinateur.

La densité est obtenue à partir de l'intensité du rayonnement gamma absorbé comme indiqué dans l'équation (II-2)

$$I = B \cdot I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot l \cdot d) \quad (\text{II-2})$$

avec

- I et  $I_0$ , les intensités du faisceau de rayon gamma, avant et après traversée de l'échantillon.
- d, la densité de l'échantillon étudié.
- l, la longueur d'échantillon traversée par les rayons gamma.
- $\mu$ , est un coefficient d'atténuation massique dépendant de la composition chimique de l'alliage et de l'énergie des rayons gamma.
- B est un facteur d'atténuation dépendant de la géométrie de l'installation et de l'énergie des rayons gamma.

On en déduit la densité de l'échantillon par l'expression suivante:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) + \ln B}{\mu \cdot l} \quad (\text{II-3})$$

Pour chaque échantillon liquide mesuré, une analyse d'un creuset vide du même lot que celui contenant l'échantillon est analysé, dans les mêmes conditions temps-température, pour une même intensité initiale  $I_0$ . Les corrections liées au bruit de fonds, au temps mort pendant le comptage, à la courbure de l'échantillon, à l'inhomogénéité du faisceau de rayons gamma, aux effets de superposition de pulses, etc, sont prises en compte lors du calcul de la densité absolue.

Le taux de comptage utilisé (environ 600 pulses par seconde) a permis de détecter plus de 250000 pulses à chaque exposition pendant les changements de température et plus de 750000 pulses pendant les expositions isothermes. Ceci correspond à une erreur de l'ordre de 0,2% pendant les changements de température et de l'ordre de 0,1% pendant les expositions isothermes. La précision dans la détermination des valeurs de densité absolue est estimée à moins de 0,5%.

Les résultats obtenus avec le groupe de P.S. Popel à Ekaterinbourg sont présentés figure II-6.

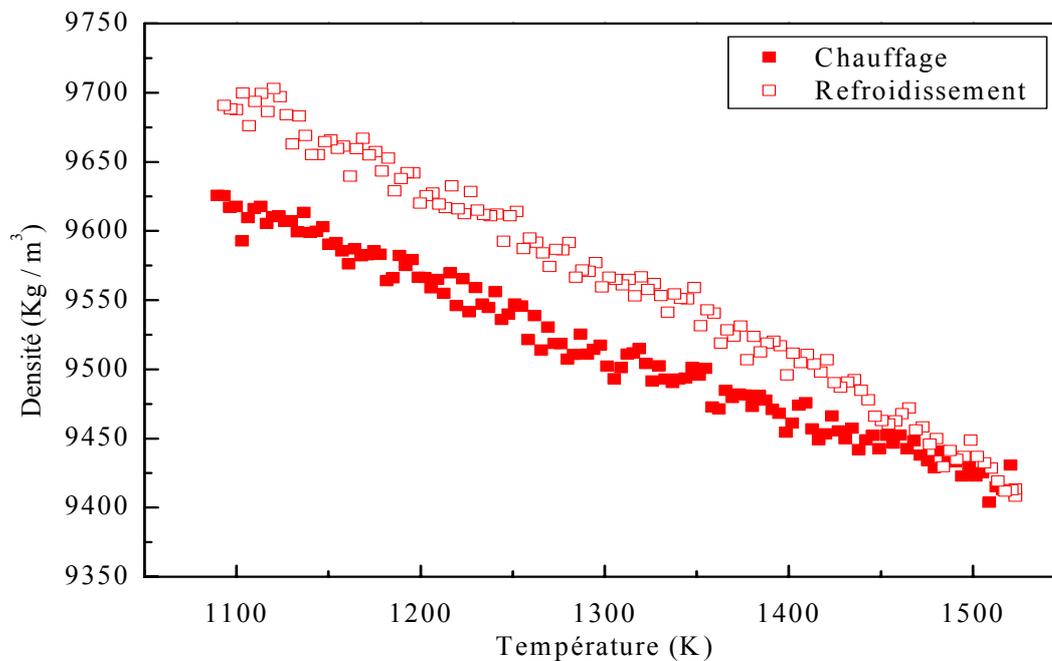


Figure II-6 : Densité d'un alliage  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  mesurée au cours d'un cycle chauffage (carrés pleins) – refroidissement (carrés vides) sur le densitomètre gamma du groupe de P.S. Popel.

Les courbes de densité de la figure II-6 indiquent un changement de pente pour une température autour de 1350K [1077°C] et un branchement des courbes de chauffage et de refroidissement à une température d'environ 1500K [1227°C].

Les conclusions des mesures de viscosité (figure II-4) et de densité (figure II-6) sont les suivantes :

- Les valeurs de température des changements de pente observés sont similaires : 1360 [1087°C] et 1350K [1077°C], pour la viscosité et la densité, respectivement.
- La température de branchement est estimée à 1500K [1227°C] par densité et entre 1373K [1100°C] et 1623K [1350°C] par viscosité.
- Les courbes de viscosité montrent qu'une refusion du lingot, après solidification, jusqu'à 1623K [1350°C] ne produit pas de branchement visible.

Il semble par conséquent que le phénomène se produisant à partir de la température de branchement est irréversible du premier au second cycle thermique. Les anomalies observées dans les courbes sont attribuées à des inhomogénéités existant dans le liquide et provenant du lingot initial. Ces inhomogénéités commencent à se dissoudre à la première température et le liquide atteint un état complètement mélangé après la température de branchement (22,47,48,34,156). Des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles sur un liquide PbSn ont confirmé l'existence d'inhomogénéités, le début de leur dissolution à partir d'une certaine température correspondant à la première anomalie de la courbe de densité en fonction de la température au cours d'un cycle chauffage-refroidissement et l'existence d'une température, pour laquelle le liquide arrive à un état parfaitement mélangé, cette température coïncidant avec la température de branchement mesuré par ailleurs sur les courbes de densité ou de viscosité.

### II.3. Fabrication des échantillons de l'étude

Du palladium pur à 99,97% et du silicium pur à 99,999% ont été utilisés pour préparer des échantillons de compositions Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> comme suit : du zirconium seul est d'abord fondu dans le four à arc afin d'éliminer toute trace d'oxygène de l'installation. Ensuite, le Pd et le Si sont portés à fusion ensemble, trois fois, en retournant les lingots après chaque solidification. Les lingots produits sont découpés en morceaux d'environ 25g chacun qui sont ensuite divisés en deux groupes, pour les deux types de rubans: « avec » et « sans » traitement thermique du liquide avant trempe.

- Un des groupes de lingots est fondu, puis maintenu de façon isotherme pendant environ 60 minutes à 1673K [1400°C], puis refroidi sous vide jusqu'à température ambiante. Ce groupe de lingots est ensuite étiqueté « avec » traitement thermique.
- L'autre groupe est fondu, puis maintenu de façon isotherme pendant environ 60 minutes à 1323K [1050°C], puis refroidi sous vide jusqu'à température ambiante. Ce groupe de lingots est ensuite étiqueté « sans » traitement thermique. La température du traitement thermique est contrôlée par un thermocouple avec une précision de 5K.

Les lingots sont ensuite, par groupe, divisés en plus petits lingots de 12,5g chacun.

- Les lingots étiquetés « avec » traitement thermique sont placés dans des creusets en silice de diamètre intérieur de 18mm possédant un orifice rectangulaire de dimensions/précision suivantes : largeur : 0,81+/-0,1mm; longueur : 11,0+/-0,1mm, 8,0+/-0,1mm, 5,0+/-0,1mm ou 3,0+/-0,1mm. L'ensemble creuset+lingot est porté à 1673K [1400°C] pendant 10minutes, puis refroidi à 1373K [1100°C], température à laquelle le liquide est éjecté sur la roue tournant à grande vitesse. Les rubans ainsi fabriqués sont étiquetés dans la suite du texte « HT ».
- Les lingots étiquetés « sans » traitement thermique sont placés dans des creusets similaires, mais sont seulement portés à 1323K [1050°C] pendant 10minutes, température à laquelle le liquide est éjecté sur la roue tournant à grande vitesse. Les rubans ainsi fabriqués sont étiquetés dans la suite du texte « NT ».

D'autres paramètres, tels que la nature du cœur de la roue (cuivre) et le système de chauffage (induction) sont gardés invariants d'une trempe à l'autre.

Empêcher l'alliage de « tomber » dans l'état cristallin est à la base de la vitrification. Aucun germe cristallin de taille critique ne doit être présent dans le matériau vitrifié pour qu'il soit considéré comme amorphe. Les techniques pour parvenir à ce stade sont nombreuses (15) et sont basées sur des procédés différents impliquant soit une transition entre deux états solides, soit une transition d'un état vapeur ou liquide vers un état solide.

Pour les procédés partant d'un état liquide, les compositions eutectiques ou proches de celles d'un eutectique sont préférables parce que la barrière thermique à franchir, c'est à dire la différence de température à atteindre pendant la trempe, est plus faible et nécessite ainsi des vitesses de trempe moins élevées, par conséquent moins difficiles à mettre en œuvre.

La trempe sur roue est l'une de ces techniques. Elle permet la fabrication d'une grande quantité d'échantillons, nécessaire pour les analyses. Cependant, comme c'est souvent le cas

pour une technique de fabrication, quel que soit le matériau, la structure, la qualité et les propriétés d'un ruban métallique amorphe produit par trempe sur roue dépendent de nombreux paramètres de fabrication (22,31,51,133,161) comme le présente la figure II-7.

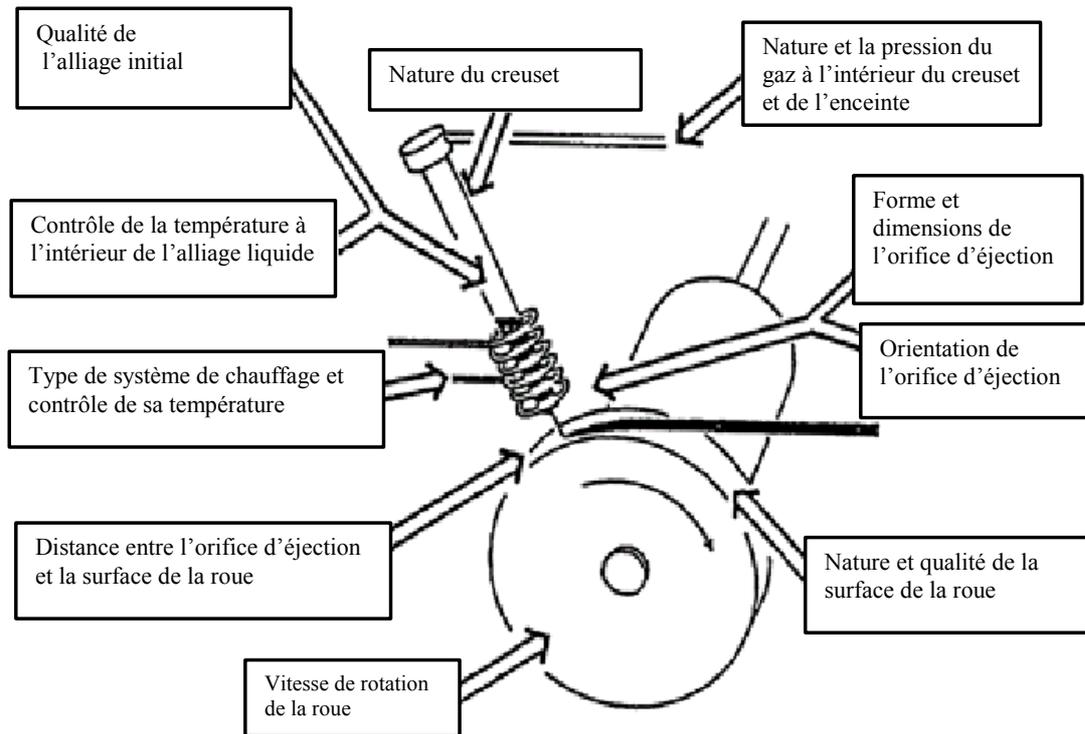


Figure II-7 : Principaux paramètres de fabrication du procédé de trempe sur roue (22,133).

La figure II-8 présente l'installation utilisée pour la fabrication des échantillons de cette étude.

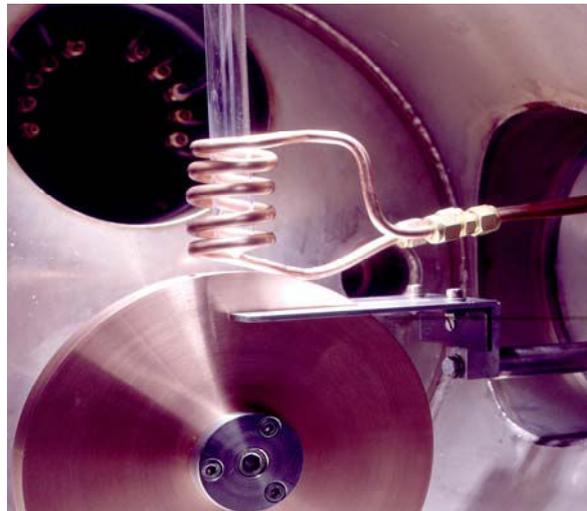


Figure II-8 : Installation de l'équipe de M. Kramer, Ames Laboratory, Iowa University, Ames, Etats-Unis, avec laquelle les rubans étudiés ont été fabriqués.

Le tableau II-1 présente l'ensemble des paramètres de fabrication utilisés en fonction des dimensions des échantillons obtenus avec l'installation présentée figure II-8. La valeur de l'épaisseur est la valeur moyenne de 20 mesures effectuées à différents emplacements du ruban.

Tableau II-1 : Paramètres de fabrication et dimensions des rubans de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> trempés par l'équipe de M. Kramer: Vitesse de la roue (V), pression du gaz d'éjection (P), diamètre (Φ) et largeurxlongueur de l'orifice d'éjection (wxL), épaisseur moyenne du ruban (t), « avec » (HT) ou « sans » (NT) traitement thermique avant trempe et référence du ruban par la suite.

V m sec <sup>-1</sup>	P torr	Φ mm	w (mm) x L (mm)				t μm		Référence du ruban
			0,81	0,81x5	0,81x8	0,81x11			
5	250		4-5				260	NT	82NT5MP2b
5	250		4-5				200	NT	82NT5MP2a
5	250		4-5				200	HT	82HT5MP2
5	250					10-11	237	NT	82NT5MP4
10	250		4-5				120	NT	82NT10MP2
10	500		4-5				136	NT	82NT10HP2
10	250		4-5				170	HT	82HT10MP2
10	250		4-5				200	NT	82NT10MP2
10	250					10-11	134	NT	82NT10MP4a
10	250					10-11	163	NT	82NT10MP4b
20	125		4-5				80	HT	82HT20SP2
20	250		3-4				50	NT	82NT20MP2a
20	250		4-5				100	NT	82NT20MP2b
20	250		4-5				110	HT	82HT20MP2
20	500		4-5				150	HT	82HT20HP2
20	250				8-9		73	HT	82HT20MP3
20	500				8-9		54	NT	82NT20HP3a
20	500				8-9		80	HT	82HT20HP3b
20	500				8-9		63	HT	82HT20HP3a
20	500				8-9		65	NT	82NT20HP3b
20	250					10-11	88	NT	82NT20MP4
30	250		4-5				80	NT	82NT30MP2
30	250		4-5				85	HT	82HT30MP2
30	250				8-9		52	HT	82HT30MP3
30	500				8-9		57	HT	82HT30HP3
40		1					18	NT	82NT40-1
40		1					19	HT	82HT40-1
40	250		3-4				42	NT	82NT40MP2a
40	250		4-5				60	NT	82NT40MP2b
40	120		3-4				70	HT	82HT40SP2
40	120		4-5				40	NT	82NT40SP2
40	250		4-5				80	HT	82HT40MP2

Chaque échantillon est référencé comme suit : AABBCDDDE

1. **AA**: Sa composition en at% Ni: **80** ou **82**.
2. **BB**: L'existence d'un traitement thermique avant trempe: **HT** ou **NT**.

3. **CC**: La vitesse de rotation de la roue (m/s): **5, 10, 20, 30** ou **40**.
4. **DD**: La pression du gaz d'éjection (torr): (**SP**)120 et 125, (**MP**) 250 ou (**HP**)500.
5. **E**: Le diamètre ( $\Phi$ ) et la largeur x longueur de l'orifice d'éjection, (en mm) : **(1)** 0,810, **(2)** 0,81x5,0, **(3)** 0,81x8,0 ou **(4)** 0,81x11,0;

Le gaz utilisé dans l'enceinte et pour l'éjection est l'hélium. La pression dans l'enceinte est gardée constante pour toutes les trempes à une valeur de 0,33atm. Lors de la trempe rapide, la goutte de liquide se présente sur la roue tournant à grande vitesse comme présenté figure II-9 pour différentes vitesses de rotation. La face du ruban en contact avec la surface de la roue est appelée par la suite « face roue » ou « côté roue», l'autre surface est appelée « face libre » ou «côté libre ».

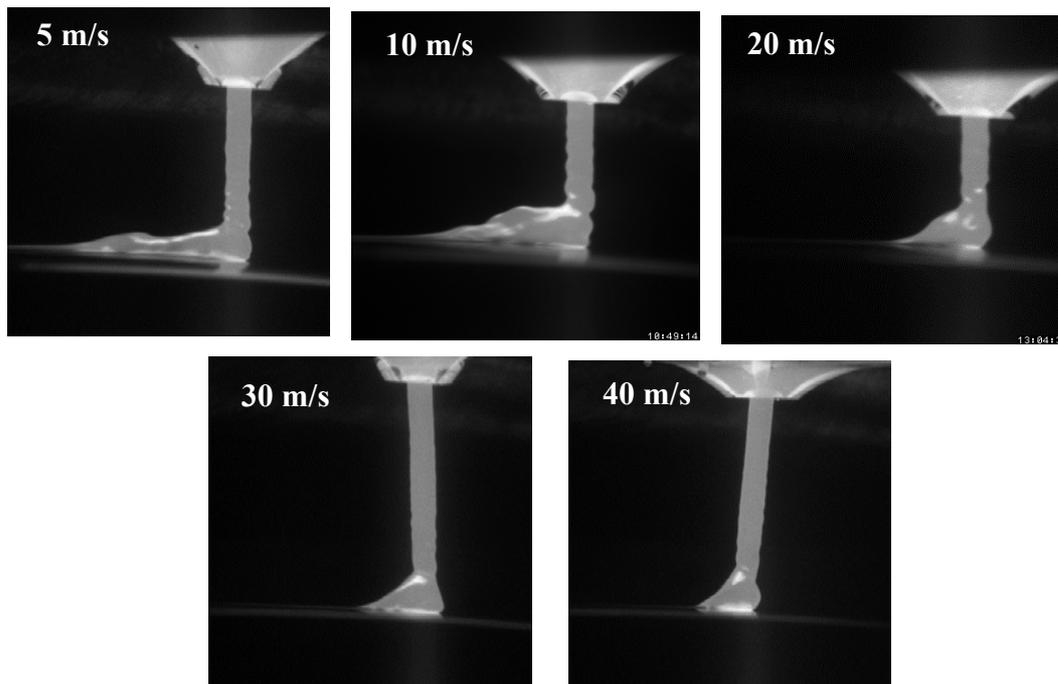


Figure II-9 : Photographie du liquide arrivant sur la surface de la roue tournant à grande vitesse, pour différentes vitesses de rotation (M. Kramer, Ames Laboratory, Ames, Etats-Unis).

Plus la vitesse de rotation est élevée, moins la surface de contact entre le jet et la roue est large. Des études ont montré que différents types de microstructure sont produits à différentes régions ou couches du liquide en cours de trempe et que la valeur de la vitesse de rotation influence la distribution de ces microstructures. Sur la surface en contact avec la roue, une vitesse de trempe plus élevée est supposée, de même qu'une plus grande surfusion conduisant à une vitesse de germination plus élevée et une structure plus fine (162,163).

Une série de rubans, provenant d'un même lingot initial, est produit en ne changeant à chaque fois, qu'un seul paramètre de fabrication. Les figures II-10 et II-11 montrent des résultats obtenus.

La forme de la goutte de liquide arrivant sur la roue induit sur la face libre un profil très irrégulier (cf. Partie IV.4.b et annexe A8). Cette irrégularité de la face libre ainsi que les défauts

de la face roue résultant de l'état de surface de la roue conduisent à une très grande dispersion dans l'épaisseur des rubans dans le sens de la largeur ainsi que sur toute la longueur. Cette grande dispersion est par conséquent à prendre en compte dans l'interprétation des résultats utilisant la grandeur « épaisseur », en particulier les propriétés mécaniques.

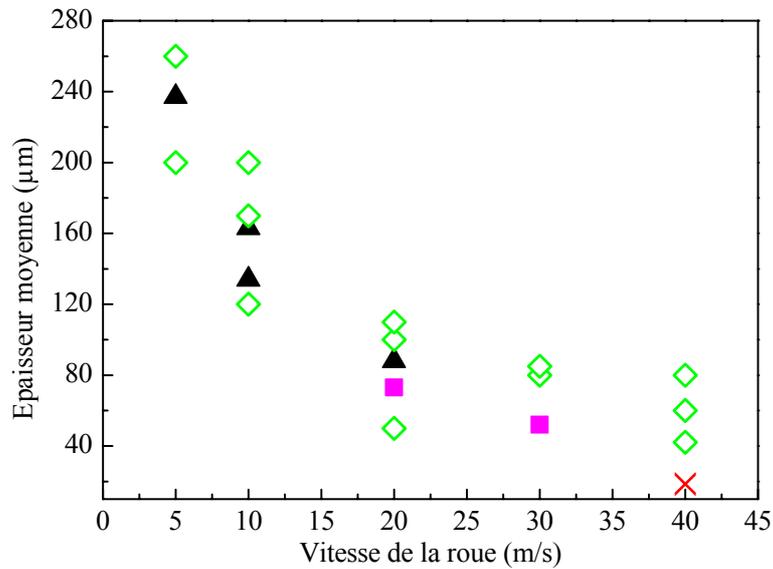


Figure II-10 : Variation de l'épaisseur moyenne des rubans en fonction de la vitesse de rotation de la roue, pour quatre longueurs de l'orifice d'éjection : triangle noir 11mm, diamant vert 8mm, carré mauve 5mm, croix rouge 3mm. La pression du gaz d'éjection est 250 torr et la largeur de l'orifice 0,81mm pour tous les rubans.

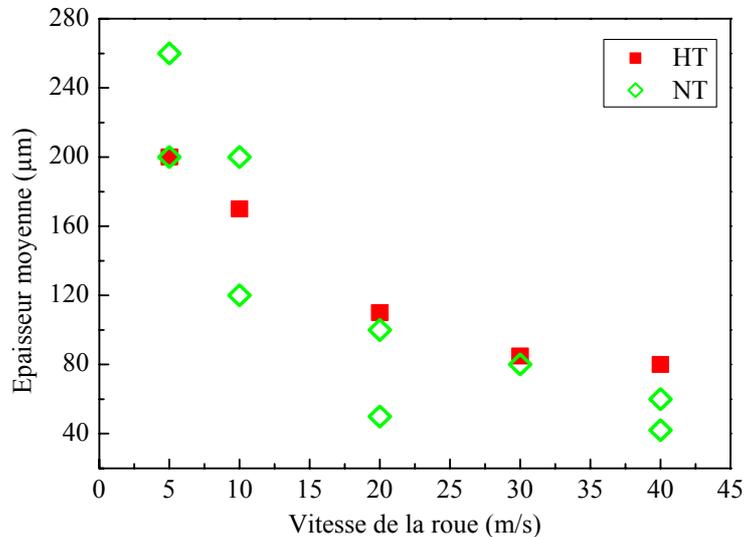


Figure II-11 : Variation de l'épaisseur moyenne des rubans en fonction de la vitesse de rotation de la roue, pour les deux types de rubans : carré rouge plein « avec », diamant vert vide « sans » traitement du liquide avant trempe. La pression du gaz d'éjection est 250 torr, la largeur de l'orifice 0,81mm, sa longueur 8mm pour tous les rubans.

Comme le rapportent d'autres études, la vitesse de rotation de la roue est un paramètre très important pour l'épaisseur des rubans (51). L'influence du traitement du liquide avant trempe n'est pas significative sur les valeurs de l'épaisseur moyenne.

## III. TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES

### III.1. Techniques utilisant des radiations

Parmi les différentes techniques expérimentales, celles utilisant une radiation sont les méthodes les plus directes pour l'étude de l'arrangement spatial et le mouvement des atomes constituant les matériaux désordonnés. Dans ce type de méthode, le moment et l'énergie de transfert entre la radiation et l'échantillon cible sont mesurés au cours du processus de diffusion.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh ou diffusion élastique. Un processus similaire se produit lorsque le rayonnement n'est pas électromagnétique mais particulaire (neutrons, électrons). Les ondes réémises interfèrent entre elles de façon constructive ou destructive, produisant un spectre d'interférence qui est la base de l'analyse par diffraction. L'interférence est constructive si la différence de phase est multiple de  $2\pi$ . Cette condition s'exprime par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

avec :

- $d$ , la distance entre les plans du réseau atomique,
- $\theta$ , l'angle entre le faisceau incident et les plans diffusant,
- $n$ , un nombre entier,
- $\lambda$ , la longueur d'onde des rayons X, des électrons ou des neutrons en mouvement.

#### III.1.a. Diffraction des neutrons

Les neutrons étant de charge électrique neutre, ils n'interagissent pas avec les nuages électroniques des atomes du cristal, alors que c'est le cas des rayons X. Par contre, ils interagissent avec les noyaux atomiques. Cette différence entre ces deux techniques de diffraction se traduit de plusieurs façons :

- Les neutrons sont sensibles aux différents isotopes d'un même atome, ce qui peut parfois poser des problèmes de correction d'absorption lors du traitement des données (notamment pour des composés contenant du bore) et imposer l'utilisation (souvent coûteuse) d'isotope lors de fabrication du matériau étudié.
- La diffraction des neutrons permet de distinguer les atomes légers, comme l'hydrogène, qui sont invisibles pour les rayons X à cause de leurs faibles nombres d'électrons.

- Pour un même matériau, les différences de mesure sur les distances de liaison interatomiques sont en général minimales si on compare les résultats obtenus par neutrons et rayons X, sauf dans le cas des composés contenant des liaisons hydrogène.
- Les neutrons sont aussi sensibles aux moments magnétiques dans le cristal : Il est possible de déterminer la structure magnétique d'un matériau par diffraction des neutrons. En principe, cela est aussi possible dans le cas de la diffraction des rayons X, mais les interactions entre rayons X et moments magnétiques sont tellement faibles que les temps de mesure deviennent très longs et nécessitent l'utilisation du rayonnement synchrotron.

La probabilité pour qu'un neutron thermique soit diffracté dans un espace angulaire,  $d\Omega$ , et un espace énergétique,  $dE$ , est généralement donné par la dérivée seconde de la section efficace de diffusion. C'est ainsi qu'est définie la fonction de diffusion  $S(Q, E)$ , dans le cas d'un système isotrope (164).

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = N \cdot S(Q, E) \quad (\text{III-1})$$

où : - N est le nombre d'atomes diffusant,

- Q est l'amplitude du vecteur de diffusion,  $Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ ,
- avec -  $2\theta =$  l'angle de diffusion,
- $\lambda =$  la longueur d'onde de la radiation,
- E est le transfert d'énergie du neutron.

$S(Q, E)$  est la somme de deux contributions, l'une cohérente,  $S_{coh}(Q, E)$ , l'autre incohérente,  $S_{inc}(Q, E)$ . La diffusion cohérente est un processus de diffusion d'interférence. Elle dépend de l'arrangement et du mouvement des atomes par rapport à tous les autres atomes dans le système diffusant alors que dans le cas de la diffusion incohérente, il n'y a pas d'interférence. La diffusion incohérente ne donne donc aucune information sur la structure du matériau et ne dépend pas de la longueur d'onde incidente. Pour un système multi-composant,  $S(Q, E)$  est la somme pondérée de fonctions partielles et peut s'écrire comme suit (164) :

$$\sigma S(Q, E) = \sum_{i,j}^n \alpha_{i,j} S_{i,j}(Q, E) + \sum_i^n \beta_i S_i^{inc}(Q, E) \quad (\text{III-2})$$

où -  $i, j$  représentent les atomes constituants

- n est le nombre de constituants différents de l'alliage
- $S_{i,j}(Q, E)$  et  $S_i^{inc}(Q, E)$  sont, respectivement, les fonctions de diffusion cohérente et incohérente.
- $\alpha_{i,j}$  et  $\beta_i$  sont les coefficients des fonctions de diffusion partielles.

$$\alpha_{ij} = 4\pi c_i c_j b_i b_j / \sigma \quad \text{et} \quad \beta_i = c_i \sigma_i^{inc} / \sigma$$

avec  $c_i$  et  $b_i$  étant, respectivement, la concentration et l'amplitude de diffusion de l'atome  $i$  lié.

$\sigma_i^{inc}$  est la section efficace de diffusion incohérente de l'alliage (164,165).

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} = 4\pi \sum_{i,j}^n c_i c_j b_i b_j + \sum_i^n \sigma_i^{inc} \quad (III-3)$$

Une comparaison entre les équations (III-2) et (III-3) donne la relation suivante entre  $\sigma_i$  et  $b_i$  :

$$\sigma = 4\pi b_i^2.$$

Les coefficients  $\alpha_{ij}$  et  $\beta_i$  des équations (III-2) sont donnés tableau III-1 pour les alliages étudiés du système Pd-Si.

Tableau III-1 : Coefficients  $\alpha_{ij}$  pour les fonctions de corrélation de paires comme définies éq. (III-2) et sections efficaces totales pour l'alliage étudié du système Pd-Si.

Alliage	Coefficients $\alpha_{ij}$			$\sigma_{coh}$ (barns)	$\sigma_{inc}$ (barns)	$\sigma_{abs}$ (barns)
	Pd-Pd	Pd-Si	Si-Si			
<b>Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub></b>	0,2349	0,0724	0,00056	3,989	0,077	5,6888

Pour la diffusion incohérente, l'intégrale  $S_{inc}(Q,E)$  sur toutes les énergies est constante pour toute valeur de  $Q$ .

$S_{coh}(Q)$  est directement reliée à une fonction partielle de distribution de paires correspondante de la façon suivante (165), où  $r$  est une position atomique et  $\rho$  la densité atomique:

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^\infty [S_{i,j}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (III-4)$$

Une seule mesure permet ainsi d'obtenir la fonction de distribution de paires,  $g(r)$ , du système diffusant qui est pondérée avec les facteurs  $\alpha_{ij}$  calculés au tableau III.1 pour les alliages étudiés.

Les expériences de diffraction des neutrons à température ambiante ont été effectuées avec le diffractomètre GLAD (figure III-1) à Intense Pulsed Neutron Source (IPNS), Argonne, Etats-Unis. GLAD est un diffractomètre à temps-de-vol optimisé pour l'analyse structurale de verres et de liquides. La longueur d'onde incidente s'échelonne entre 0,1 et 7,0Å, le vecteur d'onde entre 0,2 et 45Å<sup>-1</sup> et la taille minimale d'une inclusion cristalline détectable est de 0,5% en volume. GLAD utilise 235 détecteurs linéaires de position à l'hélium (<sup>3</sup>He-proportional LPSD) permettant des mesures sur une large gamme angulaire et d'assurer une bonne statistique et une résolution acceptable. Le tableau III-2 donne la liste des 19 groupes de

détecteurs avec l'angle et la résolution correspondante. La résolution,  $\Delta Q/Q$ , est calculée pour cet équipement avec la formule suivante :  $\Delta Q/Q = \cotan\Theta \cdot \Delta\Theta$

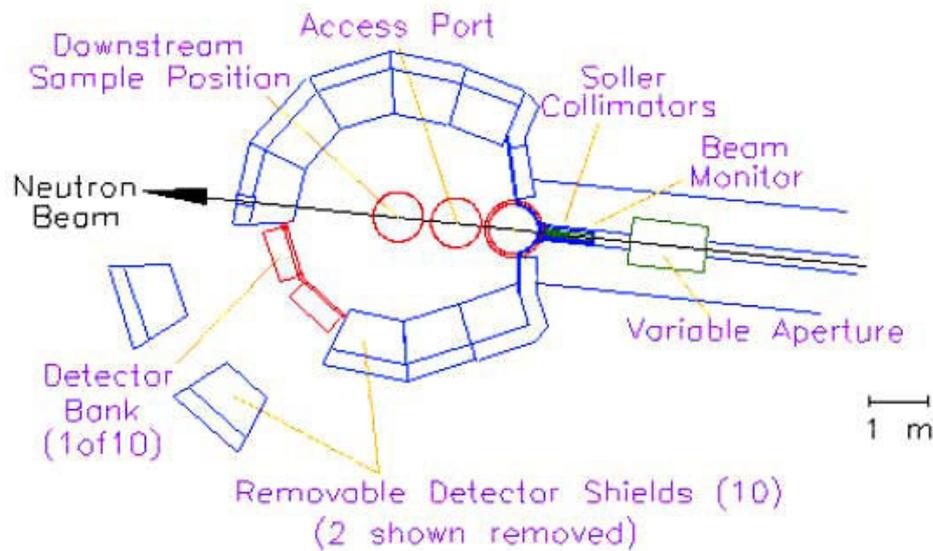


Figure III-1 : Schéma du diffractomètre GLAD, « Glass, Liquid and Amorphous neutron Diffractometer ».

Tableau III-2 : Liste des 19 groupes de détecteurs avec l'angle de diffraction et la résolution correspondants.

Groupe de détecteurs	Angle de diffraction $2\Theta$	$\Delta Q/Q$	Groupe de détecteurs	Angle de diffraction $2\Theta$	$\Delta Q/Q$
1	9,8	0,2437	11	50,7	0,0542
2	14,0	0,1715	12	54,7	0,0540
3	17,9	0,1322	13	59,2	0,0538
4	21,9	0,1078	14	65,2	0,0534
5	25,7	0,0908	15	76,7	0,0531
6	29,6	0,0786	16	82,7	0,0529
7	33,8	0,0694	17	87,9	0,0527
8	38,0	0,0620	18	95,1	0,0522
9	42,2	0,0561	19	110,8	0,0520
10	46,4	0,0544	/	/	/

Les mesures de diffraction des neutrons à température ambiante ont été réalisées avec le diffractomètre GLAD sur 12 échantillons différents de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ , chacun placé dans un container

en vanadium. La calibration suivante a été effectuée pour les résultats provenant des différents détecteurs : normalisation par rapport au faisceau incident, soustraction de la contribution du container en vanadium vide, calibration par rapport à un échantillon de référence en vanadium et regroupement des données ainsi calibrées correspondant aux différents groupes de détecteurs pour estimer le facteur de structure de l'échantillon analysé.

Selon la définition de Faber Ziman (165), le facteur de structure total d'un système binaire est obtenu à partir de l'intensité diffusée,  $I_{coh}(Q)$ , de façon cohérente par atome comme suit:

$$S^{FZ}(Q) = \frac{I_{coh}(Q) - [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2]}{\langle b \rangle^2} \quad (III-5)$$

avec:  $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$ , A et B étant les composants du système considéré.

Le facteur de structure total est une somme pondérée de trois facteurs de structure partiels de type Faber Ziman  $S_{ij}(Q)$ :

$$S^{FZ}(Q) = \frac{c_A^2 b_A^2}{\langle b \rangle^2} S_{AA}(Q) + \frac{c_B^2 b_B^2}{\langle b \rangle^2} S_{BB}(Q) + \frac{2c_A c_B b_A b_B}{\langle b \rangle^2} S_{AB}(Q) \quad (III-6)$$

Pour le système étudié, Pd-Si, les facteurs de pondération, après normalisation à leur somme, des trois facteurs de structure partiels sont présentés au tableau III-3.

Tableau III-3. : Facteurs de pondération normalisés pour les trois facteurs de structure partiels définis (III-6).

Alliage	Facteur de pondération normalisé, %		
	Pd-Pd	Pd-Si	Si-Si
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	75,08	23,14	1,78

Les trois fonctions de corrélation de paires  $G_{ij}(R)$  sont définies comme suit:

$$G_{ij}(R) = 4\pi R \left[ \frac{\rho_{ij}(R)}{c_j} - \rho_0 \right] \quad (III-7)$$

avec

- $\rho_{ij}(R)$ , fonction de distribution de densité de paires i-j, c'est à dire nombre d'atomes j par unité de volume se trouvant à une distance R d'un atome i,
- $\rho_0$ , nombre de densité atomique moyen.

### III.1.b. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

Les analyses par diffusion des neutrons aux petits angles ont été réalisées sur le diffractomètre V4 (figure III-2), au Berlin Neutron Scattering Center BENSC, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Allemagne, ainsi que sur le diffractomètre SANSII (figure III-3) à la source à spallation suisse, SINQ, Paul Scherrer Institute, Suisse.

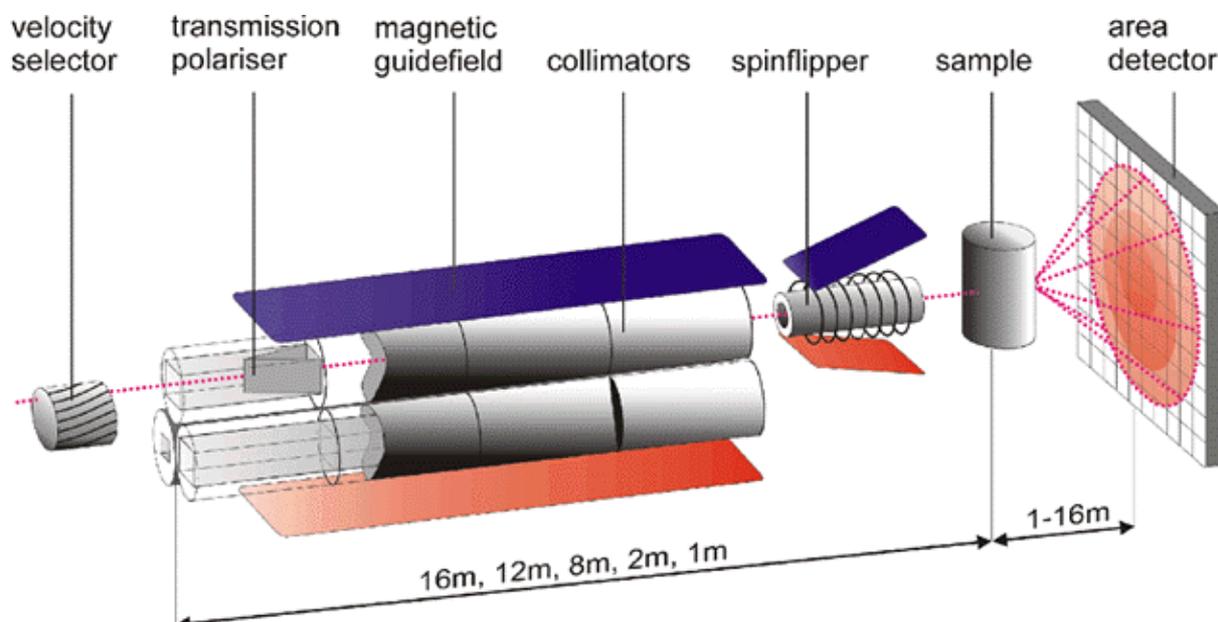


Figure III-2 : Schéma du diffractomètre V4.

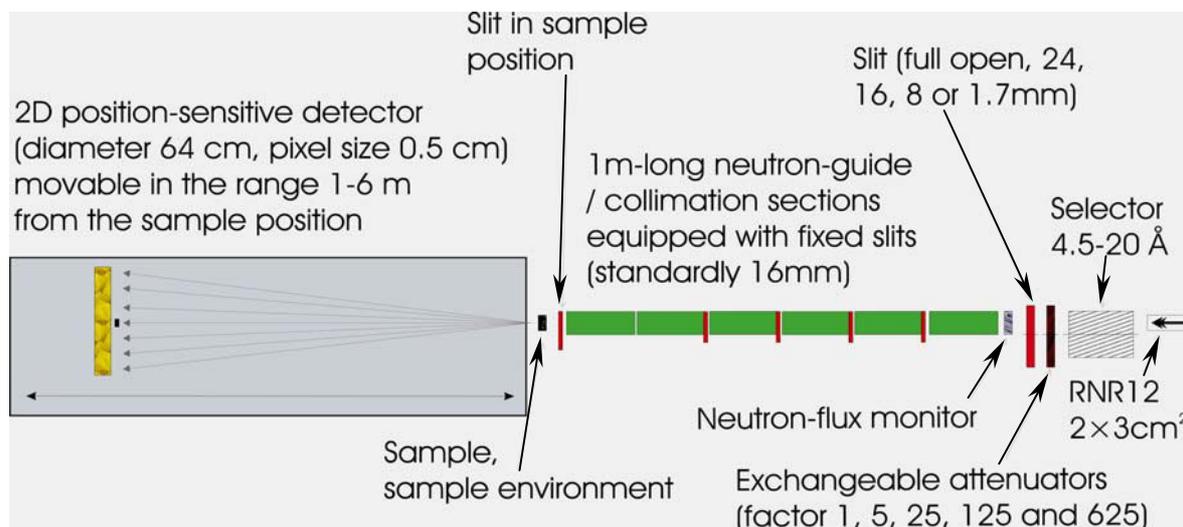


Figure III-3 : Schéma du diffractomètre SANSII.

Ces deux diffractomètres ont des caractéristiques similaires. La valeur minimale de  $Q$  pouvant être atteinte avec le diffractomètre V4 est  $10^{-2}\text{nm}^{-1}$ , ce qui permet la mesure de fluctuations de densité et de magnétisation dans un matériau sur une échelle de 0,5 à 400nm. Le

faisceau de neutrons incident est rendu monochromatique par un sélecteur mécanique de vitesse avec une longueur d'onde pouvant varier de 0,38 à 3nm. Le détecteur plan possédant 64x64 éléments de 10x10 mm<sup>2</sup> peut être positionné à n'importe quelle distance entre 1 et 16 mètres de l'échantillon dans une direction horizontale. De plus, à 1m de distance, le détecteur peut être déplacé verticalement de 0,3m afin d'étendre la gamme de valeurs de Q accessibles.

Dans le cas du diffractomètre SANSII, la longueur d'onde du faisceau de neutrons varie entre 0,45 et 2nm. La distance entre l'échantillon et le détecteur est variable entre 1 et 6 mètres et les dimensions du détecteur sont de 64cm de diamètre et 4,5cm d'épaisseur. Les échantillons sont maintenus dans un porte-échantillon recouvert de cadmium sur la surface recevant le faisceau incident. Figure III-4 représente le porte-échantillon contenant les échantillons fixés au centre du diffractomètre SANSII. Un thermocouple en molybdène est utilisé pour la mesure de la température au cours des expériences de dévitrification.

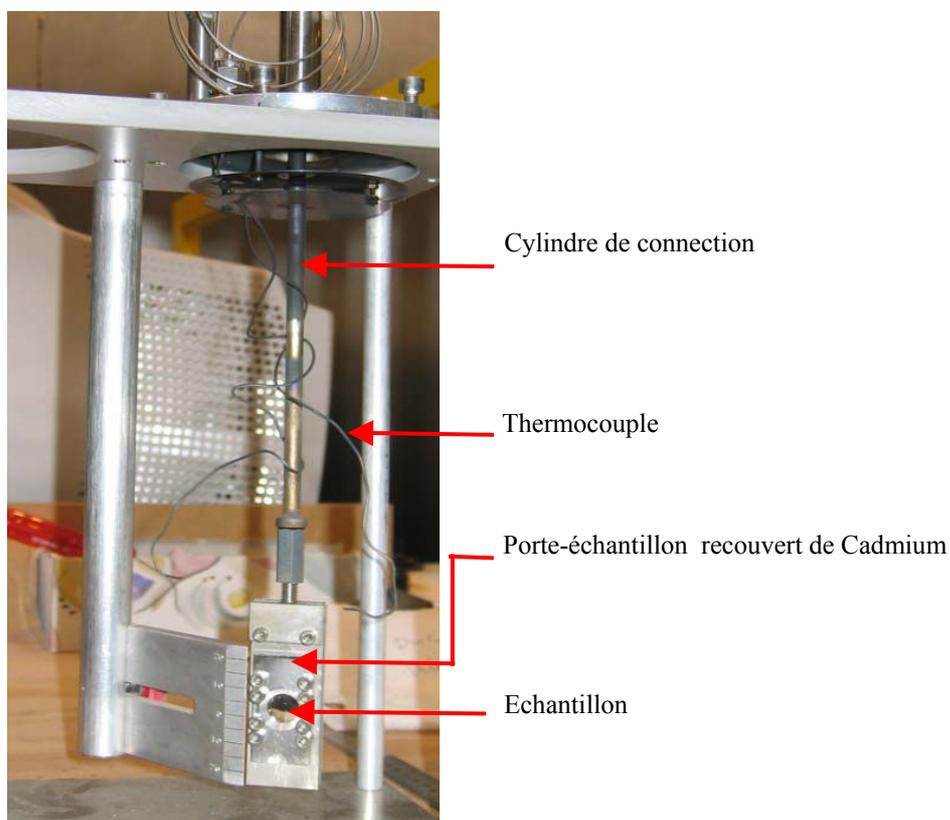


Figure III-4 : Porte-échantillon contenant les échantillons fixés au centre du diffractomètre SANSII.

Lors des mesures, la longueur d'onde est de 0,455nm et des distances échantillon-détecteur de 1, 1,5 et 5 mètres sont utilisées. Les intervalles de Q correspondants, en nm<sup>-1</sup>, sont : [1,03 ; 8,17], [0,69 ; 5,58] et [0,20 ; 1,70], soit un intervalle de [0,7nm ; 30,3nm] dans l'espace réel.

L'échantillon était constitué de rubans de 12,5 mm de long, empilés de la même façon par rapport à la direction du faisceau incident (face roue en contact avec la face libre du ruban suivant dans la pile). Le diamètre du faisceau de neutrons, défini par des plaques de cadmium,

est de 7mm. L'échantillon ainsi formé est placé dans un four standard de type RAL et soumis à un chauffage par paliers.

Les résultats obtenus avec les diffractomètres V4 et SANSII sont analysés avec le même programme, BerSANS. A titre d'exemple pour introduire le calcul du vecteur de diffusion, le cas du diffractomètre V4 va être considéré dans ce qui suit:

Les distances utilisées entre l'échantillon et le détecteur (SDD) sont 1 et 4 m pour le diffractomètre V4. Le centre et les zones défectueuses du détecteur sont pris en compte par l'utilisation d'un fichier masque établi avant chaque série de mesures. Le détecteur est de forme carrée, mais seule une zone circulaire inscrite dans ce carré est utilisée. La figure III-5 donne une schématique des positions relatives entre l'échantillon et le détecteur.

Les valeurs de  $Q$  accessibles au cours de la mesure peuvent être déterminées par la relation  $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ . Les valeurs extrêmes permettent ainsi de calculer  $Q_{\min}$  et  $Q_{\max}$  qui permettent d'estimer le domaine de valeurs de  $Q$  mesurables avec le diffractomètre utilisé :

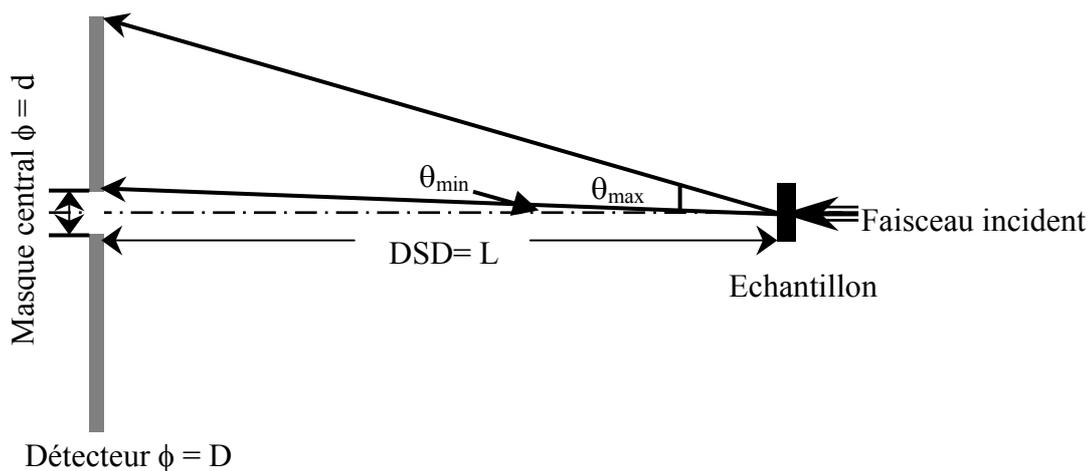


Figure III-5 : Représentation schématique des positions relatives entre l'échantillon et le détecteur :

- $d$  désigne le diamètre du masque central permettant de protéger le détecteur.
- $D$  désigne le diamètre maximum de la zone effective du détecteur.
- $L$  désigne la distance entre l'échantillon et le détecteur.
- $\theta_{\min}$  et  $\theta_{\max}$  sont, respectivement, les angles minimum et maximum entre le centre de l'échantillon et le centre du détecteur.

$$\sin(\theta_{\min}) = \frac{d}{2\sqrt{L^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2}} \quad \text{et} \quad \sin(\theta_{\max}) = \frac{D}{2\sqrt{L^2 + \left(\frac{D}{2}\right)^2}}$$

Dans une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles, les neutrons n'interagissent pas avec les atomes isolément mais avec des régions d'atomes. Ainsi, avec cette technique, des entités telles que des précipités, des cavités, des inclusions, peuvent être détectées dans un échantillon. Le terme « entités diffusantes » est utilisé pour désigner les régions de l'échantillon analysé possédant un contraste de diffusion des neutrons aux petits angles différent de celui de la matrice. La grandeur à représenter pour caractériser la diffusion est alors la densité d'amplitude de diffusion, définie comme la moyenne par unité de volume des amplitudes de diffusion des atomes pris individuellement. La section efficace de diffusion est alors donnée par (166):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \sum_i (\rho_i - \rho_m)^2 \int W(r_i)(V_{pi})^2 |F(Q, r_i)|^2 dr_i \quad (\text{III- 8})$$

- où
- $F(Q, r_i)$  est le facteur de forme de l'entité diffusante de type  $i$  dans le système,
  - $W(r_i)$  représente la fonction de distribution de ces entités,
  - $V_{pi}$  est le volume de l'entité diffusante,
  - $r_i$  la dimension linéaire caractéristique de l'entité  $i$ ,
  - $\rho_i$  est la densité d'amplitude de diffusion de l'entité  $i$ .
  - $\rho_m$  est la densité d'amplitude de diffusion du milieu extérieur, ou matrice,

L'intégration de l'équation (III-8) se fait sur tous les types d'entités diffusantes, de tailles et de formes différentes, dans le système diffusant. La quantité  $(\rho_i - \rho_m)^2$  dans l'équation. (III-8) est appelée le "contraste" de l'entité diffusante. Le tableau III-4 donne les valeurs du contraste de diffusion des neutrons aux petits angles avec la matrice, déterminées pour les différents types de phases du système Pd-Si, dans le cas de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.

Ainsi que l'indique l'équation (III-8), l'intensité du signal mesuré dans une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles est proportionnelle au contraste, pas aux valeurs des amplitudes de diffusion des entités diffusantes prises individuellement, comme c'est le cas pour une expérience de diffraction. Ainsi, il n'est pas possible, à partir des résultats obtenus par diffusion des neutrons aux petits angles, d'obtenir des informations sur la composition des unités diffusantes.

Tableau III-4 : Détermination du contraste de diffusion des neutrons aux petits angles avec la matrice pour les différents types de phases du système Pd-Si, dans le cas de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.

	<b>Cavité</b>	<b>Si</b>	<b>PdSi<sub>5</sub></b>	<b>PdSi</b>	<b>Pd<sub>2</sub>Si</b>
<b>Contraste Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> (10<sup>18</sup> cm<sup>-4</sup>)</b>	1510,7	329,0	130,6	4,09	1,21

	<b>Pd<sub>3</sub>Si</b>	<b>Pd<sub>4</sub>Si</b>	<b>Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub></b>	<b>Pd<sub>5</sub>Si</b>	<b>Pd<sub>2,2</sub>Si<sub>0,3</sub></b>	<b>Pd</b>
<b>Contraste Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> (10<sup>18</sup> cm<sup>-4</sup>)</b>	0,22	0,77	0,001	0,014	0,038	1,8

### III.1.c. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X standard est utilisée pour faire une première sélection des échantillons pour les expériences de diffraction des neutrons. Chaque ruban est analysé sur les deux faces.

#### 1) Analyse à température ambiante

La majorité des mesures par diffraction des rayons X a été réalisée avec le diffractomètre Siemens D500 au LSG2M à Nancy (figure III-6).



Figure III-6 : Diffractomètre SIEMENS d500 du LSG2M, utilisé dans cette étude.

Les caractéristiques du diffractomètre utilisé sont :

- Faisceau incident produit par une source de cobalt : Co K $\alpha$  ( $\lambda = 1.78897\text{\AA}$ ), à 34kV, 21mA.
- Possibilités de variation de l'angle  $2\theta$  entre 15 et 150 degrés, avec un monochromateur en avant du détecteur.
- Programmes EVA, Celref et XCH disponibles pour la correction et l'analyse des données ainsi que l'identification des phases.

Les échantillons des rubans à analyser sont collés sur un support en verre de 50mm x50mm par du ruban adhésif double-face. La dimension du ruban le long de l'axe du faisceau est d'environ 30mm. Un échantillon de ruban adhésif double-face collé à un support en verre est analysé seul et le spectre mesuré est ensuite utilisé comme « bruit de fond expérimental ». Le spectre résultant ne comporte qu'un pic large pour une valeur  $2\theta$  voisine de 30 degrés qui ne va donc pas perturber l'analyse des résultats obtenus avec les rubans.

#### 2) Analyse en température

Des mesures de diffraction des rayons X à haute température ont été effectuées avec le diffractomètre INEL (figure III-7) disponible au LSG2M, Nancy.

Ses caractéristiques sont les suivantes : incidence fixe, compteur courbe CPS 120 lambda Co, Cu, Fe équipé d'une chambre 1100°C sous vide ( $10^{-4}$  mbar) ou balayage de gaz neutre pour le suivi des transformations de phases en température et la mesure de la dilatation.

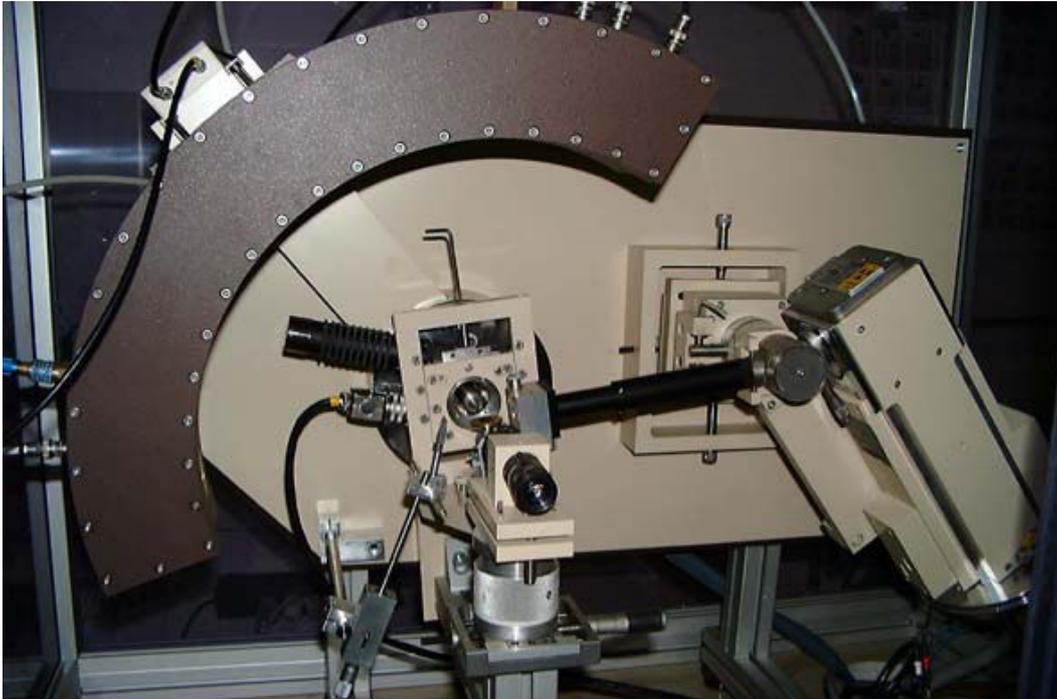


Figure III-7 : Diffractomètre INEL à incidence fixe, compteur courbe CPS 120.

Les échantillons ont été portés en température dans un four fabriqué au laboratoire, de diamètre 60mm et de hauteur 140mm. Deux fenêtres Millar pour les faisceaux incidents et diffractés permettent de réduire l'angle d'ouverture  $2\theta$  à  $80^\circ$ , avec une hauteur de fente limitée à 17mm. Un circuit d'eau extérieur assure la stabilité thermique et évite des fuites thermiques, par blocs, en direction du détecteur. La température est régulée par un générateur d'intensité stabilisée et contrôlée par un thermocouple Pt-Pt/10% Rh. La température peut être stabilisée à  $1123\text{K} \pm 2\text{K}$  pendant plusieurs heures avec une fluctuation de 2K le long de la hauteur utile de l'échantillon déterminée par la taille du faisceau (environ 4mm).

Le processus de dévitrification des alliages du système Pd-Si a été étudié in-situ avec les conditions suivantes :

- 35kV, 20mA. Co  $K\alpha_1$  (longueur d'onde  $1,78897\text{\AA}$ ). Les échantillons sont chauffés sous vide ( $5 \times 10^{-4}$  mbar) jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Le détecteur CPS120 permet de collecter simultanément les rayons X diffractés dans une fenêtre angulaire de 120 degrés (4096 groupes) avec une bonne résolution spatiale, avec un rayon de courbure de 250mm. Le faisceau incident est également collecté pour référence.
- Les rubans sont coupés en disques de 9mm de diamètre et chauffés sous vide de façon continue jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  par intervalles d'environ 10 degrés. La vitesse de chauffage est

estimée à 1°C/min et 5°C/min. A chaque température, un spectre de diffraction est enregistré pendant 15 minutes.

De la poudre de CeO<sub>2</sub> standard est ajoutée au cours de l'analyse comme référence de calibration. Une partie des pics de diffraction est indiquée en fonction de la température de mesure au tableau III-5. Tous les pics de diffraction du CeO<sub>2</sub> sont ensuite retirés des spectres de diffraction mesurés. Le coefficient de dilatation thermique de CeO<sub>2</sub> suit la loi suivante (167):

$$\alpha_T = 0,54127 - (8,71436 \times 10^{-6})T + (3,60955 \times 10^{-8})T^2 - (3,21645 \times 10^{-11})T^3 + (9,53476 \times 10^{-15})T^4 \quad (\text{III-9})$$

Tableau III-5 : Positions des pics cristallins en fonction de la température de mesure pour la référence CeO<sub>2</sub>.

T (°C)	d (Å)	111 (2θ)	200 (2θ)	220 (2θ)	311 (2θ)	222 (2θ)	400 (2θ)	331 (2θ)	422 (2θ)
20	5,41077	33,277	38,614	55,755	66,500	69,873	82,792	92,207	108,168
100	5,41557	33,247	38,579	55,701	66,433	69,802	82,703	92,102	108,028
200	5,42297	33,200	38,524	55,619	66,331	69,693	82,565	91,940	107,813
300	5,43105	33,149	38,464	55,529	66,219	69,575	82,416	91,763	107,579
400	5,43906	33,099	38,405	55,440	66,109	69,457	82,268	91,589	107,349
500	5,44650	33,053	38,351	55,358	66,007	69,349	82,131	91,429	107,137
600	5,45310	33,012	38,303	55,285	65,917	69,253	82,011	91,286	106,949
700	5,45881	32,976	38,261	55,222	65,840	69,170	81,907	91,164	106,787

## III.2. Calorimétrie

Les analyseurs thermiques SETARAM DSC111 et DSC121, ainsi que le programme SETSOFT 2000 ont été utilisés au LSG2M de Nancy pour déterminer les caractéristiques thermiques des rubans du système Pd-Si produits.

Comme le résume la figure III-8, la méthode de calorimétrie utilisée par les analyseurs SETARAM DSC mesure la différence de flux thermique entre un échantillon et une substance choisie comme référence, qui ne doit pas présenter de changement d'état dans le domaine de température exploré. Le cœur du bloc calorimétrique comporte deux cavités dans lesquelles sont disposés les fluxmètres à thermocouples enveloppant la partie médiane des tubes. La chaleur échangée par le système étudié, avec le bloc calorimétrique transite par le fluxmètre à thermocouples, et est ainsi mesurée de façon précise et fidèle. Cette mesure est indépendante de la forme exacte de l'échantillon ainsi que du débit, de la pression et de la nature du gaz présent dans le tube.

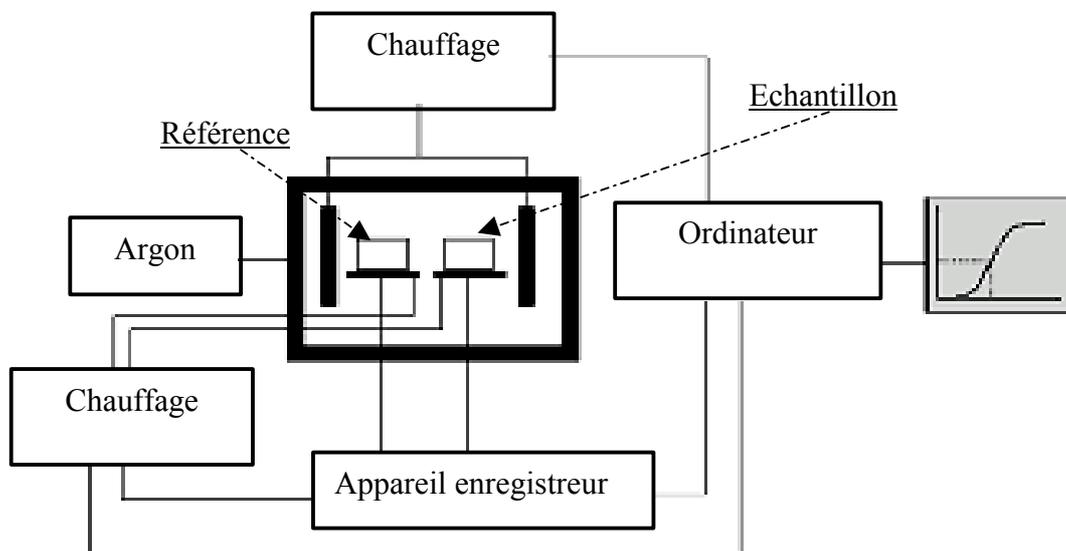


Figure III-8. Schéma de principe des analyseurs thermiques SETARAM DSC111 et DSC121

L'échantillon et la référence  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont placées dans des creusets similaires en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en essayant de garder égales la masse totale [échantillon+creuset] et la masse [référence+creuset]. Les deux creusets sont ensuite introduits dans deux chambres différentes, la chambre référence et la chambre échantillon, respectivement, séparées l'une de l'autre. La température dans les deux chambres est maintenue constante. C'est la différence de flux de chaleur entre les deux chambres qui est enregistrée au cours de l'analyse.

Le domaine de température accessible avec le calorimètre DSC121 va de la température ambiante à  $835^\circ\text{C}$ . Avec le programme SETSOFT 2000, il est possible en particulier :

- de calculer la température de transition vitreuse,
- par intégration, d'obtenir l'enthalpie au cours d'une transformation de phase,
- d'effectuer une correction de pente ou une interpolation.

Les limitations de la technique de calorimétrie sont les suivantes :

- La propreté des échantillons et de la ou des référence(s) utilisée(s) ainsi que des creusets. Une impureté, même minime, dans l'un ou l'autre peut introduire des biais certains dans les résultats et donc dans leur interprétation.
- Même considération pour les enceintes contenant l'échantillon et la référence qui doivent être nettoyées avant chaque analyse.
- La bonne ou mauvaise conduction thermique entre l'échantillon, ainsi que la référence, et la surface du creuset sur laquelle ils sont posés peuvent générer de grande différence d'un spectre à l'autre.
- Selon la nature de la technique calorimétrique utilisée dans l'installation, le chauffage des enceintes peut être le même ou séparé pour l'échantillon et la référence. C'est par exemple le cas entre les marques SETARAM et PERKIN ELMER. La prise en compte de la dérive et du bruit de fonds d'une analyse est alors complètement différente.
- Comme il le sera montré au chapitre IV, l'influence de la vitesse de chauffage sur la détection ou non d'une transformation dans le matériau est très importante.

### III.3. Microscopie

#### III.3.a. Microscopie optique

Un microscope AXIOPLAN 2, du LSG2M, représenté Figure III-9 a été utilisé pour mesurer, avant les essais mécaniques, les dimensions des rubans et de la fissure, son inclinaison, ainsi que pour vérifier son apparence avec le programme Carl Zeiss Vision.



Figure III-9 : Microscope optique AXIOPLAN 2.

#### III.3.b. Microscopie Electronique à Balayage

Un microscope de type SEM Phillips XL30 SFEG, représenté à la figure III-10, et se trouvant au LSGS, Nancy, a été utilisé pour l'étude des surfaces de rupture après les essais mécaniques.



Figure III-10: Microscope Electronique à Balayage Philip XL30 SFEG.

Ses caractéristiques sont les suivantes:

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

### III.3.c. Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission a été effectuée avec des appareils de type Philips CM12 et CM200 se trouvant au LSGS, Nancy, et représenté Figure III-11.



Figure III-11: Microscope Electronique à Transmission TEM Philips CM200.

Les échantillons ont été préparés par amincisseur ionique PIPS (Precision Ion Polishing System) GATAN, modèle 69 (figure III-12).: tension de 5kV et angle d'orientation de +/- 8 degrés.



Figure III-12 : Amincisseur ionique PIPS (Precision Ion Polishing System) GATAN.

Certaines limitations de la microscopie électronique à transmission seront abordées dans le chapitre IV à l'occasion des analyses effectuées.

#### III.4. Profilométrie

Le profilomètre Hommel Surface Roughness Profilometer, LV50, représenté Figure III-13, a été utilisé pour caractériser l'état de surface des rubans produits. Ces mesures ont été effectuées au Ames Laboratory à Ames, Etats-Unis, avec M. Besser, dans le groupe de D. Sordelet.



Figure III-13 : Profilomètre Hommel Surface Roughness Profilometer (LV-50).

La mesure de la rugosité est réalisée par une pointe en diamant T-8000 en contact avec la surface considérée. Les faces « roue » et « libre » de chaque ruban ont été analysées. Chaque analyse comporte 5 mesures de gauche à droite le long de la largeur du ruban, par pas de 0,5 $\mu$ m.

### III.5. Essais mécaniques

Des mesures de facteur d'intensité de contrainte à la rupture ont été effectuées en mode de traction simple sur certains des rubans produits. Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction de type MTS-4/ML se trouvant au LPM, Nancy, et représentée figure III-14.

Une cellule de force de 100N a été utilisée, avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,002mm/seconde. Le programme « testwork » a permis de visualiser directement et automatiquement les résultats.



Figure III-14 : Machine de traction MTS-4/ML.

Les éprouvettes sont découpées dans les rubans bruts de trempe et ont la géométrie présentée figure III-15.

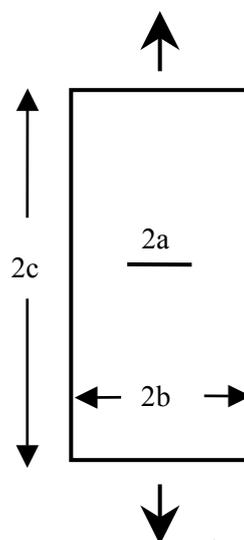


Figure III-15 : Géométrie des éprouvettes pour les essais mécaniques (22,130).

Les éprouvettes ont une longueur (2c) et une largeur (2b) variant entre 20 et 60mm et 2 et 6mm, respectivement. Les bords de chaque éprouvette sont polis après découpe pour éliminer toute microfissure pouvant perturber la propagation de la fente 2a (130). Cette fente, de largeur 2a, est introduite par électroérosion en utilisant des rubans de cuivre de 20 $\mu$ m à 30 $\mu$ m d'épaisseur et de largeur 2a.

La technique d'introduction d'entaille par électroérosion dans des rubans de verres métalliques afin d'obtenir des éprouvettes permettant de déterminer le facteur d'intensité de contrainte a été étudiée dans la littérature. En particulier, trois déterminations du facteur d'intensité de contrainte ont été comparées (168) :

- Eprouvettes entaillées par électroérosion : Propagation en traction continue de la fissure par paliers et propagation de la fissure par fatigue pendant un temps court pour marquer le palier.  
Après rupture, mesure pour chaque palier de la longueur de fissure par microscopie électronique à balayage. Détermination des courbes R correspondant à chaque valeur initiale de la fissure. Puis, détermination théorique du facteur d'intensité de contrainte à partir des courbes de contrainte de façon classique, selon les théories de la mécanique de la rupture.
- Eprouvettes entaillées par électroérosion : Propagation des entailles par fatigue afin d'obtenir des entailles avec un rayon initial en fonds de fissure très faible. Puis, propagation de la fissure par chargement continu jusqu'à rupture.  
Après rupture, mesure pour chaque palier de la longueur de fissure par microscopie électronique à balayage. Puis, détermination du facteur d'intensité de contrainte à partir des valeurs de la longueur de la fissure et de la contrainte à la rupture.
- Eprouvettes entaillées par électroérosion : Propagation de la fissure par chargement continu jusqu'à rupture. Dans ce cas, le rayon en fonds de fissure est celui résultant directement de la technique d'électroérosion.  
Après rupture, mesure pour chaque palier de la longueur de fissure par microscopie électronique à balayage. Puis, détermination du facteur d'intensité de contrainte à partir des valeurs de la longueur de la fissure et de la contrainte à la rupture.

Les résultats de cette étude de la littérature (168) montre que les trois séries de valeurs obtenues de façons différentes coïncident. De plus, une détermination de la variation de la zone plastique en fonds de fissure effectuée dans cette étude à partir des traces des plans de glissement observées par microscopie à balayage confirme la validité de l'application de la mécanique de la rupture des plaques minces pour le cas des rubans de verres métalliques (131). D'autres études décrivent les plans de glissement en fonds de fissure (115,122,169,170).

Le calcul du facteur d'intensité de contrainte à partir de la géométrie présentée figure III-15 et dans les conditions du montage présenté figure III-17 est détaillé en annexe A2.

La forme et les dimensions de chaque éprouvette de traction et de son entaille sont vérifiées et mesurées avec le microscope optique AXIOP 4 équipé d'une caméra AXICAM MRCS et du

système AXIOPLAN2. Un exemple de mesure des dimensions d'entaille est présenté figure III-16.

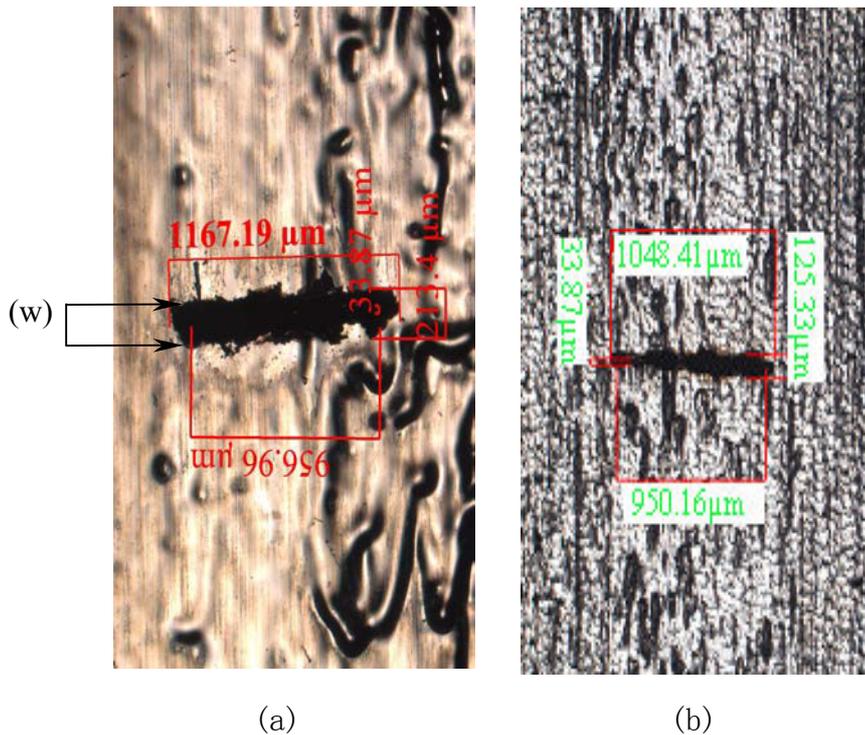


Figure III-16 : Exemple d'entaille vue des deux faces pour une éprouvette de 82NT40SP2. (a) : face libre. (b) : face roue.  $w$  est l'épaisseur de l'entaille.

L'exemple présenté à la figure III-16 pour une éprouvette 82NT40SP2 montre l'erreur réalisée dans la détermination de la valeur  $2a$ , selon que cette mesure est effectuée sur la face roue ou la face libre, et selon la bonne définition des contours du fond d'entaille :

Face libre :  $2a$  : Valeur minimum =  $956,96\mu\text{m}$ . Valeur maximum  $1167,19\mu\text{m}$ .  
 $w = 213,14\mu\text{m}$

Face roue :  $2a$  : Valeur minimum =  $950,16\mu\text{m}$ . Valeur maximum  $1048,41\mu\text{m}$ .  
 $w = 125,33\mu\text{m}$

La valeur  $w$  d'épaisseur d'entaille, réalisée avec pourtant la même technique d'électroérosion et dans des conditions similaires, est beaucoup plus grande que celle (environ  $20\mu\text{m}$ ) rapportée dans la littérature (130, 168) pour des dimensions d'éprouvettes par ailleurs similaires. En effet, la vérification de la validité (168) de la technique d'introduction d'entaille par électroérosion pour le calcul de facteur d'intensité de contrainte pour des éprouvettes de verres métalliques ayant la géométrie présentée figure III-15 a été réalisée avec des entailles d'épaisseur de l'ordre de  $20\mu\text{m}$ , soit dix fois plus fines que celles réalisées dans cette étude. Cette large valeur d'épaisseur induit un rayon en fonds de fissure important et a pour conséquence une erreur dans le calcul du facteur d'intensité de contrainte par les équations libellées en annexe A2. Par conséquent, la grande valeur du rayon en fond de fissure des entailles et leur grande épaisseur doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats des essais mécaniques.

Le montage présenté figure III-17 est utilisé pour effectuer les essais mécaniques. Toutes les éprouvettes sont chargées de façon continue avec la même valeur de vitesse de déplacement de la traverse, 0,002mm/s. Deux plaques de téflon couvrent la partie de l'éprouvette contenant l'entaille afin d'assurer une propagation de la fissure en mode I, et par conséquent la validité du mode de calcul du facteur d'intensité de contraintes (168).

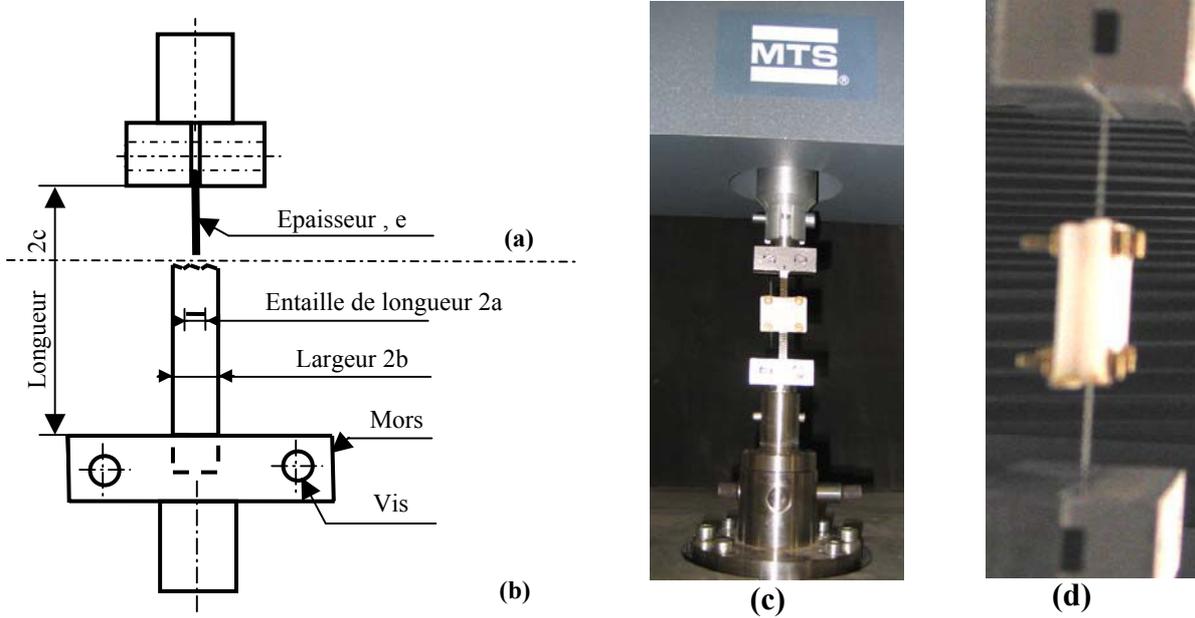


Figure III-17 : Montage utilisé pour les essais mécaniques, présenté sur deux vues : (a) de profil. (b) de face. Photographies du montage avec les deux plaques en téflon : (c) de face. (d) de profil.

## IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

### IV.1. Structure atomique des rubans bruts de trempe

#### IV.1.a. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X standard est utilisée pour faire une première sélection des échantillons qui seront ensuite examinés par diffraction des neutrons. Les analyses sont effectuées à une vitesse de 0,02 degrés/s, pour un angle  $2\theta$  variant entre 15 et 110 degrés, correspondant à des valeurs de  $Q$  entre 1 et  $6\text{\AA}^{-1}$ .

Chaque ruban est analysé sur les deux faces. Un tableau récapitulatif des résultats obtenus pour l'ensemble des rubans étudiés est présenté au tableau A3-1 en annexe A3. Les rubans pour lesquels les spectres de diffraction présentent des pics cristallins sont alors qualifiés de « non amorphes » dans le tableau A3-1.

La première conclusion sur l'ensemble des rubans étudiés est que les résultats obtenus sur les deux faces d'un même ruban sont très différents, avec en particulier la présence de pics cristallins plus fréquente sur les surfaces côté roue des rubans. Une illustration est présentée figures IV-1 et IV-2. Des observations similaires sont rapportées dans la littérature (171-173).

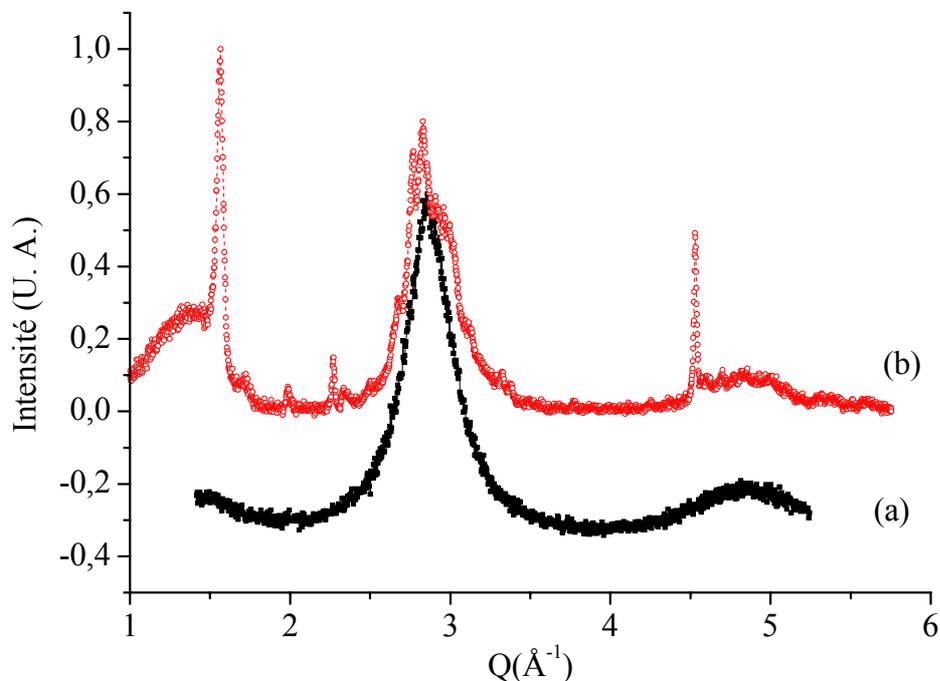


Figure IV-1 : Spectres de diffraction des rayons X standard du ruban 82NT5MP2a pour les deux faces : (a) Côté libre, (b) Côté roue.

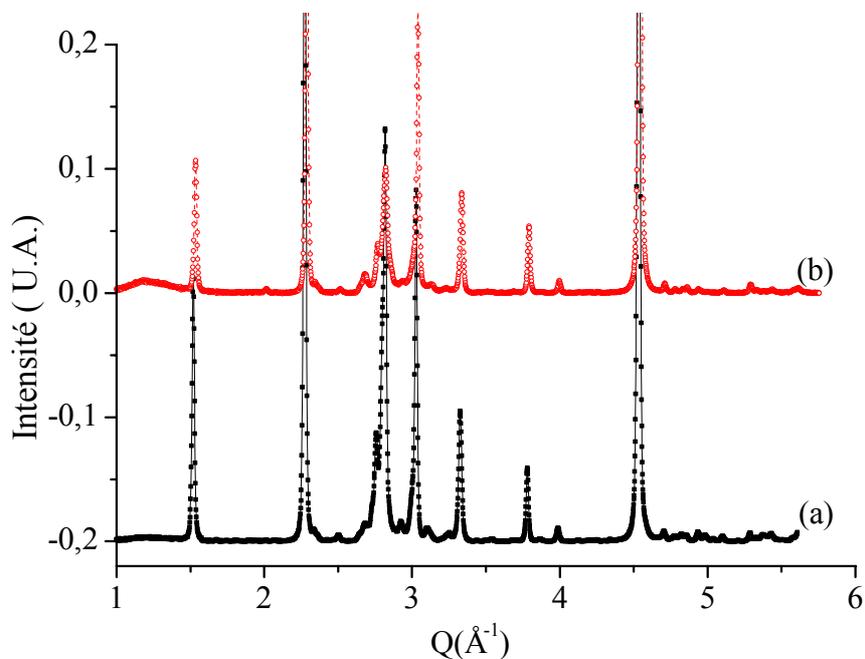


Figure IV-2 : Spectres de diffraction aux rayons X standard du ruban 82HT5MP2 pour les deux faces : (a) Côté libre, (b) Côté roue.

### 1) Sélection des rubans « amorphes aux rayons X »

Après cette première sélection, les échantillons listés au tableau IV-1 sont conservés pour une étude plus détaillée.

Deux exemples de spectres de rubans « amorphes aux rayons X » sont présentés figure IV-3. Les deux spectres sont normalisés l'un par rapport à l'autre pour la comparaison.

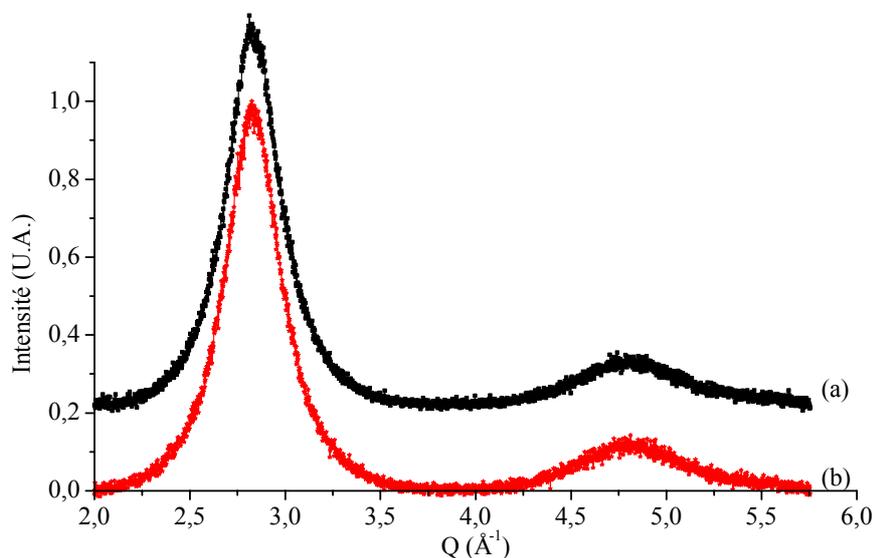


Figure IV-3 : Spectre de diffraction des rayons X standard de deux rubans bruts de trempe  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  qualifiés d'« amorphes aux rayons X » : (a) 82NT20MP4, (b) 82HT20HP3b.

Avec une cible de cobalt, les spectres des rubans de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> « amorphes aux rayons X » présentent deux larges pics, l'un pour des valeurs de Q variant entre 2,25 et 4,0Å<sup>-1</sup>, l'autre entre 4,5 et 6,0Å<sup>-1</sup>.

Tableau IV-1 : Echantillons considérés comme « amorphes aux rayons X » : Vitesse tangentielle de la roue (V), pression du gaz d'éjection (P), diamètre (Φ) et largeur x longueur de l'orifice d'éjection (w x L), épaisseur moyenne du ruban fabriqué (t), « avec » (HT) ou « sans » (NT) traitement thermique avant trempe et référence du ruban par la suite.

V m sec <sup>-1</sup>	P torr	Φ mm	w (mm) x L (mm)			t μm		Référence du ruban
			0,81	0,81x5	0,81x8			
5	250		4-5			200	NT	82NT5MP2a
10	250		4-5			170	HT	82HT10MP2
10	250		4-5			200	NT	82NT10MP2
20	125		4-5			80	HT	82HT20SP'2
20	250		3-4			50	NT	82NT20MP2a
20	250		4-5			100	NT	82NT20MP2b
20	250		4-5			110	HT	82HT20MP2
20	250			8-9		73	HT	82HT20MP3
20	500			8-9		54	NT	82NT20HP3a
20	500			8-9		80	HT	82HT20HP3b
20	500			8-9		63	HT	82HT20HP3a
20	500			8-9		65	NT	82NT20HP3b
20	250				10-11	88	NT	82NT20MP4
30	250		4-5			80	NT	82NT30MP2
30	250		4-5			85	HT	82HT30MP2
30	500			8-9		57	HT	82HT30HP3
40		1				18	NT	82NT40-1
40		1				19	HT	82HT'40-1
40	250		3-4			42	NT	82NT40MP2a
40	250		4-5			60	NT	82NT40MP2b
40	120		3-4			70	HT	82HT40SP2
40	120		4-5			40	NT	82NT40SP2
40	250		4-5			80	HT	82HT40MP2

Une comparaison des spectres montre qu'ils ont tous la même forme. La position du premier pic principal et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) sont choisis comme paramètres de comparaison entre les différents spectres après une normalisation des intensités.

Le paramètre de production présentant la plus significative influence sur ces valeurs est la vitesse de rotation de la roue. Les figures IV-4 et IV-5 présentent son influence sur la position du premier maximum principal et sur sa largeur à mi-hauteur.

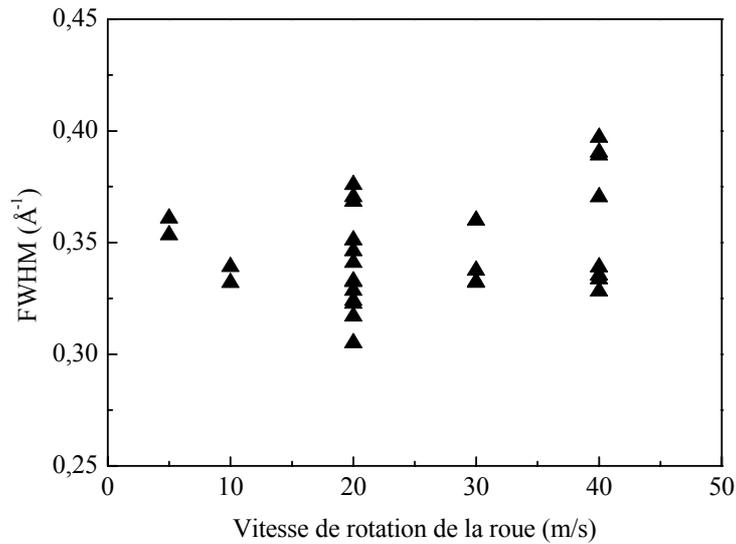


Figure IV-4 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) du premier pic principal du spectre de diffraction des rayons X standard, mesurée en fonction de la vitesse de rotation de la roue pour les rubans étudiés.

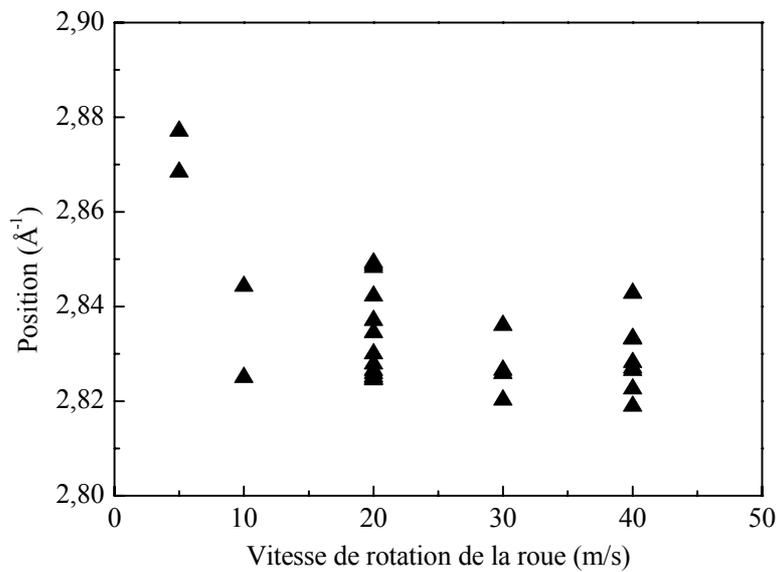


Figure IV-5 : Position du premier pic principal du spectre de diffraction des rayons X standard, mesurée en fonction de la vitesse de rotation de la roue pour les rubans étudiés.

## 2) Identification des phases cristallines

Les pics de Bragg détectés sur les échantillons non « amorphes aux rayons X » sont identifiés à partir des positions données dans la littérature pour les différentes phases du système Pd-Si (Cf. Annexe A4). Les figures IV-6 et IV-7 donnent des exemples d'indexation des pics sur des spectres mesurés.

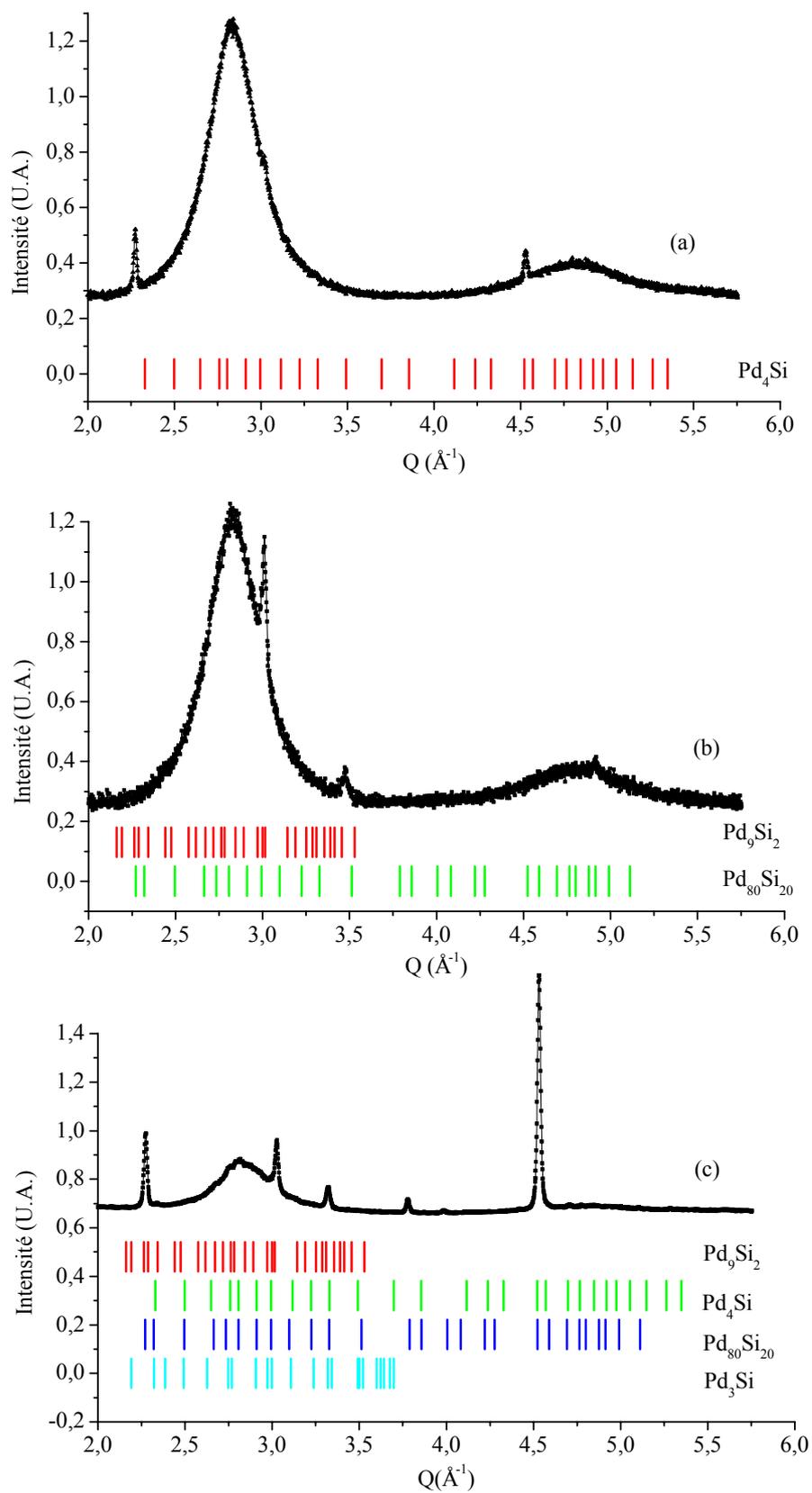


Figure IV-6 : Indexation des spectres de diffraction des rayons X standard pour les faces roue de rubans de : 82NT5MP4 (a), 82HT30MP3 (b) et 82NT5MP2b (c).

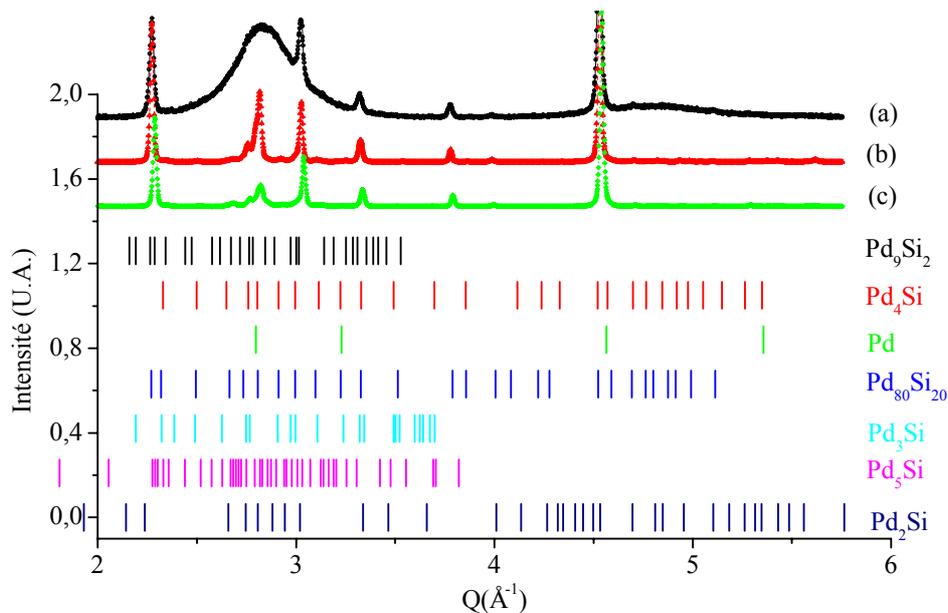


Figure IV-7 : Indexation des spectres de diffraction des rayons X standard pour des rubans de : 82HT10MP\_2 côté roue (a), 82HT5MP2 côté libre (b) et 82HT5MP2 côté roue (c).

L'indexation des spectres de diffraction des rayons X des rubans de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  bruts de trempe montre la présence de germes cristallins sur seulement la face roue de certains rubans (ex. 82NT5MP4, 82HT30MP3, 82NT5MP2b, 82HT10MP2\_2) et sur les deux faces pour d'autres (ex. 82HT5MP2). Les pics détectés correspondent aux phases cristallines suivantes : Pd,  $\text{Pd}_4\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$ ,  $\text{Pd}_3\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_5\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Si}$ , dont les fiches de référence sont listées en annexe A4. La phase intitulée «  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  » est en fait un produit de dévitrification. Elle est néanmoins listée comme phase cristalline dans les bases de données utilisées. Toutes ces phases, à l'exception de Pd,  $\text{Pd}_2\text{Si}$  et  $\text{Pd}_3\text{Si}$ , ont une composition proche de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ .

En conclusion des résultats de diffraction des rayons X standard sur l'ensemble des rubans étudiés, il semble que l'apparition de germes cristallins est plus favorable sur la face roue des rubans. En effet, 7 rubans présentent des pics uniquement dans le spectre de diffraction correspondant à la face roue, 2 rubans présentent des pics sur les spectres correspondant aux deux faces.

#### IV.1.b. Diffraction des neutrons

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre GLAD à température ambiante sur des échantillons différents de type Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> placés dans un container en vanadium.

La correction suivante a été effectuée sur les données expérimentales résultantes: normalisation des données par rapport à l'intensité du faisceau incident, correction du bruit de fonds par la soustraction des données d'un container vide en vanadium testé dans les mêmes conditions, calibration des données avec les résultats obtenus pour un cylindre en vanadium testé dans les mêmes conditions et réunion des données des différents détecteurs pour obtenir le facteur de structure.

Les résultats des échantillons analysés figurent en annexe A5. Le tableau IV-2 donne les positions de tous les pics détectés sur les spectres de diffraction des neutrons des échantillons analysés. Les positions, avec leur intensité relative mentionnée entre crochets, correspondant à celles du vanadium données par la littérature sont les suivantes : 2,93Å<sup>-1</sup> [100], 4,15Å<sup>-1</sup> [12], 5,08Å<sup>-1</sup> [19], 5,87Å<sup>-1</sup> [5], 6,56Å<sup>-1</sup> [8], 7,19Å<sup>-1</sup> [3] et 7,77Å<sup>-1</sup> [11]. Les positions des pics détectés dans le spectre du container en vanadium vide sont 2,96Å<sup>-1</sup> et 5,08Å<sup>-1</sup>. Les pics dont les positions sont représentées en italique dans le tableau IV-2 sont restées non-identifiées. Plusieurs hypothèses sont possibles pour leur origine : des zones non amorphes dans l'échantillon, des pics de diffraction provenant du container, une mauvaise superposition des valeurs lors de la fusion des données provenant des différents détecteurs. Il faut aussi noter que le container en vanadium peut présenter une orientation préférentielle qui résulte en une modification des intensités des pics de diffraction.

Les phases cristallines détectées dans les spectres de diffraction aux rayons X standard (Cf. annexe A4) sont comparés aux pics détectés. Les spectres de diffraction des rayons X et les spectres de diffraction des neutrons sont comparés pour chaque ruban étudié. Un exemple est représenté figure IV-8.

Tableau IV-2 : Positions, en Å<sup>-1</sup>, de tous les pics détectés sur les spectres de diffraction de neutrons.

82HT 05MP 2	82NT 05MP 2a	82NT 10MP 2	82NT 40SP 2	82HT 20MP 2	82HT 20HP 2	82HT 40MP 2	82HT 40SP 2	82NT 20MP 2b	82HT 30MP 2	82NT 40MP 2b	82NT 30MP 2	82HT 10MP 2
2,32	2,32	2,32										
2,48	2,48											
		2,58										
2,66	2,66											
2,78	2,78	2,78										
			2,82	2,82	2,82	2,82	2,82	2,82	2,82	2,82		
		2,86	2,86	2,86	2,86	2,86	2,86	2,86	2,86	2,86		
2,90	2,90											
		2,94										
2,98	2,98											
3,08												
	3,10											
			3,16									
	3,18											
3,20												
3,30	3,30											
				3,34		3,34	3,34	3,34	3,34	3,34		
	3,46											
3,48												
3,58												
3,66												
3,76												
	3,78											
3,82												
	4,22											
	4,32											
			4,50									
	4,56	4,56										
4,60												
4,68	4,68											
		4,78										
4,80	4,80											
4,90	4,90											
	4,98											
			5,24									
		5,30	5,30									
				5,32	5,32							
5,34												
	5,36											
				5,44	5,44							
			5,50									
		5,56										
5,58	5,58											
				5,60	5,60	5,60	5,60					
5,70		5,70										
5,78												
				5,98	5,98							
		6,06										
		6,16										
			6,30									

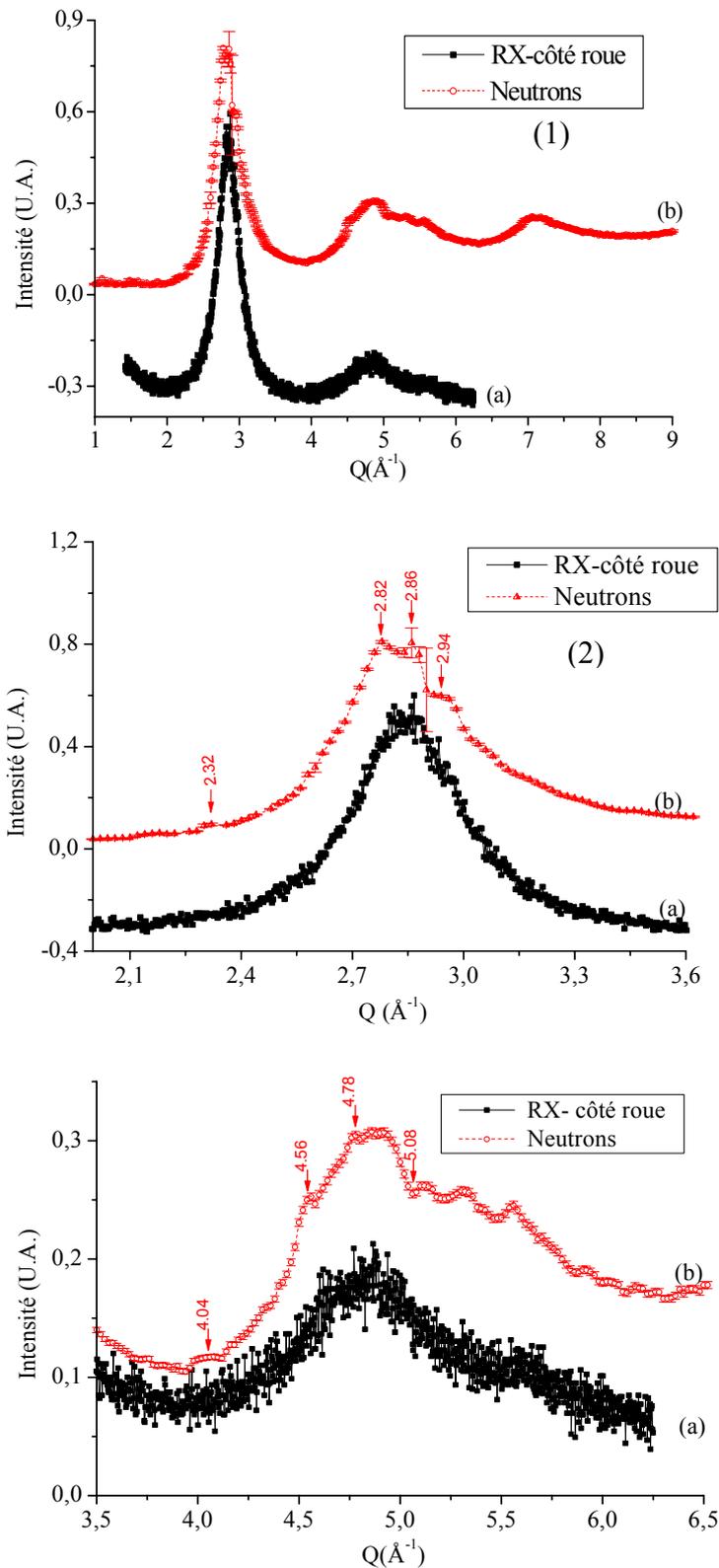


Figure IV-8 : Comparaison entre les résultats obtenus par rayons X standard (courbe supérieure rouge (a)) et par neutrons (courbe inférieure noire, (b)) pour le ruban 82NT10MP2, pour trois échelles différentes. [1] Entre 1 et 9 $\text{\AA}^{-1}$ , [2] Entre 2 et 3,6 $\text{\AA}^{-1}$ , [3] Entre 3,5 et 6,5 $\text{\AA}^{-1}$ .

Les spectres de diffraction des neutrons de chaque ruban étudié sont ainsi comparés aux spectres de diffraction des rayons X standard pour les deux faces. Les conclusions sont les suivantes :

- Les pics observés sont identifiés comme provenant d'une des phases cristallines du système Pd-Si : PdSi, Pd<sub>2</sub>Si, Pd<sub>3</sub>Si, Pd<sub>4</sub>Si, Pd<sub>5</sub>Si, Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> et Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>.
- Une grande partie de ces pics sont clairement présents dans les spectres provenant des deux techniques. On peut conclure que les germes cristallins à l'origine de ces pics sont localisés dans la couche superficielle de ruban accessible aux rayons X.
- D'autres pics sont détectés dans les spectres neutroniques mais sont seulement très faiblement identifiables dans les spectres de rayons X car dans les limites de l'erreur expérimentale. On peut conclure que les germes cristallins correspondant se trouvent soit à la limite de détection des rayons X dans la partie plus intérieure de la couche superficielle ou que la partie de ruban utilisée pour l'analyse en rayons X était de particulièrement meilleure qualité amorphe que l'ensemble du ruban.
- Certains pics ne sont détectables que dans les résultats neutroniques, faisant conclure que les germes cristallins à leur origine sont localisés dans la partie de l'échantillon invisible aux rayons X, c'est à dire dans le centre du ruban et non sur l'une des deux couches superficielles.

Sur l'ensemble des rubans analysés par diffraction des neutrons, seuls deux peuvent être qualifiés d'« amorphes aux neutrons », 5 ont une matrice largement « amorphe aux neutrons » avec germes cristallins en surface. Les résultats sont résumés au tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Résumé des conclusions sur l'état amorphe des rubans étudiés par diffraction des rayons X standard et des neutrons.

Ruban	Amorphe aux X ?	Amorphe aux neutrons?
82HT05MP2	Non	Non
82NT05MP2a	Non	Non
82NT10MP2	Oui	Non
82NT40SP2	Oui	Non
82HT20MP2	Oui	Non
82HT20HP2	Non	Non
82HT40MP2	Oui	Matrice
82HT40SP2	Oui	Matrice
82NT20MP2b	Oui	Matrice
82HT30MP2	Oui	Matrice
82NT40MP2b	Oui	Matrice
82NT30MP2	Oui	Oui
82HT10MP2	Oui	Oui

Une étude comparative plus poussée des spectres de diffraction a donc été effectuée sur les rubans listés au tableau IV-3. Pour chaque spectre, l'intensité mesurée,  $I$ , du premier maximum principal de diffraction des neutrons est numérisée par une fonction Gaussienne comme indiqué dans l'équation suivante :

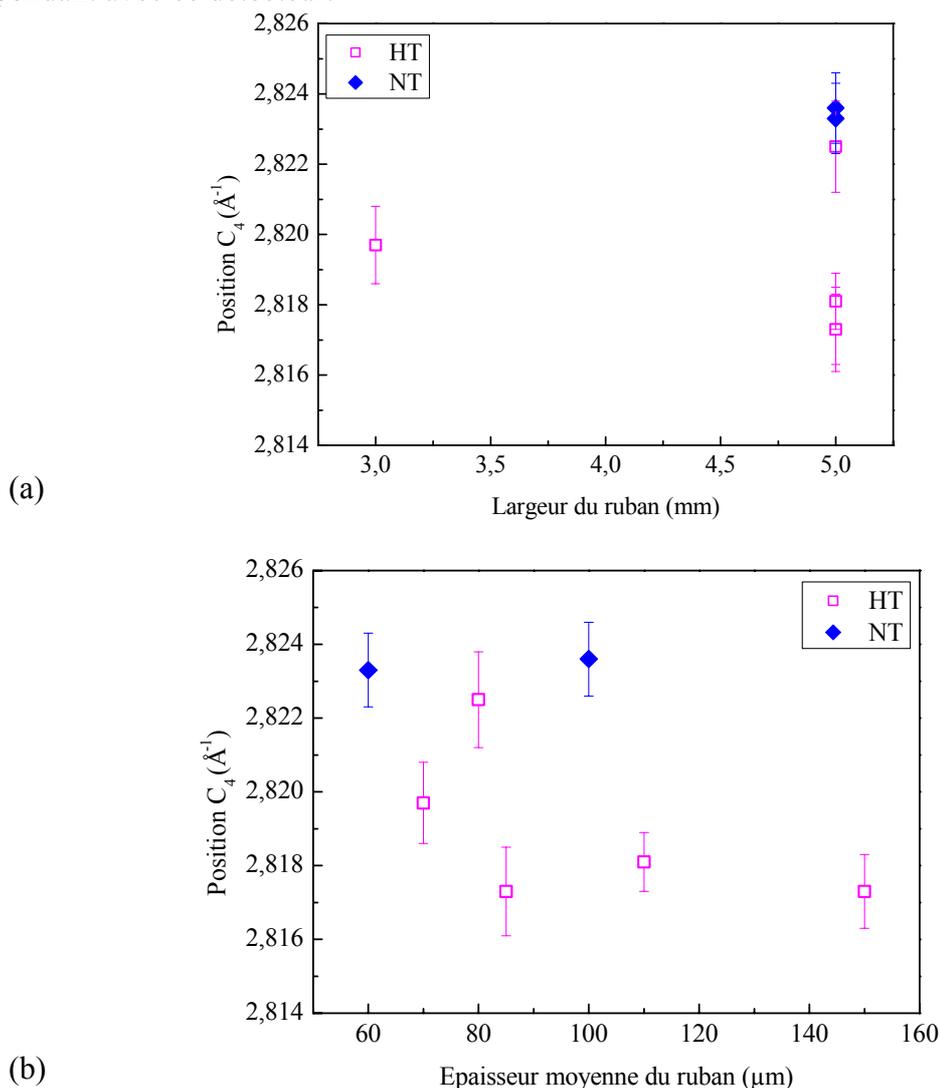
$$I = C_1 + C_2 e^{-C_3(Q-C_4)^2} \quad (IV-1)$$

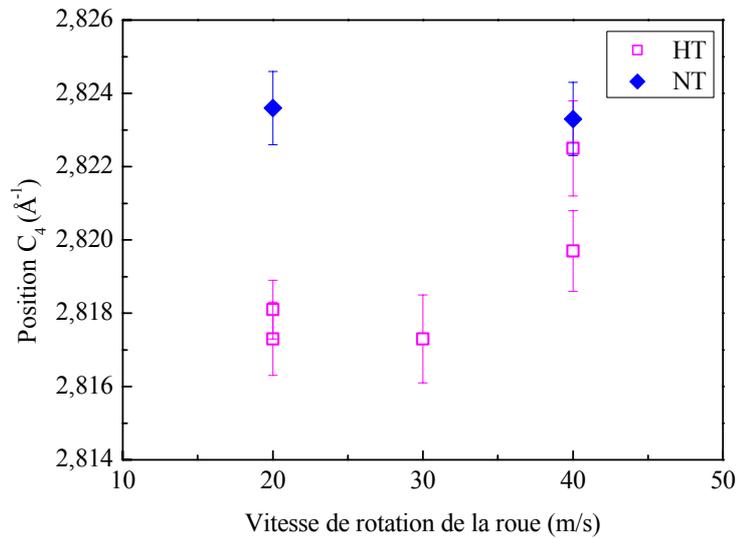
où -  $C_1$  est la valeur du bruit de fonds pour l'intervalle de  $Q$  correspondant au maximum,  
 -  $C_2$  et  $C_4$  sont respectivement l'amplitude et la position du maximum,  
 -  $C_3$  est un coefficient inversement proportionnel à la largeur à mi-hauteur,

La largeur à mi-hauteur du premier maximum s'écrit alors :  $FWHM = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{C_3}}$  (IV-2)

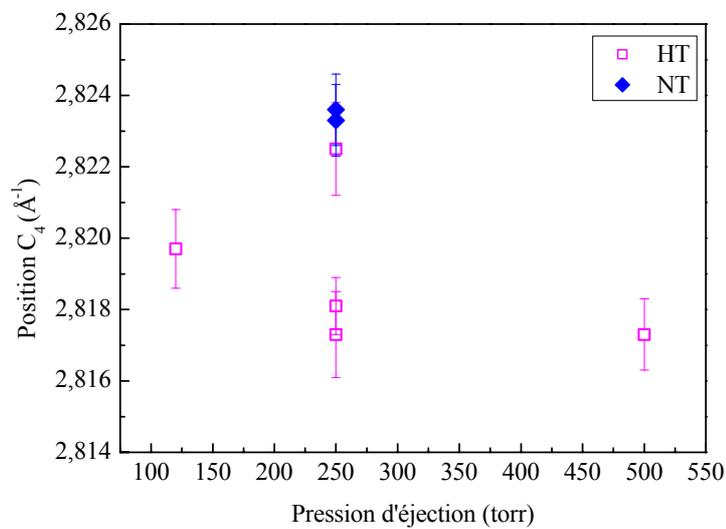
La largeur à mi-hauteur,  $FWHM$ , du premier maximum principal des spectres de diffraction des neutrons est représentée en fonction des différents paramètres de fabrication des rubans. Aucune variation significative n'est constatée.

La même étude est effectuée pour la position du premier maximum,  $C_4$ . Les résultats sont présentés figure IV-9, (a) à (d) pour les valeurs mesurées avec le détecteur 12 du diffractomètre GLAD. La résolution est en effet la meilleure pour le domaine de  $Q$  correspondant avec ce détecteur.





(c)



(d)

Figure IV-9 : Position,  $C_4$ , du premier maximum principal des spectres de diffraction des neutrons (GLAD, détecteur 12) en fonction des différents paramètres de fabrication des rubans : (a) Largeur du ruban, (b) Epaisseur moyenne du ruban, (c) vitesse de rotation de la roue, (d) Pression d'éjection.

Une nette différence est observée entre les rubans NT et les rubans HT :

- Les rubans NT, sans traitement thermique de l'alliage liquide avant la trempe rapide, présentent des valeurs plus élevées de la position du premier maximum principal, ainsi qu'aucune variation notable en fonction des paramètres de fabrication du ruban.
- Une variation significative de la position du premier maximum est observée pour les rubans HT en fonction des paramètres de fabrication.

### IV.1.c. Conclusions sur la structure atomique des rubans étudiés

Comme mentionné précédemment, la profondeur de pénétration des rayons X (de l'ordre de quelques microns) et celle des neutrons (quelques centimètres) sont en général très différentes.

Pour les compositions étudiées, avec la cible de cobalt (longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha 1}=1,78897\text{\AA}$  et énergie 6930,2eV), les rayons X peuvent analyser une couche superficielle d'une épaisseur maximum de quelques microns, avec diminution croissante de l'intensité mesurée entre la surface et la limite intérieure de cette couche. Par contre, l'épaisseur maximum d'analyse par diffraction des neutrons est de quelques centimètres, ce qui est largement supérieur à l'épaisseur des rubans étudiés.

L'épaisseur des échantillons analysés varie entre quelques dizaines et quelques centaines de microns. Ainsi, la totalité de l'épaisseur des rubans est visible aux neutrons alors que seule une couche superficielle d'au maximum 8 microns peut être analysée par rayons X sur la face étudiée. L'utilisation comparée des rayons X standard et des neutrons peut par conséquent permettre de localiser l'origine des structures observées.

Deux exemples sont donnés figures IV-10 et IV-11.

Dans l'exemple présenté figure IV-10, le ruban 82NT5MP2a étudié pourrait être qualifié d'« amorphe aux rayons X standard » si seule la face libre est analysée, puisque le spectre de diffraction des rayons X correspondant ne présente aucun pic décelable. Le spectre correspondant à la face roue présente quelques pics. Par contre le spectre de diffraction des neutrons est celui d'un ruban ayant de nombreux germes cristallins.

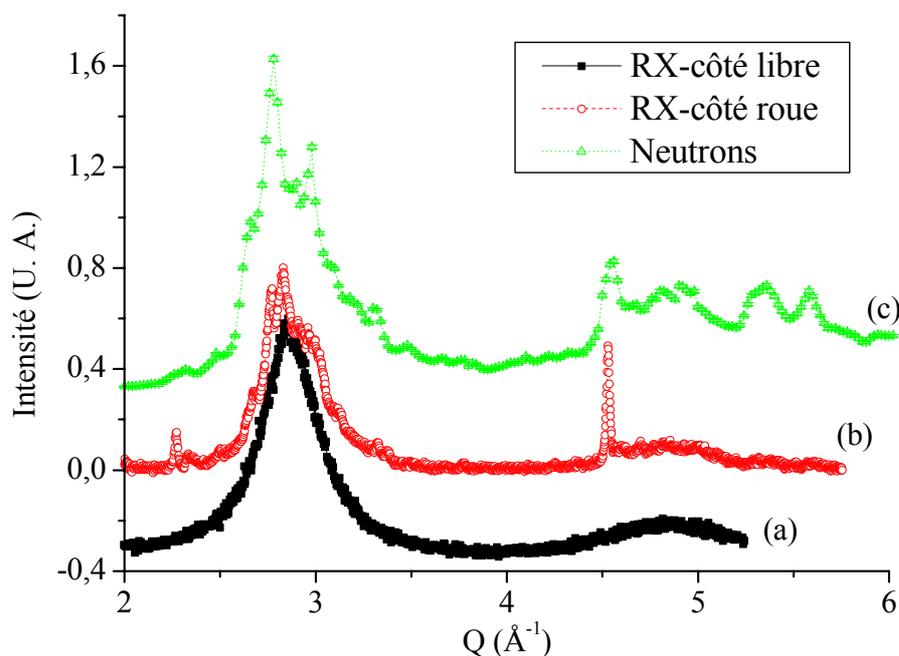


Figure IV-10 : Comparaison des spectres de diffraction obtenus pour le ruban 82NT5MP2a par différentes techniques : (a) Rayons X standard, côté libre, (b) Rayons X standard, côté roue, (c) neutrons, diffractomètre GLAD.

Cet exemple souligne une autre différence entre les neutrons et les rayons X : la représentativité de l'échantillonnage choisi. Dans les mesures de diffraction des rayons X réalisées, le volume de la zone analysée est de l'ordre de quelques  $10^{-3}\text{mm}^3$ , correspondant à une masse d'échantillon de l'ordre de quelques mg, alors qu'il est de l'ordre de quelques  $\text{cm}^3$  lors des expériences de diffraction des neutrons avec le diffractomètre GLAD, correspondant à une masse d'une dizaine de grammes.

Dans l'exemple présenté figure IV-11, les deux faces du ruban donnent des résultats similaires aux rayons X de présence de germes cristallins. Le spectre de diffraction neutronique indique également la présence de germes cristallins, avec cependant une proportion amorphe très importante du ruban. La comparaison des spectres fait conclure que les deux couches superficielles extérieures du ruban sont cristallisées mais que le centre du ruban n'est que partiellement amorphe.

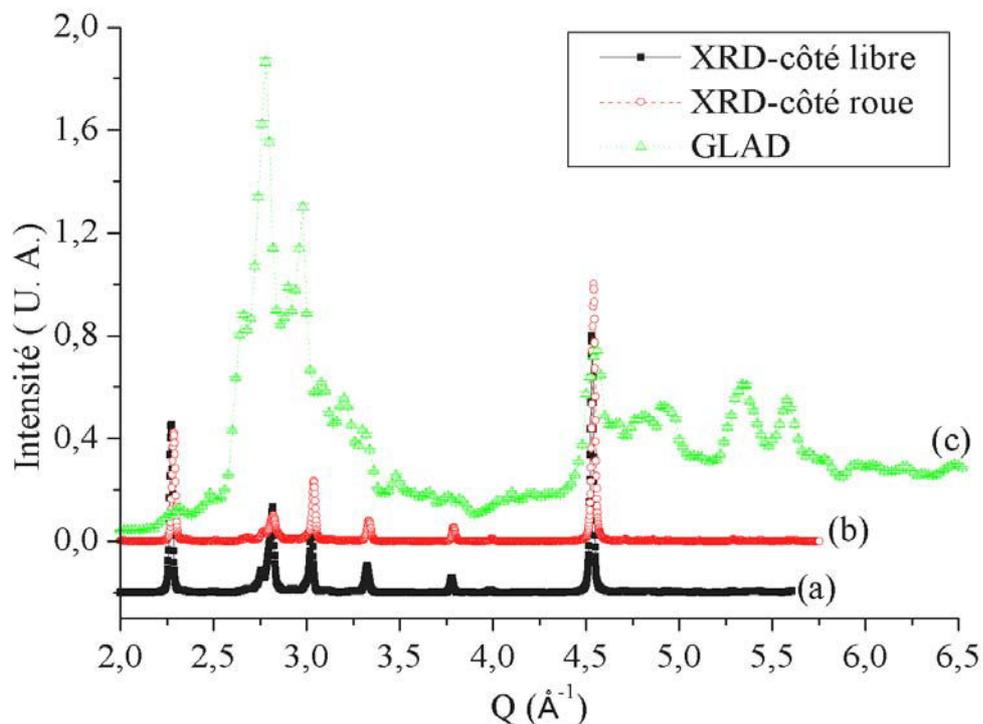


Figure IV-11 : Comparaison des spectres de diffraction obtenus pour le ruban 82HT5MP2 par différentes techniques : (a) rayons X standard, côté libre, (b) rayons X standard, côté roue, (c) neutrons, diffractomètre GLAD.

Les résultats de diffraction des rayons X montre que la face roue contient plus souvent des germes cristallins que la face libre. La différence entre les deux faces de rubans produit par trempe ultra rapide sur roue a déjà fait l'objet de publications (171-173).

La détection de germes cristallins détectés majoritairement sur la face roue des rubans peut être reliée aux observations de défauts de trempe de type pore révélées par les analyses Weibull rapportées dans la littérature (29). Ces défauts de trempe ont été expliqués par des poches d'air ou de gaz coincées entre la surface de la roue et le liquide au moment de la trempe, induisant ainsi une vitesse de trempe localement plus faible permettant l'apparition de germes cristallins.

## IV.2. Microstructure des rubans bruts de trempe

### IV.2.a. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ont été réalisées avec le diffractomètre V4 au centre de recherche en diffusion des neutrons (BENSNC, Berlin Neutron Scattering Center) de l'Institut Hahn-Meitner (HMI, Hahn-Meitner Institut) à Berlin, Allemagne, à température ambiante, sur les rubans suivants : 82NT20MP4, 82HT20MP3, 82HT20HP3b, 82NT20MP2a et 82NT40MP2a.

Dans le processus de correction, la surface des rubans est considérée comme similaire d'un ruban à l'autre et aucun effet de surface n'a été introduit. Les échantillons sont constitués de 20 morceaux de rubans de taille identique, empilés dans la même orientation, avec la même face dans la même direction, c'est à dire, face libre contre face roue du morceau suivant dans la pile. Les résultats des différentes analyses sont comparables.

L'échantillon est maintenu dans un porte-échantillon en cadmium avec une ouverture circulaire de 10mm de diamètre, fourni par BENSNC. La longueur d'onde du faisceau incident est de 0,605nm et la distance entre l'échantillon et le détecteur est de 1 et 4 mètres. Le domaine effectif de mesure varie pour le spectromètre V4 entre 0,12 et 0,75nm<sup>-1</sup> pour une distance détecteur-échantillon de 4m, et entre 0,6 et 3,7nm<sup>-1</sup> pour une distance de 1m. Les deux distances ont été utilisées pour tous les échantillons, multipliant ainsi par deux le nombre de mesures réalisées. Les deux spectres sont ensuite combinés. Un exemple est présenté figure IV-12.

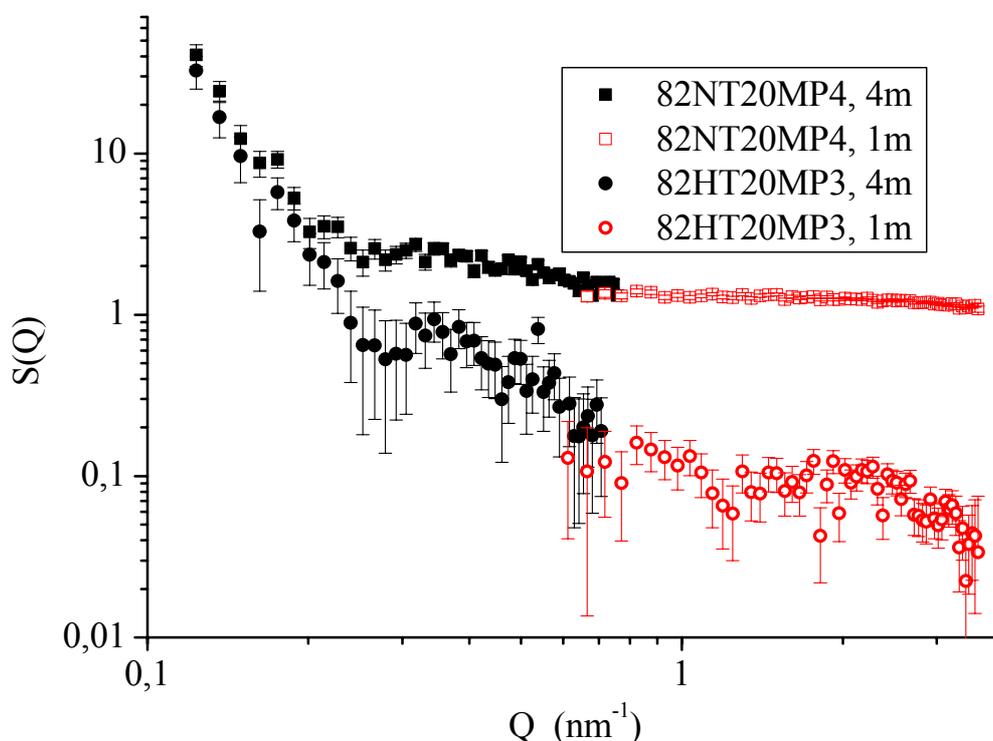


Figure IV-12 : Intensité de diffusion des neutrons aux petits angles pour les échantillons 82NT20MP4 (carrés) et 82HT20MP3 (ronds). Symboles vides pour une distance détecteur-échantillon de 1mètre, symboles pleins pour 4 mètres.

La figure IV-12 présente la fusion des données obtenues avec deux distances détecteur-échantillon différentes (1 et 4 mètres), mais avec un recouvrement partiel sur un faible intervalle de  $Q$ , pour deux échantillons, 82NT20MP4 et 82HT20MP3. Les conditions de fabrication sont identiques pour ces deux échantillons, sauf la suivante : 82HT20MP3 a subi un traitement du liquide avant trempe, pas 82NT20MP4. Les résultats sont très différents et conduisent aux commentaires suivants :

- Les valeurs d'intensité mesurée sont beaucoup plus élevées pour 82NT20MP4 que pour 82HT20MP3, ce qui signifie un plus fort contraste entre la matrice et les entités diffusantes.
- Les tailles et proportions des entités diffusantes sont différentes dans les deux échantillons.

Le spectre correspondant à l'échantillon 82NT20MP4 présente un changement de pente à  $0,29\text{nm}^{-1}$ , celui de 82HT20MP3 en présente deux, à  $0,29$  et  $1,3\text{nm}^{-1}$ .

- Les spectres correspondant aux deux échantillons coïncident jusqu'à une valeur de  $Q$  d'environ  $0,2\text{nm}^{-1}$ .
- L'échantillon sans traitement thermique, 82NT20MP4, contient plus d'entités diffusantes, et de plus larges tailles.

La figure IV-13 présente les résultats obtenus pour deux échantillons n'ayant comme différence théorique que la largeur de l'orifice d'expulsion de l'alliage liquide : 82NT20MP4 de dimensions d'orifice  $0,81\text{mm} \times 1\text{mm}$  et 82NT20MP2a  $0,81\text{mm} \times 5\text{mm}$ .

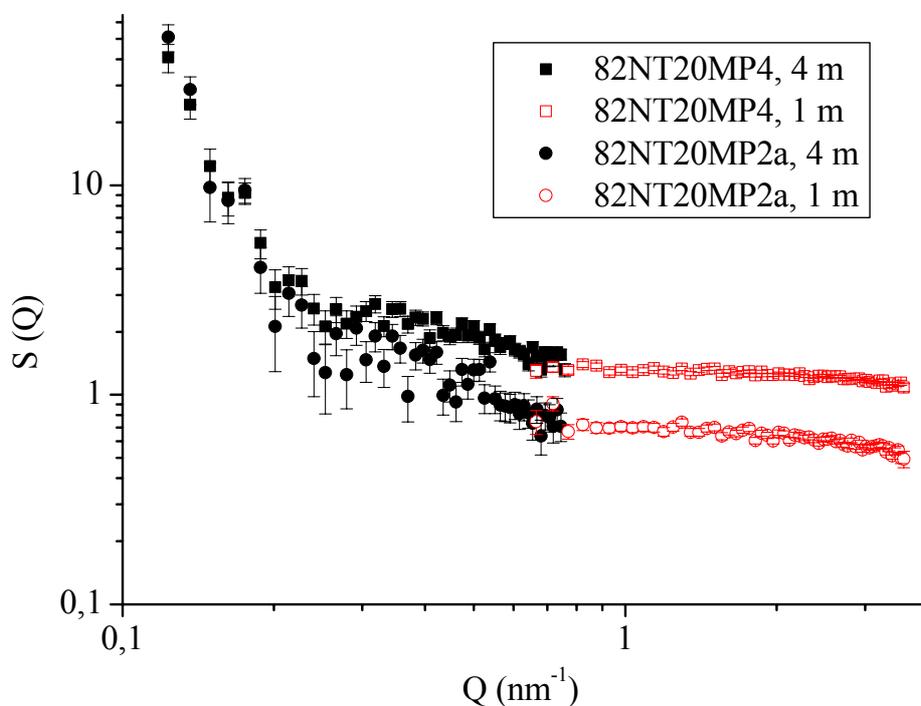


Figure IV-13 : Résultats de diffusion des neutrons aux petits angles pour les échantillons 82NT20MP4 (carrés) et 82NT20MP2a (ronds). Symboles vides pour une distance détecteur-échantillon de 1mètre, symboles pleins pour 4 mètres.

Les résultats sont différents et conduisent aux commentaires suivants :

- Les spectres correspondant aux deux échantillons coïncident jusqu'à une valeur de  $Q$  d'environ  $0,29\text{nm}^{-1}$ .
- Les valeurs d'intensité mesurée sont plus élevées pour 82NT20MP4 que pour 82NT20MP2a, ce qui signifie un plus fort contraste entre la matrice et les entités diffusantes.
- L'échantillon produit avec un large orifice d'expulsion du liquide, 82NT20MP4, contient un nombre d'entités diffusantes plus élevé.

La figure IV-14 présente les résultats obtenus pour deux échantillons n'ayant comme différence théorique que la vitesse de rotation de la roue sur laquelle est projeté l'alliage liquide : 82NT20MP2a à 20 mètres par minute et 82NT40MP2a à 40 mètres par minute.

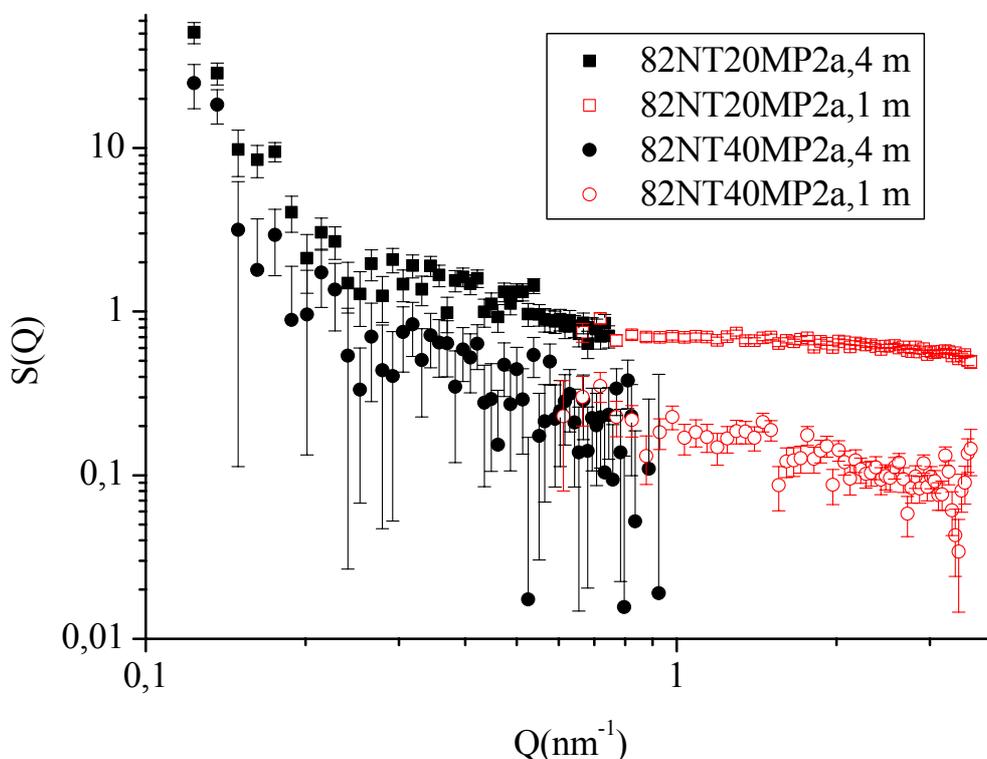


Figure IV-14 : Résultats de diffusion des neutrons aux petits angles pour les échantillons 82NT20MP2a (carrés) et 82NT40MP2a (ronds). Symboles vides pour une distance détecteur-échantillon de 1mètre, symboles pleins pour 4 mètres.

Les résultats sont différents et conduisent aux commentaires suivants :

- Les spectres correspondant aux deux échantillons coïncident jusqu'à une valeur de  $Q$  d'environ  $0,25\text{nm}^{-1}$ .

- Les valeurs d'intensité mesurée pour les larges valeur de Q sont plus élevées pour 82NT20MP2a que pour 82NT40MP2a, ce qui signifie un plus fort contraste entre la matrice et les entités diffusantes.
- L'échantillon produit avec une vitesse de rotation de la roue moins élevée, 82NT20MP2a, contient un nombre d'entités diffusantes plus élevé.

La figure IV-15 présente les résultats obtenus pour deux échantillons n'ayant comme différence théorique que la pression du gaz d'éjection de l'alliage liquide : 82HT20MP3 à 250 bar et 82HT20HP3b à 500 bar.

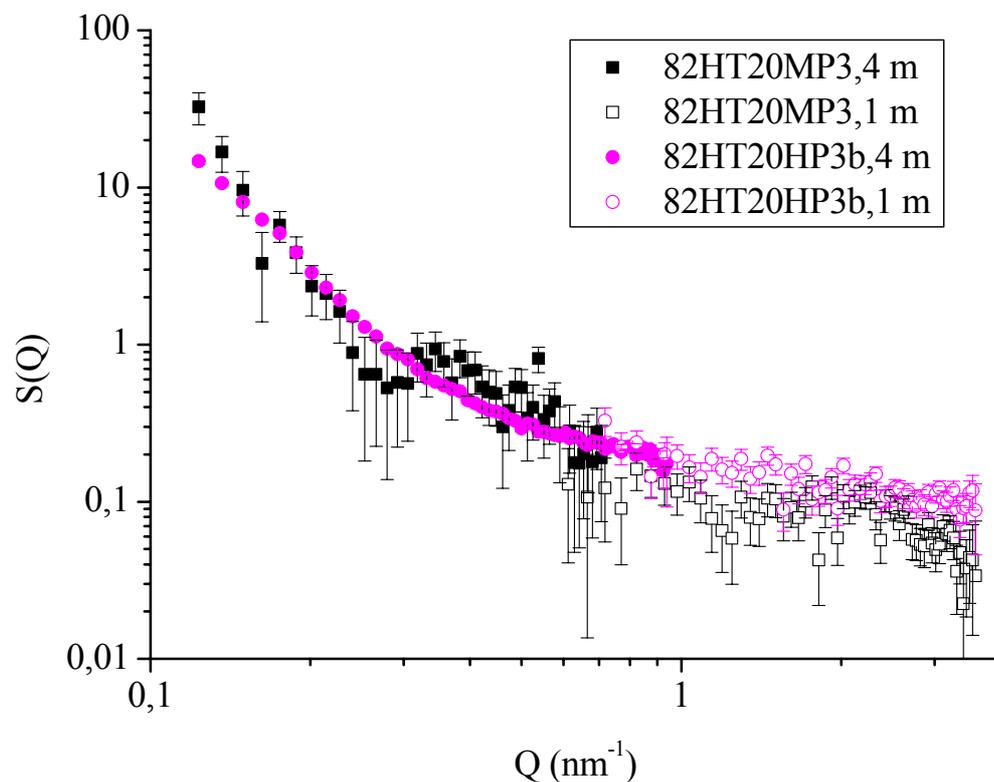


Figure IV-15 : Résultats de diffusion des neutrons aux petits angles pour les échantillons 82HT20MP3 (carrés) et 82HT20HP3b (ronds). Symboles vides pour une distance détecteur-échantillon de 1mètre, symboles pleins pour 4 mètres.

La forme des courbes représentant les résultats sont différents et conduisent aux commentaires suivants :

- Le spectre correspondant à l'échantillon 82HT20HP3b est sans accidents et continu, contrairement à celui de l'échantillon 82HT20MP3.
- Le spectre correspondant à l'échantillon 82HT20MP3 présente deux changements de pente, pour les valeurs de Q suivantes :  $0,31$  et  $1,32\text{nm}^{-1}$ . On peut en conclure qu'il existe dans ce ruban différents types d'entités diffusantes, et de différentes tailles.
- L'échantillon produit avec une pression du gaz d'éjection moins élevée, 82HT20MP3, contient un nombre d'entités diffusantes plus élevé pour les faibles valeurs de Q et de différentes tailles.

Pour tous les résultats présentés aux figures IV-12 à IV-15, le signal mesuré est élevé. On peut en conclure que tous les rubans analysés contiennent un nombre non négligeable d'entités diffusantes avec une assez large distribution en tailles. Il faut rappeler qu'un échantillon homogène à l'échelle de l'analyse aux petits angles, c'est à dire sur une échelle de distances entre 0,5 et 400nm, ou qui ne contient pas d'interface d' « objets larges », donne un signal de diffusion des neutrons aux petits angles de faible intensité (174).

Les résultats de diffusion des neutrons aux petits angles peuvent être analysés de façon plus détaillée par les propriétés générales de la fonction diffusion avec les méthodes suivantes :

- extrapolation des spectres pour  $Q=0$ ,
- approximation de Guinier,
- approximation de Porod,
- intégration de l'intensité et calcul de la longueur caractéristique  $L_p$ .

Dans cette étude, la distribution des densités diffusantes a été analysée avec le programme GIFT, détaillé ci-après : Generalized Indirect Fourier Transformation (GIFT) (175,176), Copyright 1999, 2000 par A. BERGMANN, J. BRUNNER-POPELA, G. FRITZ, O. GLATTER, B. WEYERICH, Institut für Chemie, Graz, Autriche.

Ce programme est basé sur la détermination simultanée du facteur de forme et du facteur de structure. Le premier peut être calculé sans aucune hypothèse, en dehors de tout modèle, alors que le second nécessite un modèle adéquat pour son estimation. La détermination des caractéristiques de diffusion des neutrons aux petits angles en dehors de tout modèle est un point essentiel du programme GIFT. Ainsi, une série de simulations est effectuée pour vérifier la possibilité de représenter différents facteurs de structure, tels que le facteur de structure effectif d'un ensemble de sphères dures ou celui d'un ensemble de particules de forme cylindrique, par un facteur de structure moyenné, moins exact mais plus simple. Dans tous les cas observés, il a été possible de déterminer correctement le facteur de forme en utilisant un jeu de paramètres indépendants pour le facteur de structure. Les paramètres résultants pour le facteur de structure moyenné doivent être considérés comme les paramètres d'un modèle apparent et ont par conséquent une signification physique limitée. Ainsi, GIFT représente une technique d'estimation des caractéristiques de diffusion des neutrons aux petits angles indépendante d'un modèle et avec un minimum d'informations préliminaires arbitraires.

Le processus principal utilisé dans le programme GIFT est la technique de transformation de Fourier généralisée. Les données expérimentales ont été enregistrées sur le diffractomètre SANS du Hahn-Meitner Institut à Berlin, Allemagne. La pente des spectres obtenus pour des distances détecteur-échantillon de 1 mètre (en symboles vides sur les figures IV-12 à IV-15) étant très faible, le programme GIFT a été utilisé seulement avec les résultats obtenus pour une distance détecteur-échantillon de 4 mètres. Les mêmes paramètres sont utilisés pour tous les autres résultats de diffusion des neutrons aux petits angles présentés dans cette étude et réalisés sur les diffractomètres SANS de Berlin, Allemagne, et SANSII de SINQ, Suisse. L'hypothèse d'un système polydispersé a été utilisée pour l'estimation de la distribution volumique des entités diffusantes. Les calculs ont été effectués en utilisant 19 multiplicateurs de Lagrange, à partir de la valeur 0,0 avec un pas de 0,5. 161 points de l'espace réel ont été inclus et la valeur maximum de  $r$  a été fixée à 100nm. Le nombre total de fonctions spline était de 12, desquelles 8 se trouvaient dans le

domaine de valeurs de  $r$  de 0,0 à 3,0nm. Une autre condition pour les calculs était qu'aucune valeur négative ne fasse partie du domaine de  $r$ .

Les distributions volumiques sont obtenues à partir de cette évaluation. Les figures IV-16 à IV-19 présentent les distributions volumiques en fonction des tailles des entités diffusantes pour les figures IV-12 à IV-15. Les figures IV-16 présentent les distributions volumiques pour les entités diffusantes de petites (a) et de grandes tailles (b) pour deux échantillons, 82NT20MP4 et 82HT20MP3. Les conditions de fabrication sont identiques pour ces deux échantillons, sauf la suivante : 82HT20MP3 a subi un traitement du liquide avant trempe, pas 82NT20MP4.

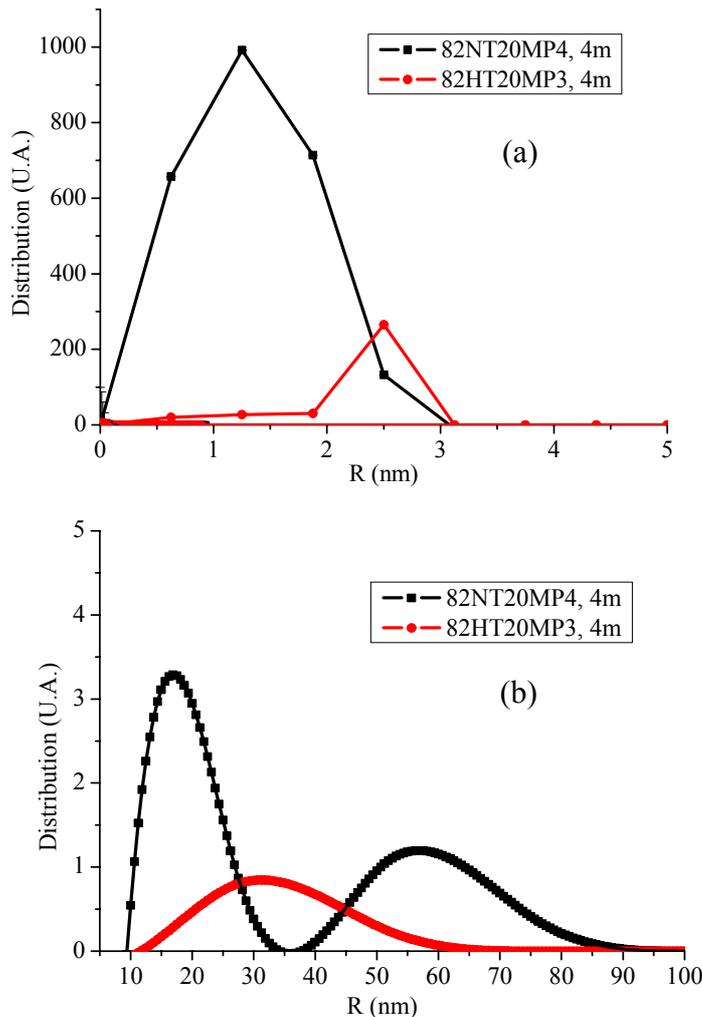


Figure IV-16 : Distribution des entités diffusantes estimées pour les échantillons 82NT20MP4 (carrés) et 82HT20MP3 (ronds).

Les résultats très différents pour les deux échantillons conduisent aux commentaires suivants :

- Il y a trois grandes familles d'entités diffusantes pour l'échantillon sans traitement du liquide avant trempe et seulement deux petites familles, de tailles plus moyennes, pour celui ayant subi un traitement thermique.
- L'échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique contient des entités de tailles plus extrêmes, plus de petites et plus de grandes.

- L'échantillon ayant subi un traitement thermique du liquide avant trempe est plus homogène, avec moins d'entités diffusantes.

Les figures IV-17 présentent les distributions volumiques pour les entités diffusantes de petites (a) et de grandes tailles (b) pour deux échantillons n'ayant comme différence théorique que la largeur de l'orifice d'expulsion de l'alliage liquide : 82NT20MP4 de dimensions d'orifice 0,81mmx11mm et 82NT20MP2a 0,81mmx5mm.

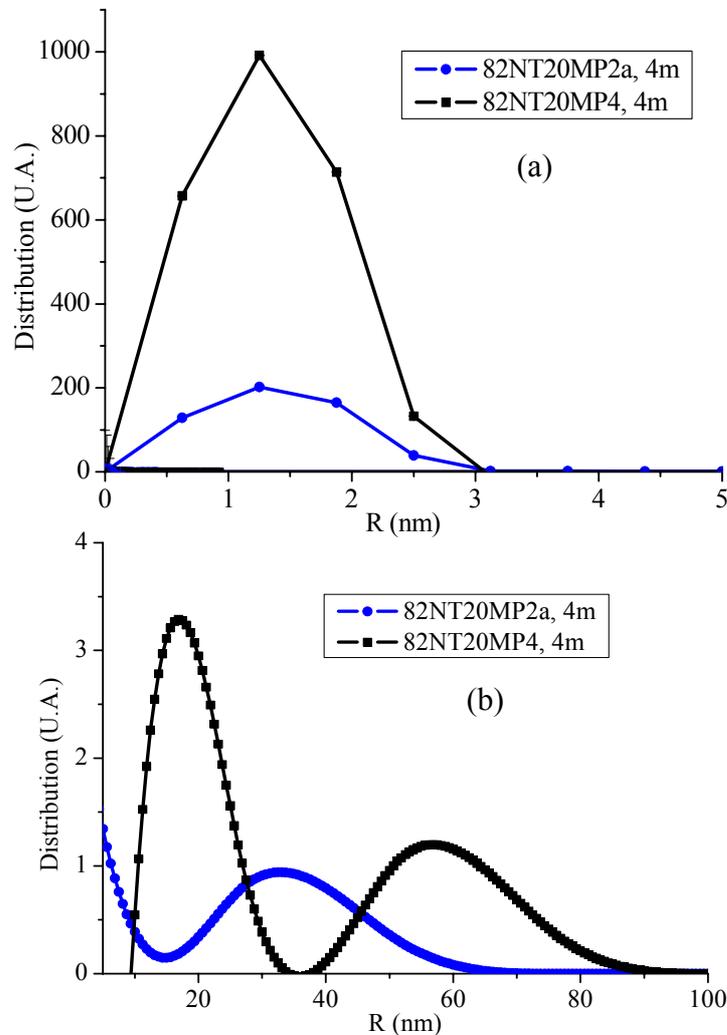


Figure IV-17 : Distribution des entités diffusantes estimées pour les échantillons 82NT20MP4 (carrés) et 82NT20MP2a (ronds).

Les résultats très différents pour les deux échantillons conduisent aux commentaires suivants :

- Il y a une famille d'entités diffusantes commune pour les deux échantillons, dans le même domaine, pour les entités de petites tailles. Cette famille est beaucoup plus grande dans le cas de l'échantillon produit avec un orifice plus large.
- Pour les entités de grandes tailles, il y a 2 grandes familles pour l'échantillon produit avec un orifice large et seulement une petite famille, de tailles moyennes pour l'échantillon produit avec un orifice plus étroit.

- L'échantillon produit avec un orifice plus étroit est plus homogène, avec beaucoup moins d'entités diffusantes.

Les figures IV-18 présentent les distributions volumiques pour les entités diffusantes de petites (a) et de grandes tailles (b) pour deux échantillons n'ayant comme différence théorique que la vitesse de rotation de la roue sur laquelle est projeté l'alliage liquide : 82NT20MP2a à 20 mètres par seconde et 82NT40MP2a à 40 mètres par seconde.

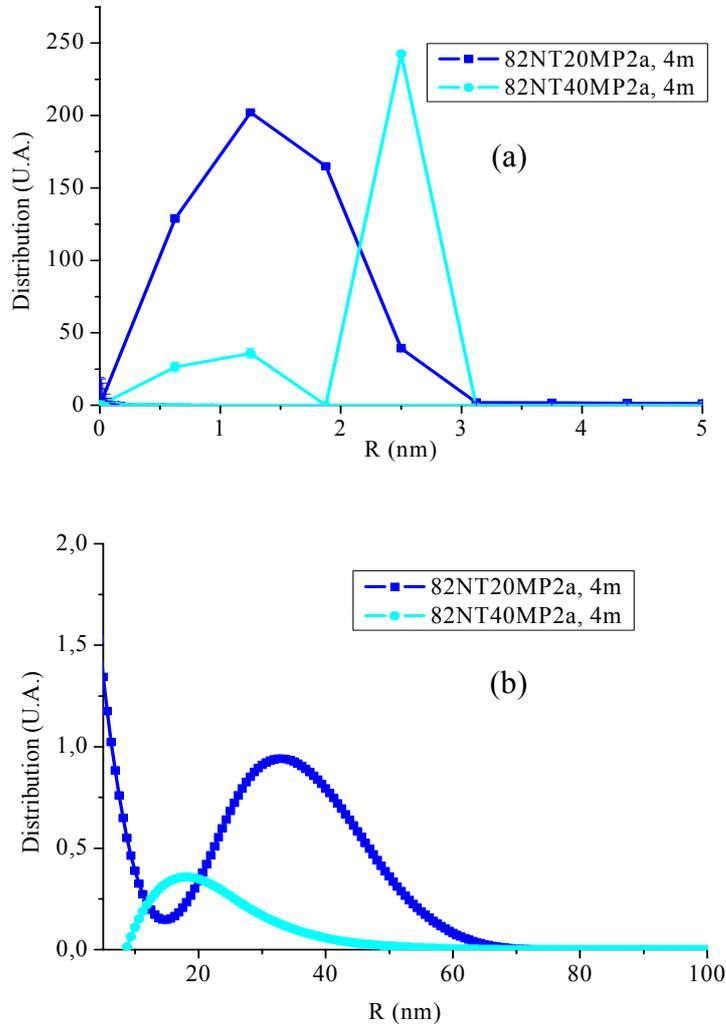


Figure IV-18 : Distribution des entités diffusantes estimées pour les échantillons 82NT20MP2a (carrés) et 82NT40MP2a (ronds).

Les résultats très différents pour les deux échantillons conduisent aux commentaires suivants :

- Il y a une famille d'entités diffusantes commune pour les deux échantillons, dans le même domaine, pour les entités de petites tailles. Cette famille est beaucoup plus grande dans le cas de l'échantillon produit avec une vitesse plus petite de la roue.
- Pour les entités de grandes tailles, il y a le même nombre de famille d'entités diffusantes. Elle est plus grande et pour des tailles plus grandes dans le cas de l'échantillon produit avec une vitesse de rotation de la roue plus faible.

- Pour l'échantillon produit avec une vitesse de rotation plus grande, il y a une famille d'entités diffusantes supplémentaire, de petites tailles.

Les figures IV-19 présentent les distributions volumiques pour les entités diffusantes de petites (a) et de grandes tailles (b) pour deux échantillons n'ayant comme différence théorique que la pression du gaz d'éjection de l'alliage liquide : 82HT20MP3 à 250 bars et 82HT20HP3b à 500 bars.

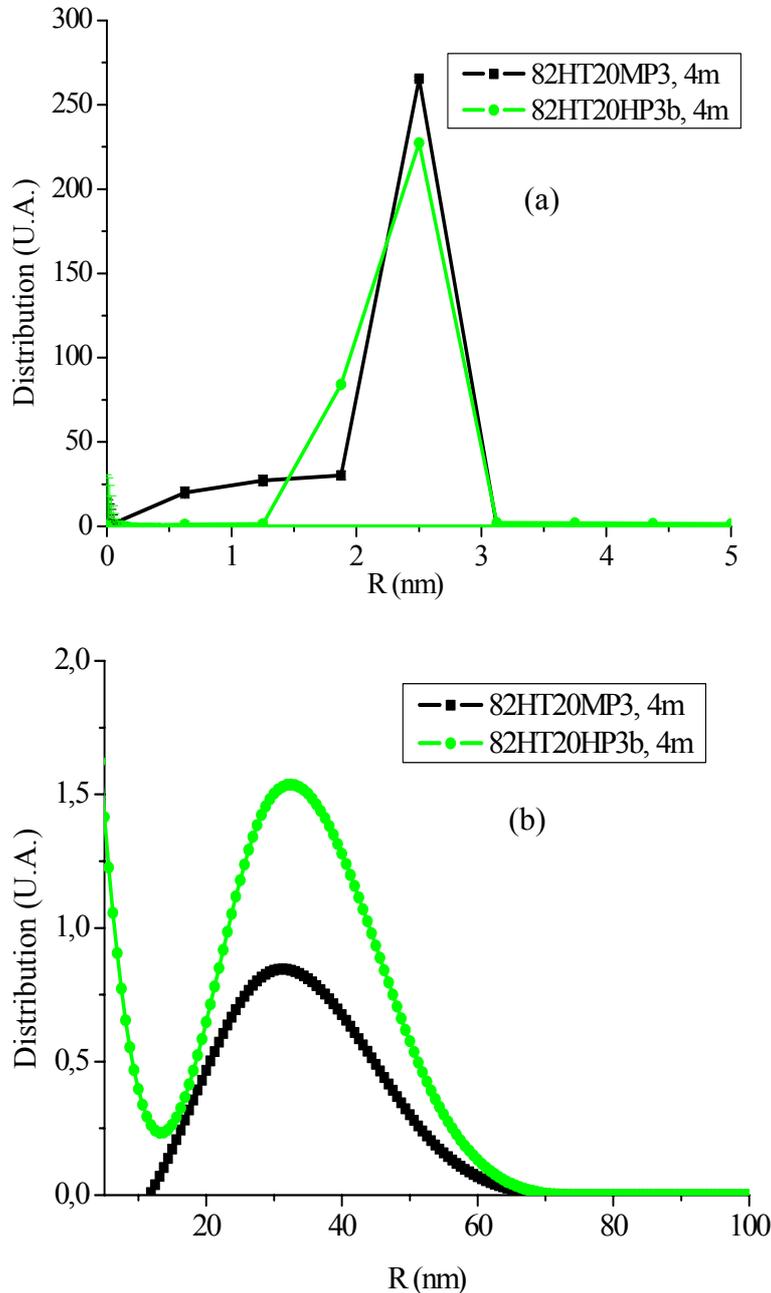


Figure IV-19 : Distribution des entités diffusantes estimées pour les échantillons 82HT20MP3 (carrés) et 82HT20HP3b (ronds).

Les résultats pour les deux échantillons conduisent au commentaire suivant :

Les domaines des familles d'entités diffusantes sont communs pour les deux échantillons. Cependant la famille de grandes tailles est plus grande pour l'échantillon produit avec une pression de gaz d'éjection plus grande.

Comme le souligne l'équation III-8 et surtout le tableau III-9, les entités diffusantes peuvent être de différentes natures, en particulier dans le système Pd-Si, pour la composition choisie. Quelques analyses de microscopie à transmission ont été réalisées pour essayer de déterminer leur nature. Cependant une étude approfondie aurait été nécessaire pour totalement identifier la nature, la composition et la structure de ces entités. Cette étude se serait située un peu hors sujet par rapport au travail de thèse et aurait de plus considérablement rallongé la taille du mémoire.

En annexe A6, sont présentées les comparaisons entre les données expérimentales et les résultats de la simulation effectuée par le programme GIFT. Les bonnes valeurs de la déviation moyenne et le bon accord entre la simulation et les valeurs expérimentales pour l'ensemble des échantillons fait conclure que les simulations de distributions de tailles présentées aux figures IV-16 à IV-19 sont fiables.

#### IV.2.b. Microscopie électronique à transmission

Des rubans bruts de trempe obtenus avec et sans traitement du liquide avant trempe ont été examinés par microscopie électronique à transmission. Des morceaux de ruban de 10 à 20mm de long ont été coupés puis amincis jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 30-50 microns. Un disque de 3mm de diamètre a ensuite été découpé à l'emporte-pièce. L'amincissement final de l'échantillon ainsi obtenu a été réalisé par polissage électrolytique dans une solution (169) à 10% d'acide perchlorique dans de l'acide acétique à environ  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Pour chaque échantillon étudié sont caractérisées la matrice et les particules détectées.

Les clichés correspondant à la matrice amorphe sont présentés figure IV-20.

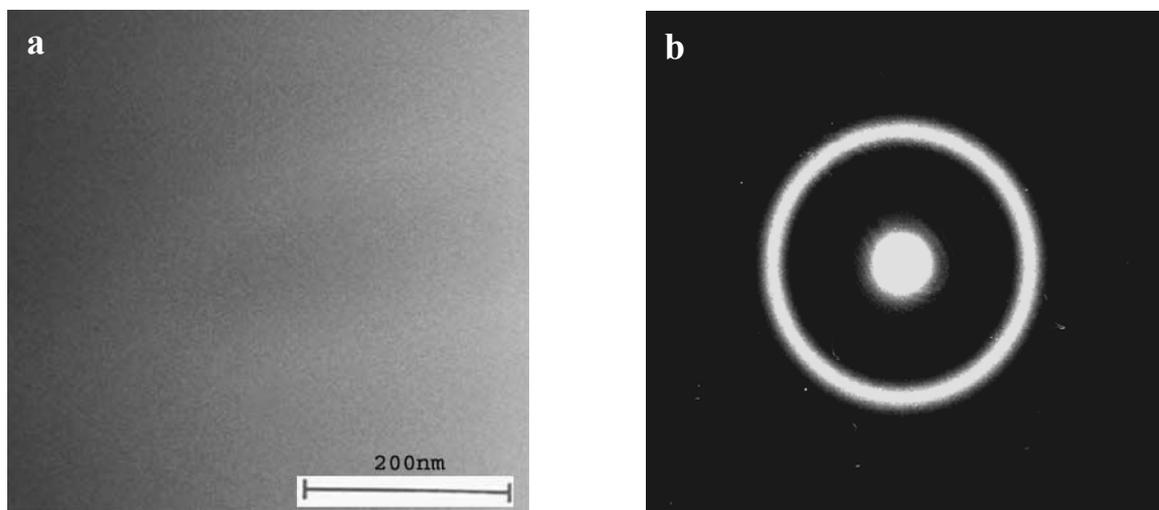


Figure IV-20 : Observation de la matrice amorphe : champ clair (a) et diffraction (b).

La présence de halo est caractéristique d'une zone « amorphe », une zone de type cristalline étant caractérisée par des taches de diffraction. Néanmoins il serait très difficile de distinguer visuellement la présence de petits points dénotant une zone principalement amorphe mais contenant de petits germes de type cristallin. Un tel cliché représente donc une zone « amorphe par MET ».

Certaines zones peuvent également donner un contraste différent de la matrice mais néanmoins ne pas pouvoir être qualifiée de cristalline. Plusieurs exemples sont donnés figures IV-21 à IV-24 pour des particules de taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Ainsi, figure IV-21, le cliché de la zone sélectionnée apparaît comme un halo, et pourrait en apparence être qualifiée d' « amorphe ».

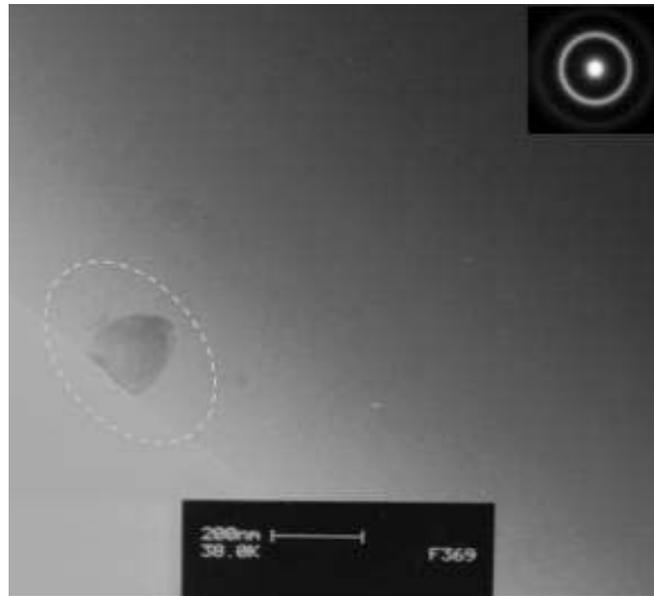


Figure IV-21 : Image en champ clair d'un échantillon 82NT20HP3a. Le cliché de diffraction en haut à droite provient de la particule sélectionnée.

A la figure IV-22, le cliché de la zone sélectionnée apparaît également comme un halo, et pourrait en apparence être qualifiée d' « amorphe », malgré le très fort contraste entre cette zone et la matrice.

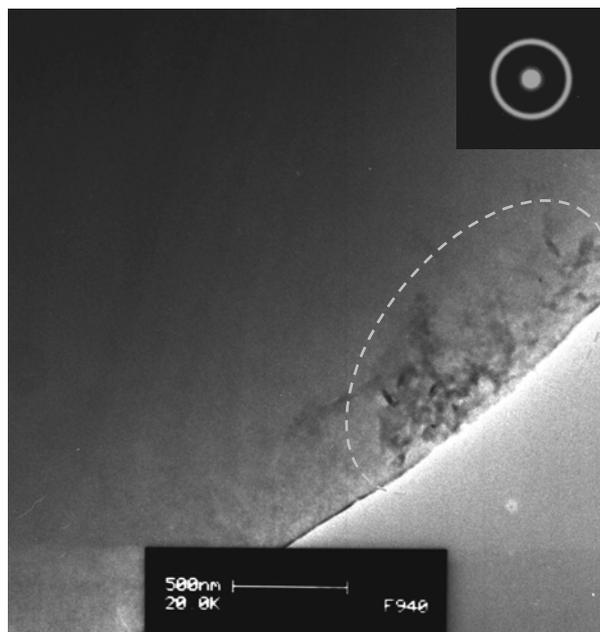


Figure IV-22 : Image en champ clair d'un échantillon 82HT20MP3. Le cliché de diffraction en haut à droite provient de la particule sélectionnée.

Les clichés suivants, sur les figures IV-23 à 27, proviennent de l'échantillon 82NT5MP4. Les échantillons ont été préparés par amincisseur ionique sans refroidissement. Selon une étude de Hirotsu (82), la température de l'échantillon ne dépasse pas 70°C dans un amincisseur ionique JIT-100 II utilisé avec une tension de 5kV.

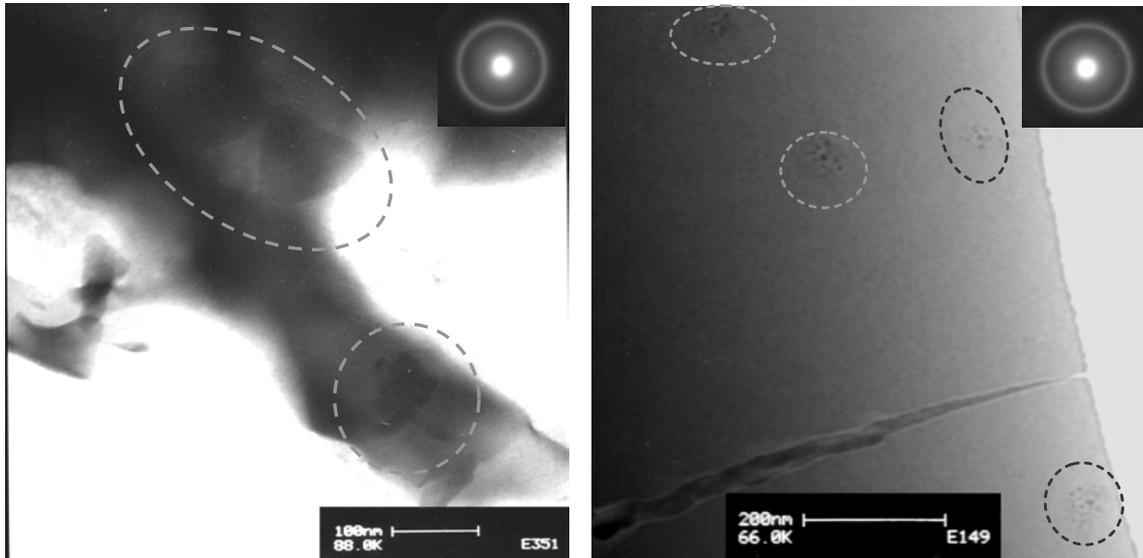


Figure IV-23 : Image en champ clair d'un échantillon 82NT5MP4. Le cliché de diffraction en haut à droite provient des particules sélectionnées ayant un contraste différent de celui de la matrice.

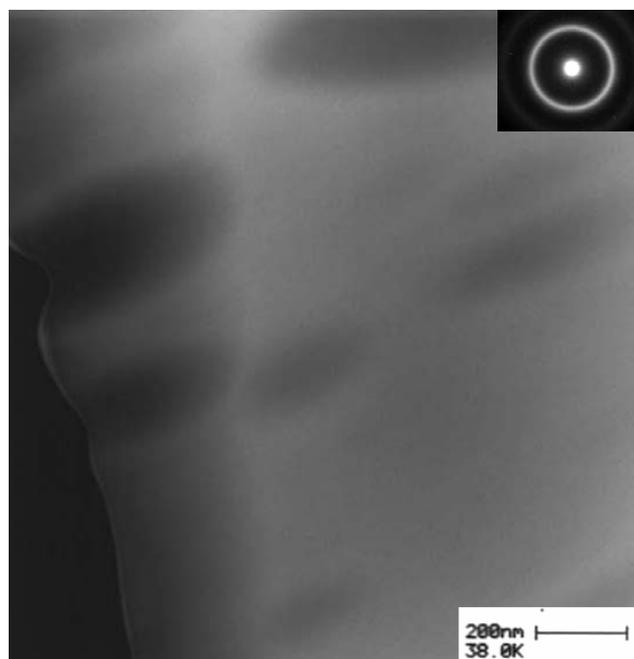


Figure IV-24 : Image en champ clair d'un échantillon 82NT5MP4. Le cliché de diffraction en haut à droite provient des particules sélectionnées ayant un contraste différent de celui de la matrice.

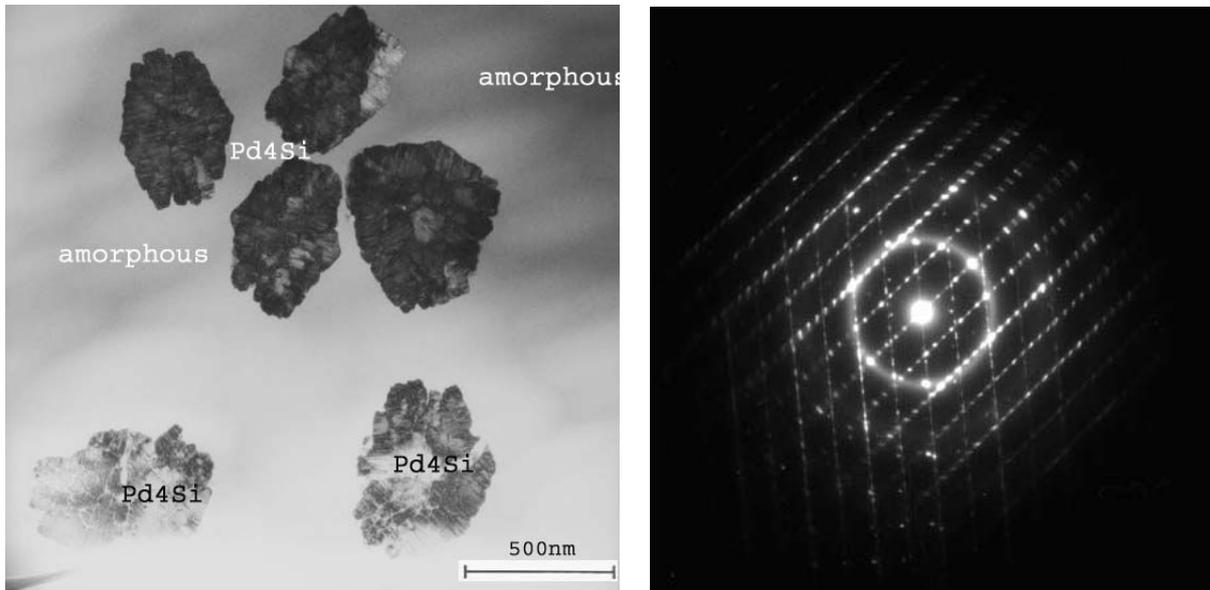


Figure IV-25 : Image en champ clair d'un échantillon 82NT5MP4 préparé par PIPS et cliché de diffraction des particules sélectionnées.

Figure IV-26 représente un détail d'un cristal de Pd<sub>4</sub>Si de la figure IV-25 et le cliché de diffraction correspondant. Le réseau est Triclinique et le groupe d'espace P-1.

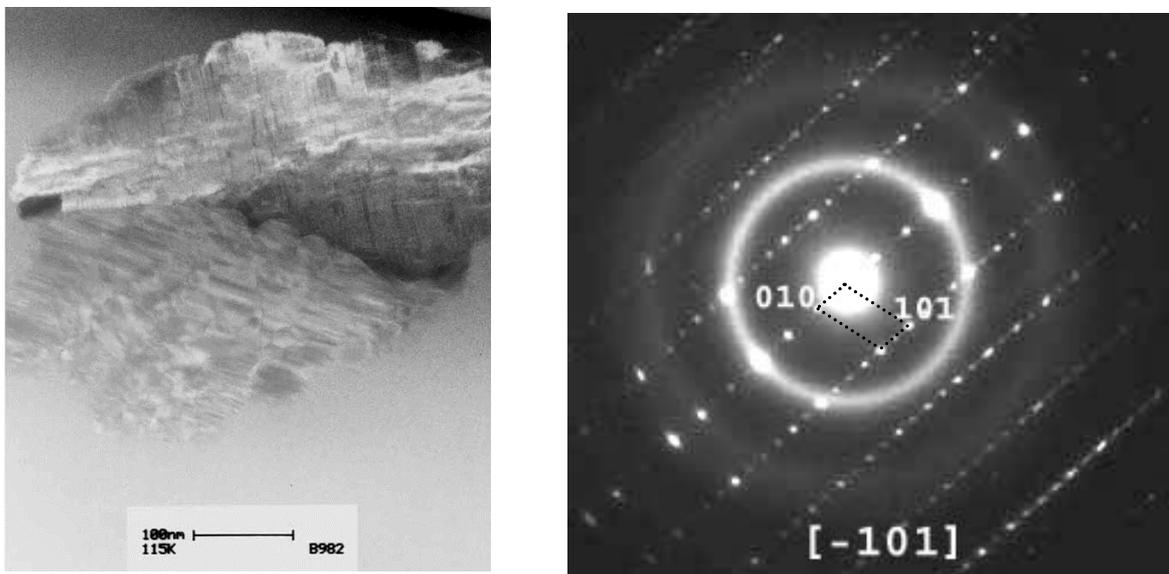


Figure IV-26 : Cristal de Pd<sub>4</sub>Si. identifié dans l'échantillon 82NT5MP4 et cliché de diffraction correspondant.

Dans le même échantillon (82NT5MP4), des cristaux de silicium ont été identifiés (figure IV-27). Le réseau est cubique à faces centrées et le groupe d'espace est Fd-3m.

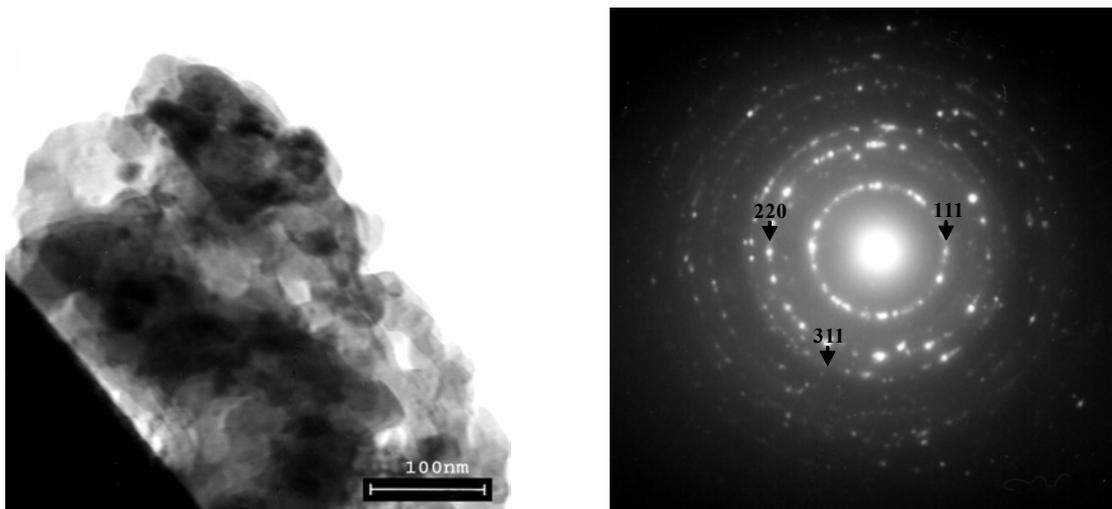


Figure IV-27 : Cristal de silicium identifié dans l'échantillon 82NT5MP4 et cliché de diffraction correspondant.

Les analyses réalisées par microscopie électronique à transmission indiquent toutes la présence de cristaux, sans distinction si le ruban dont est issu l'échantillon a subi un traitement thermique du liquide précurseur avant trempe ou non. Cette remarque conduit aux deux commentaires suivants :

- La méthode de préparation peut être à l'origine de la présence de ces germes cristallins du fait du chauffage (82). En effet, un chauffage, même faible, peut induire des transformations réversibles puis irréversibles dans la structure amorphe (30).
- La caractérisation par microscopie électronique à transmission est insuffisante pour déterminer la nature amorphe ou non de la structure du fait de son caractère local et des possibles biais introduits par le mode de préparation des échantillons. La difficulté dans la détection de spots révélant la présence de germes de type cristallin dans les halos de diffraction est également une limitation.

#### IV.2.c. Conclusions sur la microstructure des rubans étudiés

L'influence des conditions de fabrication sur la microstructure des rubans est très importante, en particulier la taille de l'orifice d'éjection, la vitesse de rotation de la roue et la pression du gaz utilisé.

De plus, un traitement thermique du liquide avant trempe résulte en des rubans de microstructure plus homogène. Alors, qu'une absence de traitement thermique conduit à l'existence dans le ruban de zones hétérogènes de tailles plus extrêmes, plus de petites et plus de grandes.

### IV.3. Dévitrification

#### IV.3.a. Calorimétrie

La dévitrification des rubans a été étudiée par calorimétrie. Les mêmes « creuset-référence » et « creuset-échantillon » ont été utilisés pour toutes les mesures avec les masses de 0,6762g et 0,6726g, respectivement. Les creusets ainsi que la référence sont constitués d'alumine pure.

Les grandeurs suivantes (177,178) sont en général utilisées pour caractériser les graphes obtenus par calorimétrie :

- $T_g$  représente la température de transition vitreuse.
- $T_x$  désigne la température de cristallisation.
- $T_p$  est la température correspondant au maximum du pic de cristallisation.

La figure IV-28 indique leur mode de détermination.

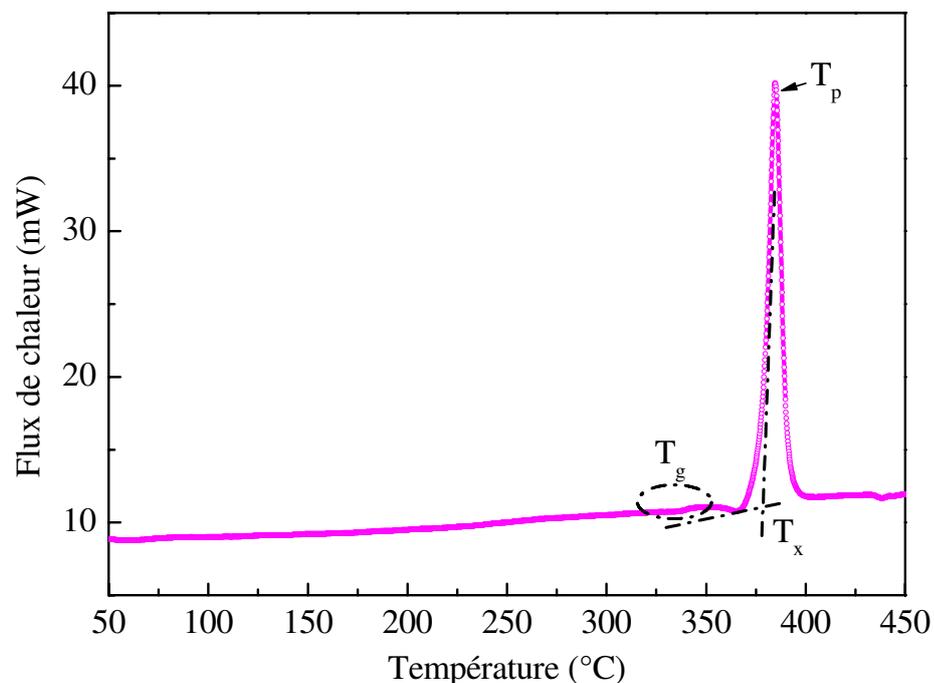


Figure IV-28 : Graphe de calorimétrie donnant un exemple de détermination de  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$ .

La température de transition vitreuse est très souvent choisie comme une des caractéristiques des graphes obtenus à cause de son utilisation largement répandue dans la littérature concernant les verres et les amorphes. Son concept, sa définition et son utilisation étant soumis à multiples controverses, il est nécessaire de bien définir son mode de mesure.

De ce fait et du fait de la difficulté pour identifier sans équivoque cette température dans les graphes que nous avons obtenus, cette caractéristique n'a pas été utilisée dans la suite.

Par conséquent, dans l'étude, seul les températures  $T_p$  (et  $T_x$  en diffraction) ont été utilisées :

- La valeur de la température  $T_x$  dépend fortement de la résolution de la technique utilisée (calorimétrie ou diffraction).
- Par contre, la température  $T_p$  est facilement identifiable.

Plusieurs vitesses de chauffage ont été utilisées afin de pouvoir détecter toutes les transformations se produisant dans la structure, ce que ne permet pas l'utilisation d'une seule vitesse :  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Un exemple de l'influence de la vitesse de chauffage sur la détection des phénomènes se produisant au cours de la dévitrification est donné figure IV-29 dans le cas d'un échantillon  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  commercial. Ce ruban, de composition différente, a été utilisé parce qu'il était disponible en assez grande quantité dans l'équipe. De plus, le processus de sa dévitrification n'est pas très différent de celui de l'étude.

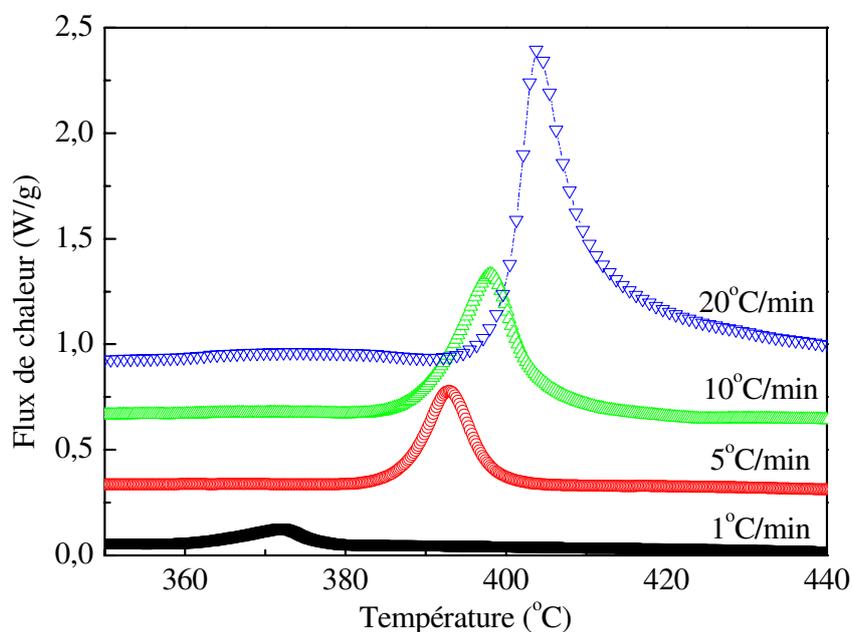


Figure IV-29 : Un exemple de l'influence de la vitesse de chauffage sur la détection des phénomènes au cours de la dévitrification dans le cas d'un échantillon  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  commercial.

Dans ce cas, 4 vitesses de chauffages différents ont été choisies: 1, 5, 10 et  $20^\circ\text{C}$  par minute. La forme des graphes mesurés est très différente. En particulier, la détection d'une température de transition vitreuse n'est apparente que pour des vitesses de chauffage élevées. De fait, le pic de cristallisation n'est symétrique que pour les vitesses intermédiaires.

Les valeurs de  $T_x$  et  $T_p$  mesurées sur les graphes présentés figure IV-29 sont données tableau IV-3. L'erreur estimée pour la détermination de ces valeurs est de 1%.

Tableau IV-3 : Valeurs de  $T_x$  et  $T_p$  mesurées sur les graphes présentés figure IV-29 pour un échantillon commercial de  $Pd_{80}Si_{20}$  en fonction de la vitesse de chauffage.

Vitesse de chauffage (°C/min)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	Enthalpie (J/g) (exothermique)
1	362	372	41
5	389	393	40
10	389	398	42
20	399	404	51

La variation des valeurs de  $T_p$  données au tableau en fonction de la vitesse de chauffage utilisée pour les résultats de la figure IV-29 est représentée figure IV-30.

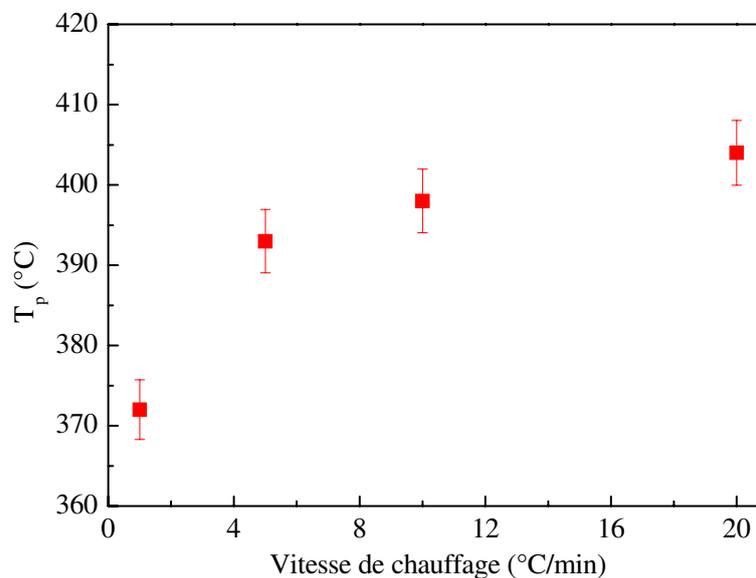


Figure IV-30 : Variation de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage présentée figure IV-29 pour l'échantillon commercial de  $Pd_{80}Si_{20}$ .

La littérature rapporte des valeurs de  $T_x$  et  $T_g$  de 378°C et 365°C respectivement, mesurées avec une vitesse de chauffage d'environ 20°C/min pour un ruban de  $Pd_{82}Si_{18}$  fabriqué par trempe sur roue avec un chauffage par induction (69).

Dans la suite, la dévitrification des échantillons  $Pd_{82}Si_{18}$  est étudiée avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La valeur de 5°C/min a été préférée à 10°C/min, qui convenait également, parce qu'elle peut être plus facilement reproduite dans une expérience de diffraction (neutrons ou rayons X) avec chauffage in situ. Les graphes obtenus sont donnés en annexe A7.

Afin de comprendre les différences entre les graphes obtenus, deux hypothèses ont été émises :

- Origine expérimentale des différences due à des biais ou erreurs lors de la préparation des échantillons, lors de la mise au point des mesures ou provenant du calorimètre.
- Différences résultant des propriétés intrinsèques des échantillons.

A cette fin, tous les paramètres expérimentaux des mesures calorimétriques ont été considérés :

- la vitesse de chauffage,
- la masse des creusets,
- la référence utilisée,
- la masse de l'échantillon.

Les trois premiers paramètres sont constants d'une mesure à l'autre. La masse d'échantillon varie très peu d'une mesure à l'autre, en tout cas de façon aléatoire. D'autre part, l'intensité du flux thermique est toujours normalisée par rapport à la masse d'échantillon afin de s'affranchir de son influence. Par conséquent, la dispersion des résultats ne peut s'expliquer par l'influence d'un des paramètres expérimentaux de la calorimétrie.

Afin de déterminer les raisons de cette dispersion, les paramètres de fabrication des échantillons ont été considérés :

- 1) l'état de surface de la roue à l'endroit de la solidification,
- 2) l'épaisseur moyenne du ruban,
- 3) la vitesse de rotation de la roue,
- 4) la pression du gaz d'éjection,
- 5) les dimensions de l'orifice d'éjection,
- 6) l'existence ou pas d'un traitement thermique du liquide précurseur avant trempe.

### 1) Etat de surface de la roue à l'endroit de la solidification

L'état de surface n'a pas pu être contrôlé car la grande majorité des rubans a été fabriquée en notre absence. De plus, l'influence de ce paramètre était très controversée par l'équipe de M. Kramer. A notre connaissance, la roue n'était polie que tous les trois ou quatre « productions ». De plus, avec une seule taille de papier au lieu d'une série décroissante de taille de grains de papier en finissant par du polissage au feutre.

L'influence des paramètres de fabrication, sauf l'état de surface de la roue, sur les grandeurs caractérisant les graphes a été étudiée. Figures IV-31 à IV-34 présentent l'influence de la position du pic de cristallisation,  $T_p$ , en fonction de l'épaisseur moyenne des rubans fabriqués et de la vitesse de rotation de la roue, respectivement. A chaque fois, les échantillons (HT), ayant subi un traitement du liquide précurseur avant trempe ont été distingués des échantillons (NT), sans traitement.

### 2) Epaisseur du ruban

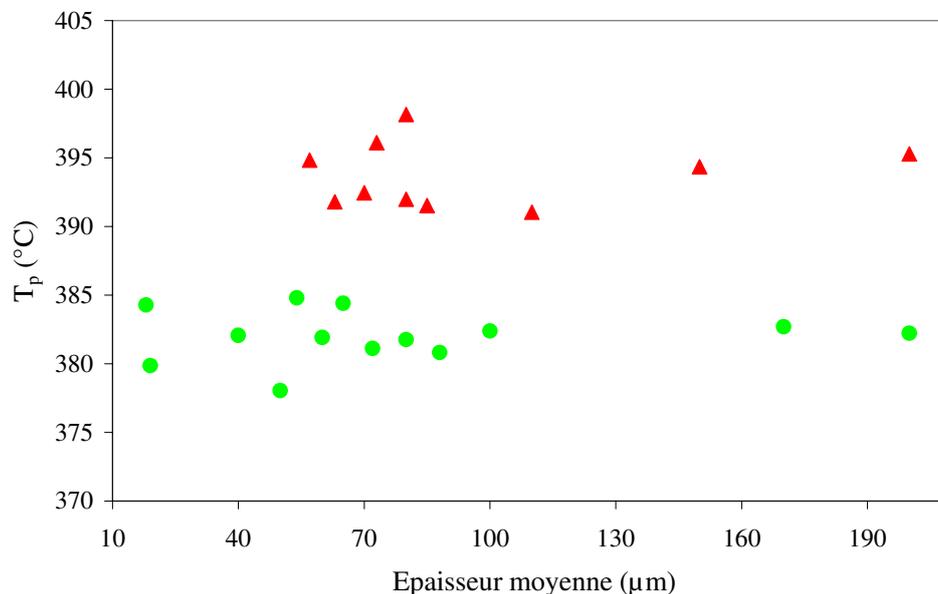


Figure IV-31 : Position du pic de cristallisation en fonction de l'épaisseur moyenne des rubans. Triangles : Echantillons (HT). Ronds : Echantillons (NT).

### 3) Vitesse de rotation de la roue

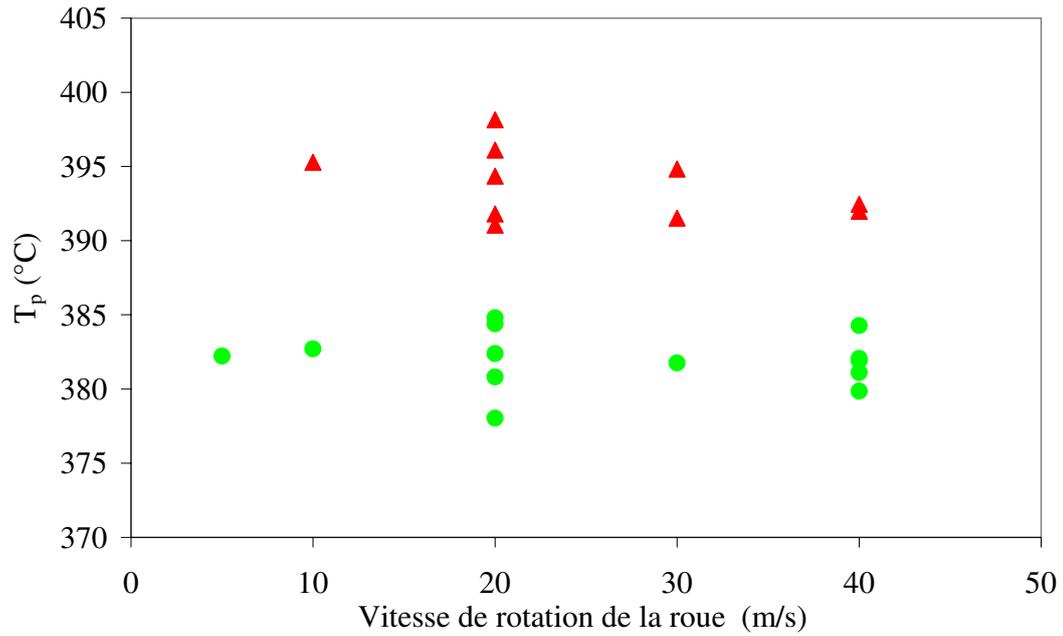


Figure IV-32 : Position du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de rotation de la roue. Triangles : Echantillons (HT). Ronds : Echantillons (NT).

### 4) Pression du gaz d'éjection

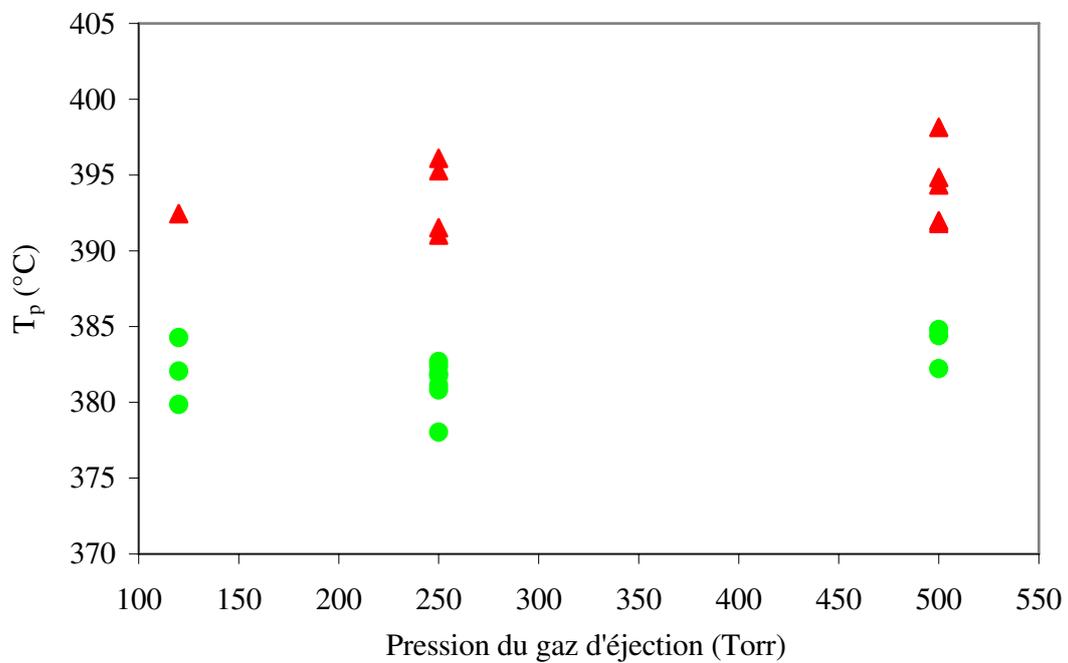


Figure IV-33 : Position du pic de cristallisation en fonction de la pression du gaz d'éjection. Triangles : Echantillons (HT). Ronds : Echantillons (NT).

Les conclusions suivantes s'imposent :

- Les trois paramètres de fabrication mentionnés dans les figures IV-31 à IV-33 n'influencent pas les valeurs de  $T_p$ .
- Les valeurs de  $T_p$  sont considérablement augmentées par un traitement thermique du liquide précurseur avant trempe.

Deux paires d'échantillons représentatives ont été examinées plus en détails (figure IV-34) : (82NT20HP3b; 82HT20HP3a) et (82NT20HP3a ; 82HT20HP3b). La différence entre les deux constituants de chaque paire est l'existence ou pas, avant trempe, d'un traitement thermique du liquide précurseur.

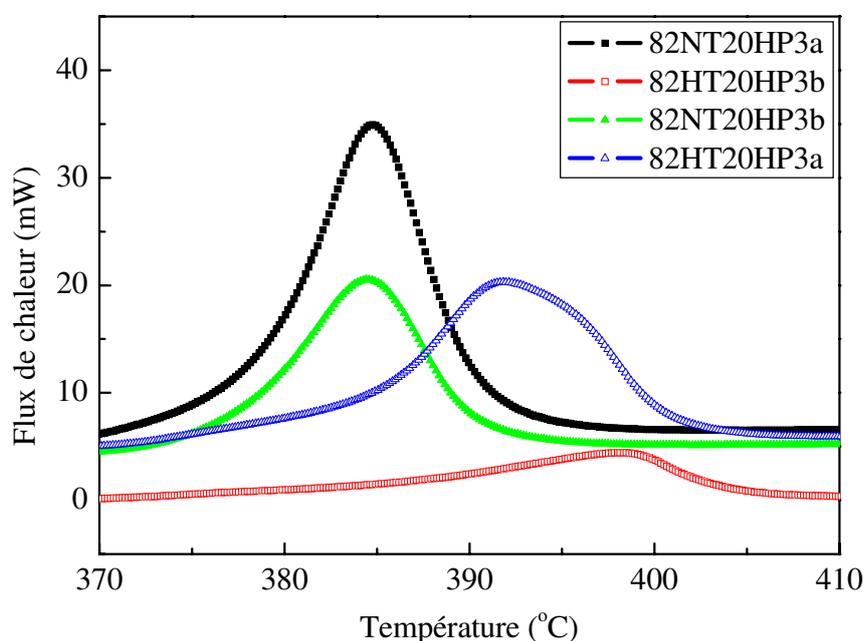


Figure IV-34 : Graphes obtenus par calorimétrie pour deux paires d'échantillons significatifs : [82NT20HP3a (carré plein); 82HT20HP3b (carrés vides)] et [82NT20HP3b (triangles pleins) ; 82HT20HP3a (triangles vides)].

La différence entre les graphes obtenus est significative : Les échantillons ayant subi un traitement thermique du liquide précurseur présentent un pic de cristallisation beaucoup plus tardif. Une différence de l'ordre de 10°C peut être attribuée au traitement thermique, ce qui est considérable.

### IV.3.b. Diffraction des rayons X en température

La dévitrification d'échantillons d'une des deux paires présentées plus haut, figure IV-34, est étudiée par diffraction des rayons X en température avec chauffage in situ : 82NT20HP3a sans traitement thermique et 82HT20HP3b avec traitement thermique du liquide précurseur. Les espaces vides dans les spectres résultent des pics de  $\text{CeO}_2$  qui ont été retirés manuellement, en correspondance avec les valeurs des pics de diffraction données tableau III-5.

La vitesse de chauffage moyenne au cours de l'analyse a été estimée entre 1 et 5°C/min. Les spectres de diffraction après correction et normalisation sont présentés figures IV-35 à IV-42.

#### 1) Echantillon sans traitement thermique du liquide précurseur: 82NT20HP3a

La figure IV-35 présente les spectres obtenus lors de la dévitrification d'un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique du liquide précurseur avant trempe. Les spectres sont décalés verticalement en intensité pour faciliter la comparaison et la température à laquelle l'analyse a été effectuée est indiquée en regard de la courbe.

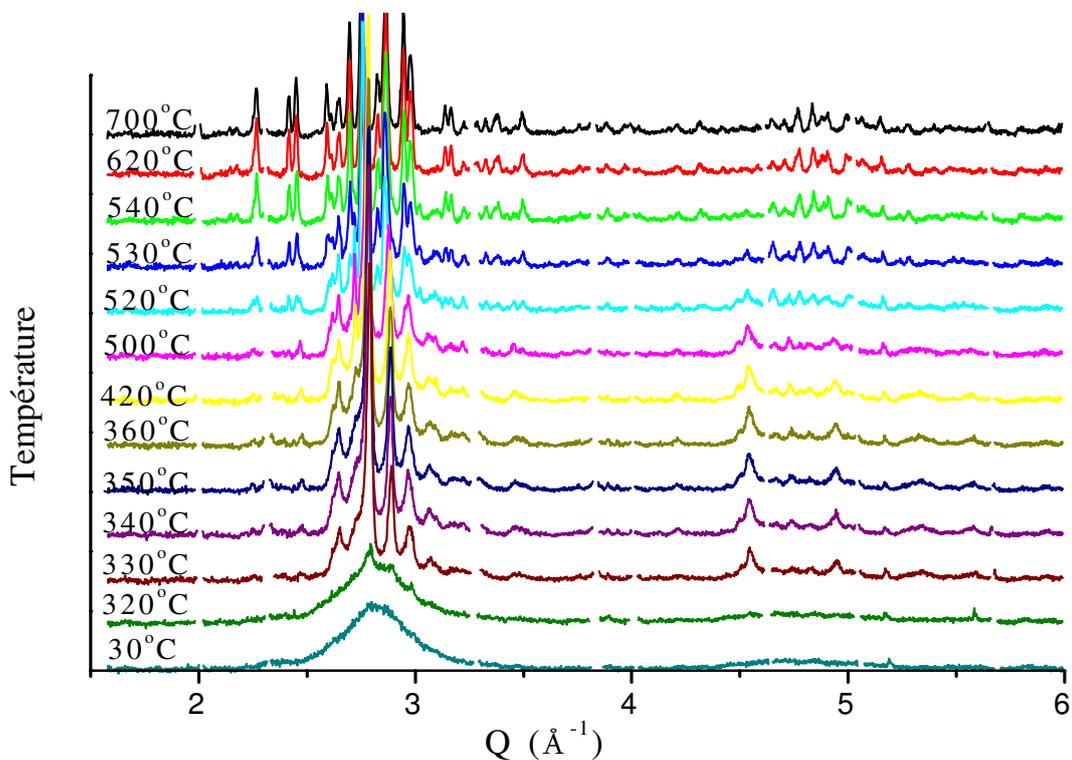


Figure IV-35 : Spectres de diffraction des rayons X au cours d'un chauffage in situ d'un échantillon 82NT20HP3a, sans traitement thermique du liquide précurseur.

Figure IV-36 représente un agrandissement de la figure IV-35 pour la région des petites valeurs de  $Q$  ainsi que les phases cristallines identifiées à partir de la base de données (Cf. annexe A4).

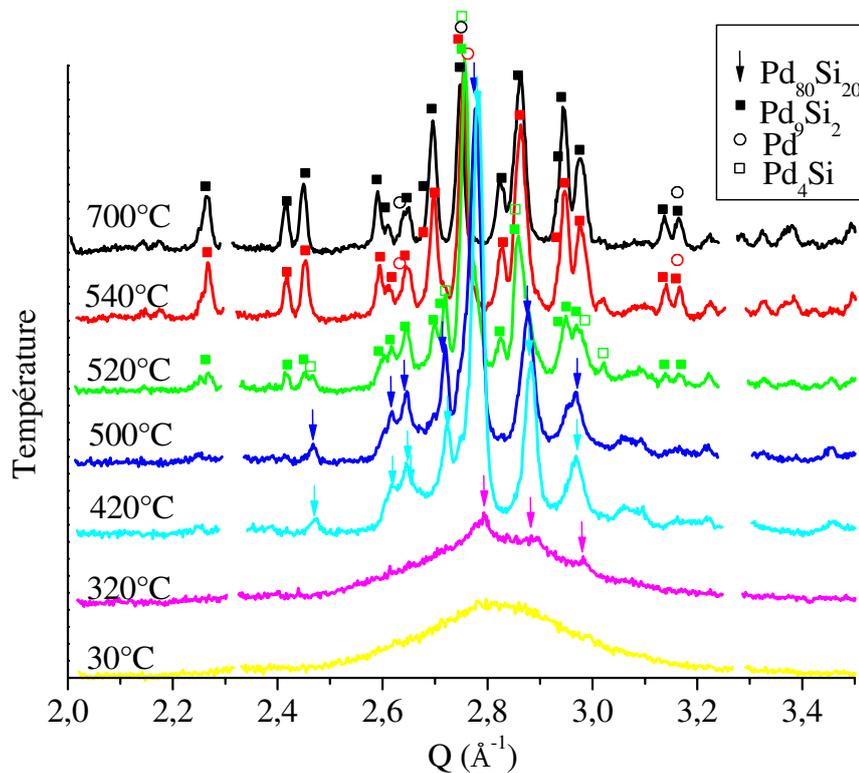


Figure IV-36 : Agrandissement de la Figure IV-35 pour la région des petites valeurs de  $Q$  ainsi que les phases cristallines identifiées à partir de la base de données (Cf. annexe A4).

Une représentation tridimensionnelle des résultats est donnée figure IV-37.

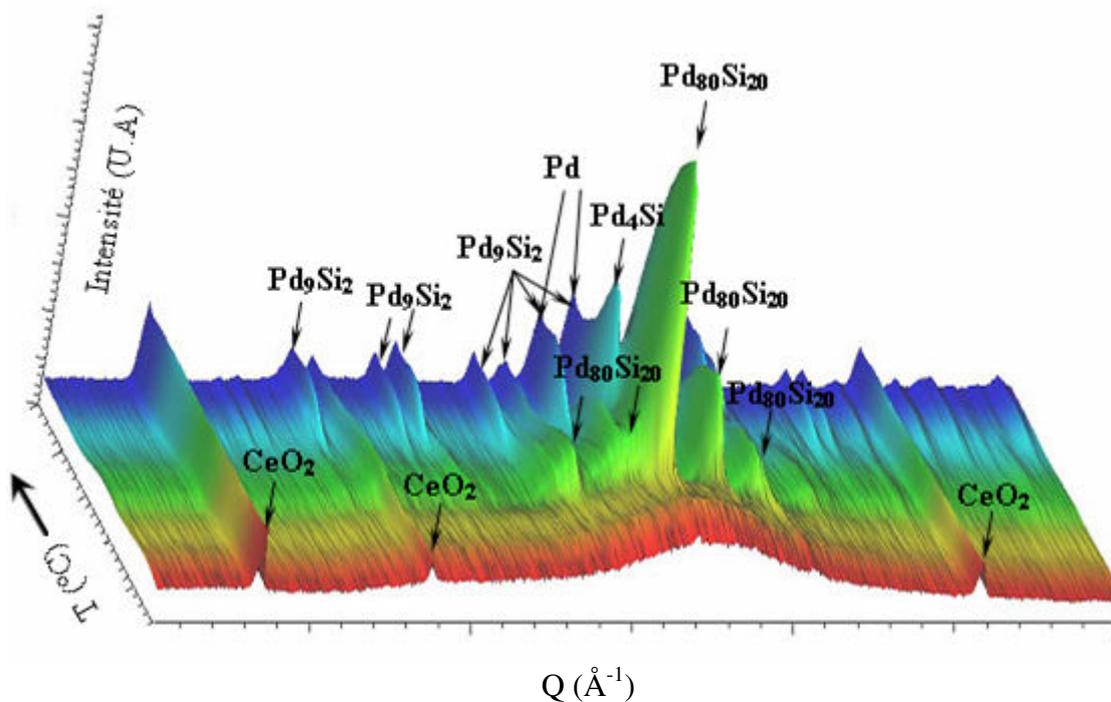


Figure IV-37 : Représentation tridimensionnelle des résultats obtenus par diffraction des rayons X avec chauffage in situ pour un échantillon 82NT20HP3a.

Les commentaires suivants peuvent être faits :

- A température ambiante, le spectre de diffraction est apparemment celui d'un « amorphe ».

- Les premiers pics de Bragg sont décelables avec cette technique dès 320°C. Les phases identifiées sont les suivantes :

- 1) Une phase  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  mentionnée comme produit de dévitrification. En début de dévitrification, seulement trois pics aux valeurs de  $Q$  suivantes :  $2,80\text{\AA}^{-1}$ ,  $2,91\text{\AA}^{-1}$ ,  $2,99\text{\AA}^{-1}$ . De germes dispersés dans une matrice amorphe, la proportion de cette phase augmente ensuite avec la température. Elle est majoritaire à 500°C et disparaît à 540°C.
- 2) Entre 500 et 540°C, trois phases apparaissent :  $\text{Pd}_4\text{Si}$  triclinique,  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$  orthorhombique et Pd.
- 3) Entre 540 et 700°C, la phase  $\text{Pd}_4\text{Si}$  diminue puis disparaît et la phase  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$  augmente.
- 4) A 700°C, il n'y a plus qu'une phase,  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$ , dans l'échantillon et Pd.

## 2) Echantillon avec traitement thermique du liquide précurseur: 82HT20HP3b

Pour comparaison, l'échantillon 82HT20HP3b de la paire ayant subi un traitement thermique du liquide précurseur est étudié de façon similaire et les résultats sont présentés figures IV-38 à IV-42.

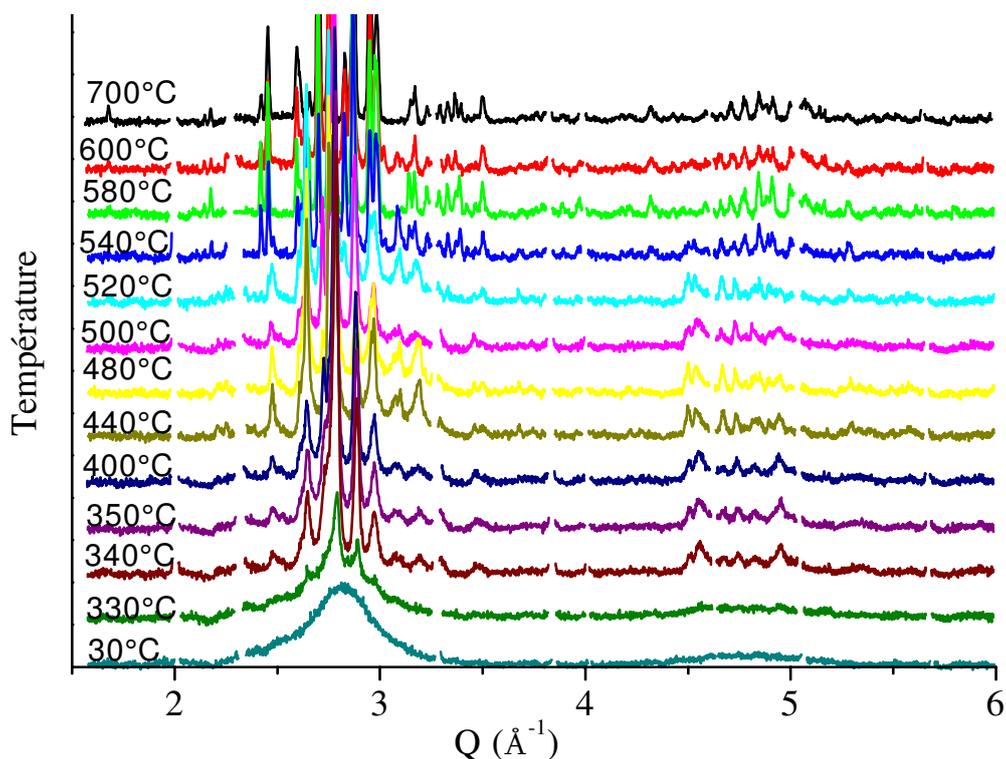


Figure IV-38 : Spectres de diffraction des rayons X au cours d'un chauffage in situ d'un échantillon 82HT20HP3b, avec traitement thermique du liquide précurseur.

Figure IV-39 représente un agrandissement de la figure IV-38 pour la région des petites valeurs de Q ainsi que les phases cristallines identifiées à partir de la base de données (Cf. annexe A4).

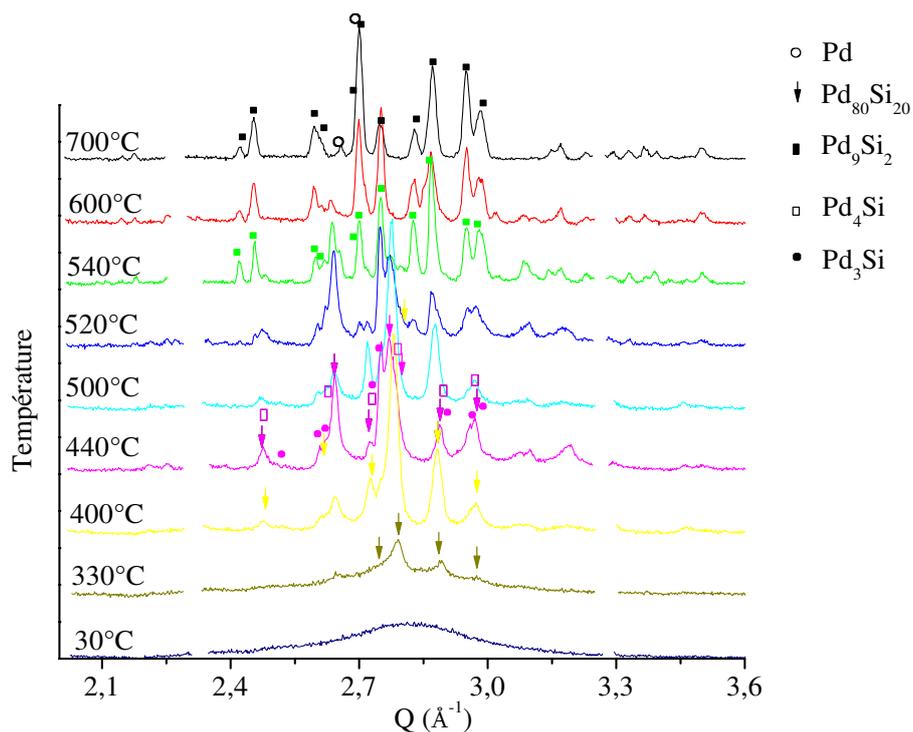


Figure IV-39 : Agrandissement de la Figure IV pour la région des petits angles ainsi que les phases cristallines identifiées à partir de la base de données (Cf. annexe A4).

Les figures suivantes, IV-40 et IV-41 donnent les indexations plus précises des phases détectées à 440 et 700°C, respectivement.

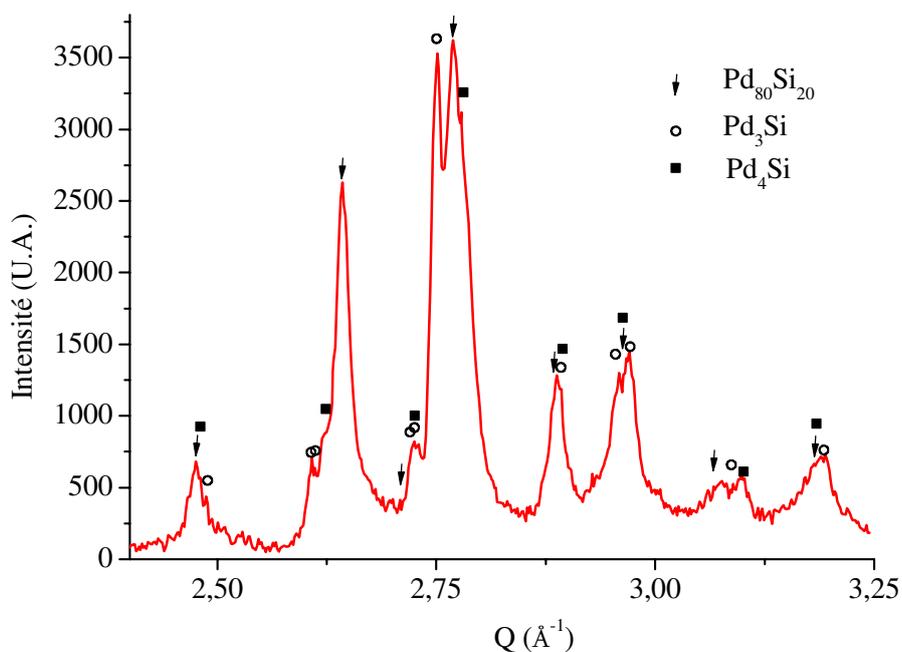


Figure IV-40 : Résultats d'indexation de l'échantillon 82HT20HP3b à 440°C.

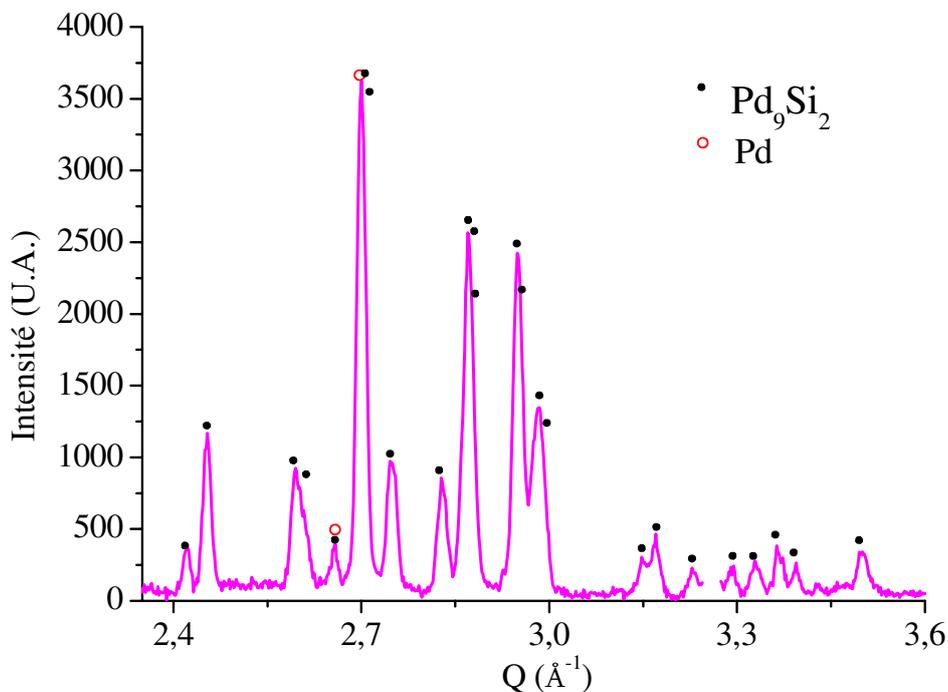


Figure IV-41 : Résultats d'indexation de l'échantillon 82HT20HP3b à 700°C.

Une représentation tridimensionnelle des résultats pour l'échantillon 82HT20HP3b est donnée figure IV-42.

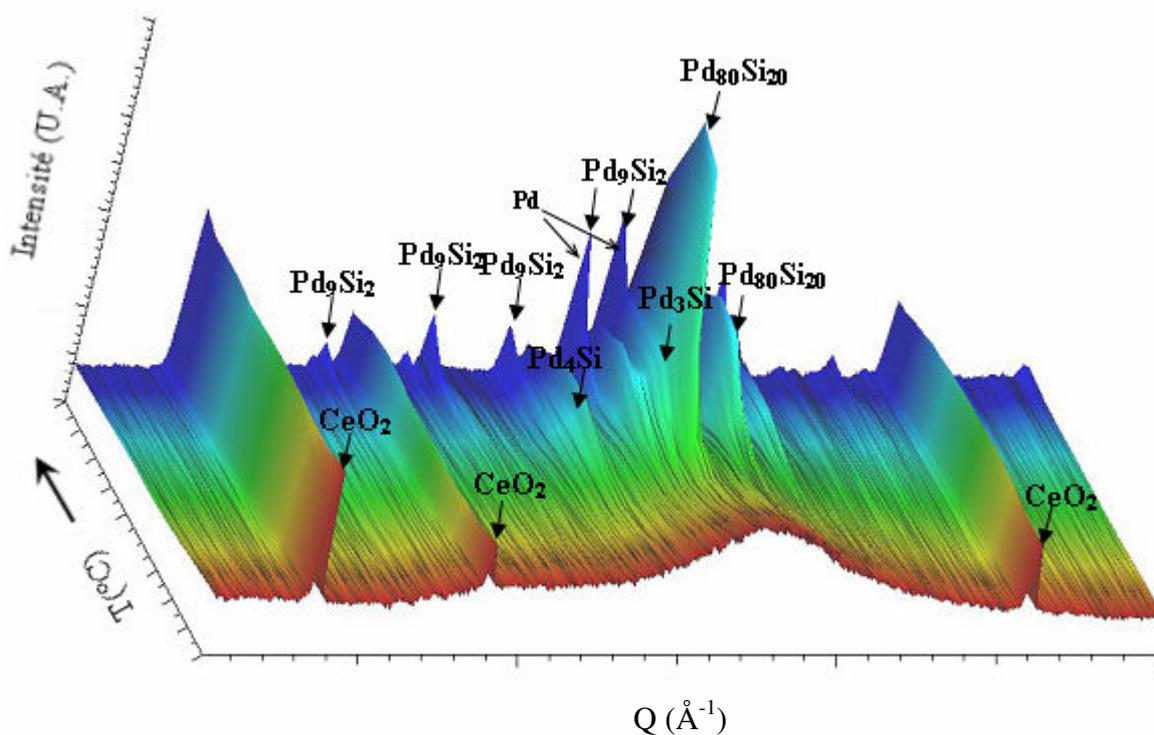


Figure IV-42 : Représentation tridimensionnelle des résultats obtenus par diffraction des rayons X avec chauffage in situ pour un échantillon 82HT20HP3b.

Les commentaires suivants peuvent être faits :

- A température ambiante, le spectre de diffraction est apparemment celui d'un « amorphe ».

- Les premiers pics de Bragg sont décelables avec cette technique dès 330°C. Les phases identifiées sont les suivantes :

- 1) Une phase  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  mentionnée comme produit de dévitrification. La proportion de cette phase augmente ensuite avec la température. Elle est majoritaire à 400°C et disparaît à 500°C.
- 2) Entre 400 et 500°C, deux phases apparaissent :  $\text{Pd}_3\text{Si}$  orthorhombique (179) et  $\text{Pd}_4\text{Si}$ . Ces deux phases augmentent et la phase  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  diminue.
- 3) A partir de 500°C, les phases  $\text{Pd}_3\text{Si}$  et  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  ont quasiment disparu. La phase  $\text{Pd}_4\text{Si}$  se transforme en la phase triclinique  $\text{Pd}_4\text{Si}$ , mais qui reste en faible proportion. La phase  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$  apparaît et augmente.
- 4) A 700°C, il n'y a plus qu'une phase,  $\text{Pd}_9\text{Si}_2$ , dans l'échantillon et une faible proportion de Pd.

La température de début de cristallisation des phases est de 330°C, soit 10°C de plus que l'autre échantillon de la paire.

### IV.3.c. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

Une paire d'échantillons ne différant en théorie que par l'existence ou pas d'un traitement thermique du liquide précurseur avant trempe est analysée au cours de leur dévitrification par diffraction des neutrons aux petits angles, avec chauffage in situ : 82HT20HP3a avec traitement et 82NT20HP3b sans traitement.

Des morceaux de 12,5mm de long sont découpés dans chacun des rubans. Les deux surfaces sont analysées une nouvelle fois par diffraction des rayons X pour vérifier l'absence de germes cristallins en surface pouvant induire une diffusion parasite. Les deux échantillons sont ensuite, tour à tour, analysés de 27 à 427°C, avec un pas de 50°C. La vitesse de chauffage au cours de l'analyse est d'environ 1°C/min, sauf le la température ambiante à 27°C, intervalle pour lequel elle est d'environ 10°C/min. Les résultats sont les suivants :

#### 1) Echantillon sans traitement thermique avant trempe : 82NT20HP3b

Les résultats obtenus à 27°C sont présentés figure IV-43.

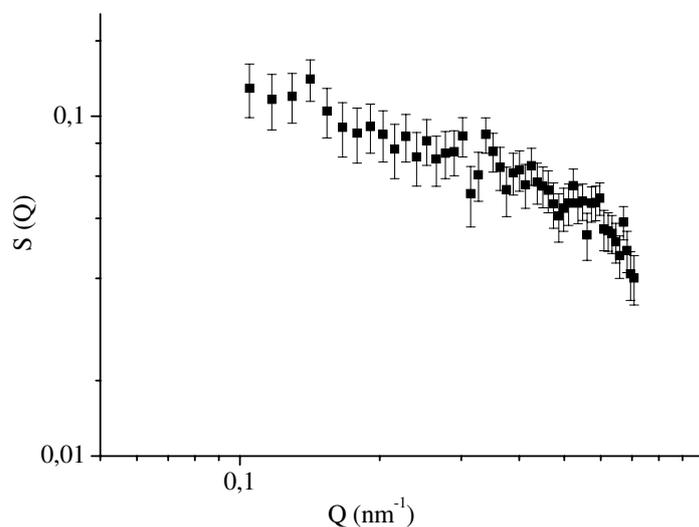


Figure IV-43. Résultats DNPA obtenus avec le diffractomètre SANSII pour l'échantillon 82NT20HP3b à 27°C.

Une caractérisation détaillée de la microstructure de départ du processus de dévitrification est nécessaire pour avoir une référence. Celle-ci est effectuée en utilisant les approximations de Porod et de Guinier (166).

#### Approximation de Guinier

Selon la loi de Guinier, pour une entité diffusante dont la plus grande dimension est  $d$ , l'intensité du vecteur de diffusion des neutrons aux petits angles, pour  $Q < 1/d$ , est donnée par l'expression suivante, appelée loi de Guinier (166) :

$$S(Q) = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{-R_G^2 Q^2}{3}\right) \quad (\text{IV-3})$$

$R_G$  est appelé rayon de Guinier ou rayon de giration. La représentation de la variation de  $\text{Ln}S(Q)$  en fonction de  $Q^2$  est appelée courbe de Guinier.

La figure IV-44 présente la courbe de Guinier obtenue à partir des données expérimentales et l'approximation linéaire permettant de déterminer le facteur de giration  $R_G$ .

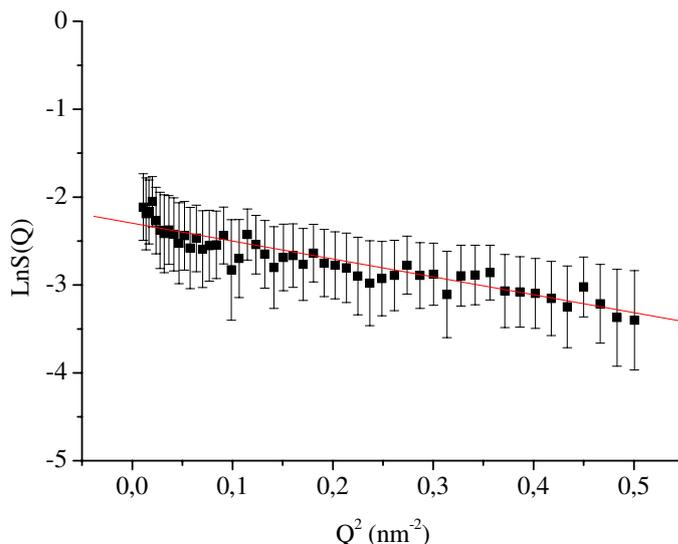


Figure IV-44 : Courbe de Guinier pour l'échantillon 82NT20HP3b à 27°C (carrés) et approximation linéaire en trait plein.

La pente de la droite estimée passant par les points expérimentaux de la figure IV-44 est -2,03 avec une erreur d'environ 0,39. La déviation standard de la régression linéaire sur 50 points utilisée est d'environ 0,31. Le rayon de giration est estimé à 2,47nm.

Figure IV-45 présente la différence  $S_{27}(Q) - S_T(Q)$ , calculée à chaque température T du processus de dévitrification mesuré par DNPA entre 77 et 427°C, entre la section efficace à 27°C,  $S_{27}(Q)$ , prise comme référence, et la section efficace de diffusion à T,  $S_T(Q)$ .

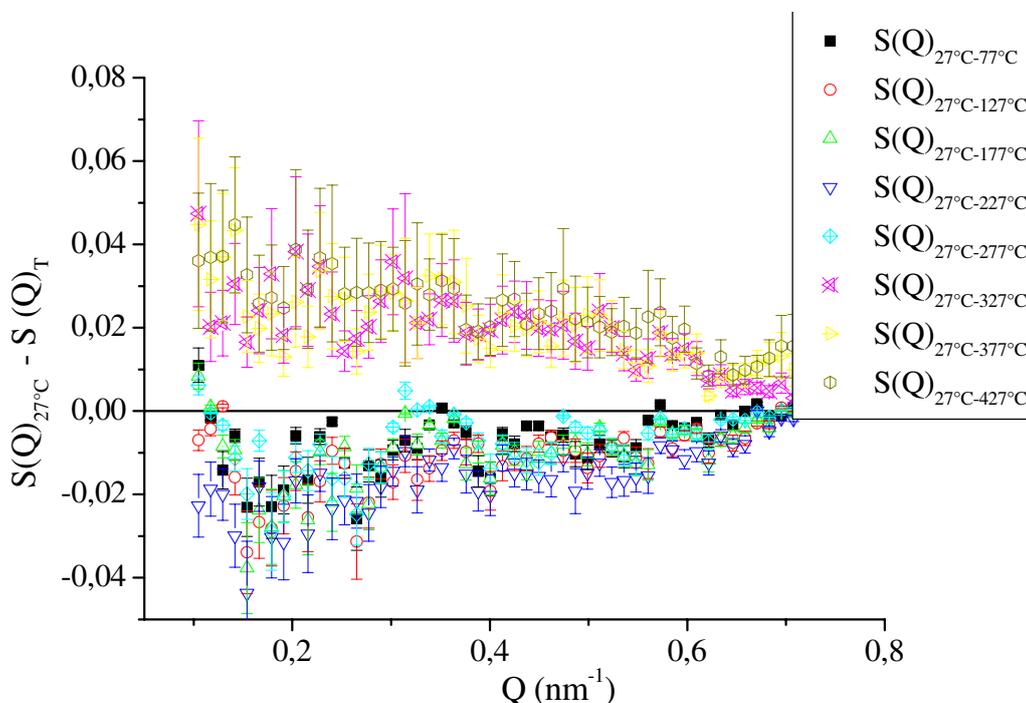


Figure IV-45 : Différence  $S_{27}(Q) - S_T(Q)$ , calculée à chaque température T du processus de dévitrification mesuré par DNPA, en fonction de Q, entre 77 et 427°C.

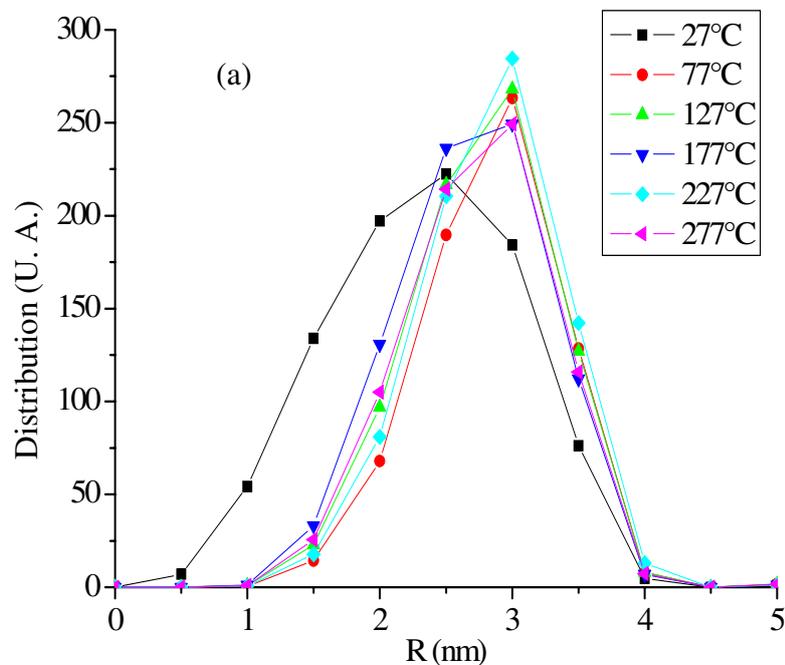
La différence entre  $S_{27}(Q)$  et  $S_T(Q)$  varie très peu entre 27 et 227°C mais change de signe pour  $T=277^\circ\text{C}$ . Pour chaque température de mesure, le rayon de giration a été estimé. Le tableau IV-3 donne les résultats obtenus.

Tableau IV-3 : Rayon de giration,  $R_G$ , calculé pour l'échantillon 82NT20HP3B pour chaque température de mesure.

Température de mesure (°C)	$R_G$ (nm)
27	2,469
77	2,543
127	2,528
177	2,503
227	2,580
277	2,531
327	2,279
377	2,302

Le programme GIFT est utilisé afin d'estimer la distribution des entités diffusantes dans les échantillons analysés. Les résultats obtenus sont présentés figure IV-46.

Le programme GIFT est utilisé afin d'estimer la distribution des entités diffusantes dans les échantillons analysés. Les résultats obtenus sont présentés figure IV-46.



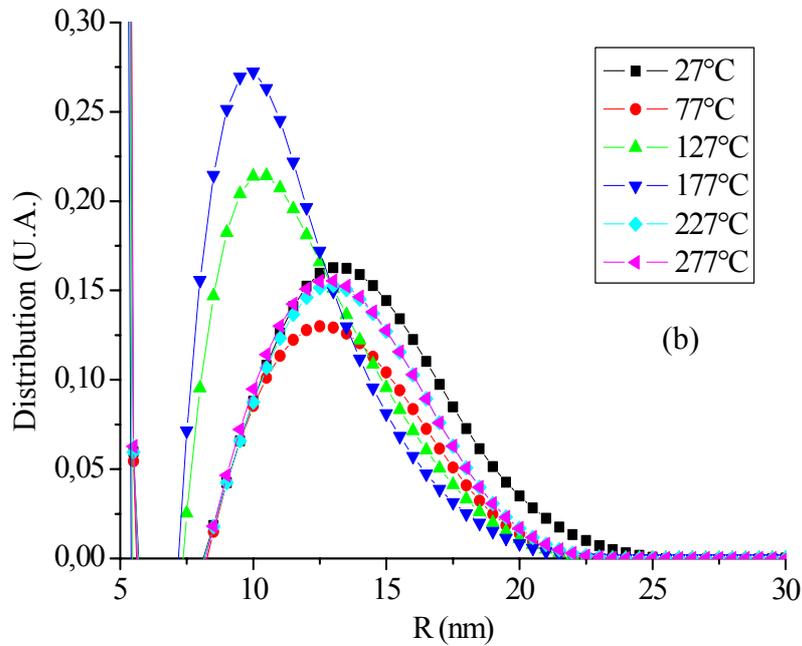


Figure IV-46 : Estimation des distributions d'entités diffusantes dans l'échantillon 82NT20HP3b obtenues avec le programme GIFT, pour deux domaines de tailles (a) et (b).

Les valeurs négatives des distributions à la figure IV-46 proviennent d'un artéfact numérique du programme GIFT et n'ont par conséquent bien sur aucun sens physique.

A partir de ces résultats, les conclusions suivantes peuvent être données :

- A 27°C, deux familles d'entités diffusantes existent dans l'échantillon, une de petites tailles, une de grandes tailles.
- A 77°C, après le chauffage à 10°C/min pour parvenir à la température de début de mesure, le nombre d'entités diffusantes de grandes tailles a diminué mais les tailles sont restées identiques. Par contre la taille des petites particules a augmenté ainsi que leur nombre. Le nombre et la taille des petites entités diffusantes ne change pas jusqu'à 427°C.
- Entre 127 et 177°C, la taille des entités diffusantes diminuent et leur nombre augmente.
- Entre 227 et 277°C, la taille et le nombre d'entités diffusantes redevient presque exactement les mêmes qu'à 27°C.

Deux commentaires peuvent être faits pour tenter d'expliquer la raison de ce changement de nombre d'unités diffusantes détectées :

- Les fenêtres d'analyse des diffractomètres utilisés n'incluent pas les très grandes et les très petites tailles.
- Des techniques complémentaires sont nécessaires pour comprendre les transformations structurales mises en jeu. Comme mentionné précédemment, cette étude aurait été un peu hors sujet par rapport au travail de thèse et aurait considérablement rallongé le mémoire.

## 2) Echantillon avec traitement thermique avant trempe : 82HT20HP3a

Les résultats obtenus à 27°C sont les présentés figure IV-47.

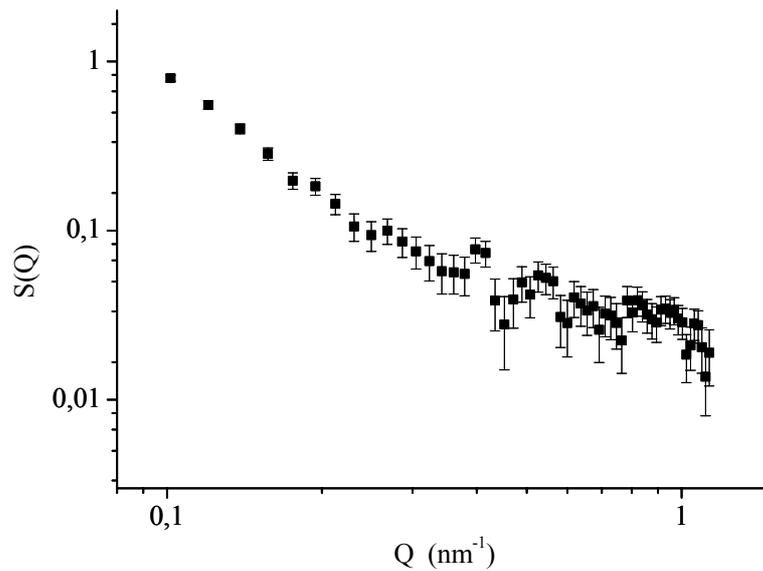


Figure IV-47 : Résultats DNPA obtenus avec le diffractomètre SANSII pour l'échantillon 82HT20HP3a à 27°C.

La figure IV-48 présente la courbe de Guinier obtenus à partir des données expérimentales et l'approximation linéaire permettant de déterminer le facteur de giration  $R_G$ .

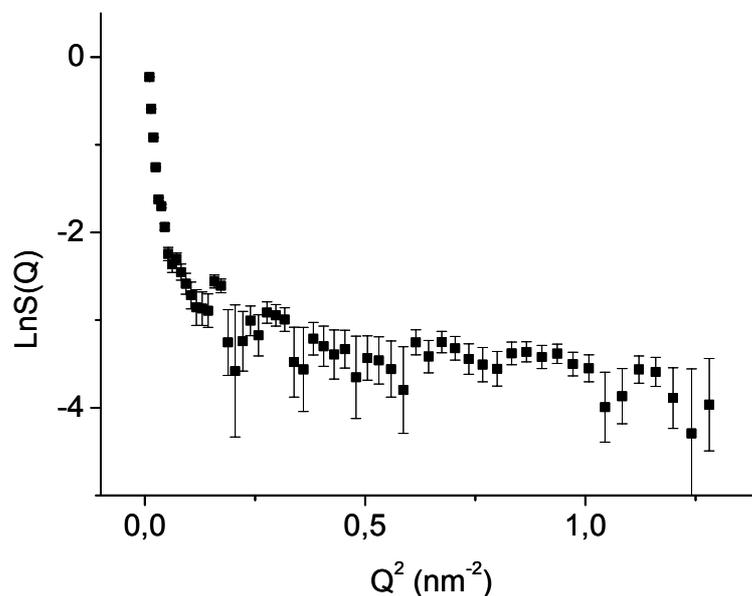


Figure IV-48 : Courbe de Guinier pour l'échantillon 82HT20HP3a à 27°C.

Ainsi que le montre la figure IV-49, aux larges valeurs de  $Q$ , il est possible d'obtenir un bon accord de la régression linéaire alors que c'est impossible aux faibles valeurs de  $Q$ .

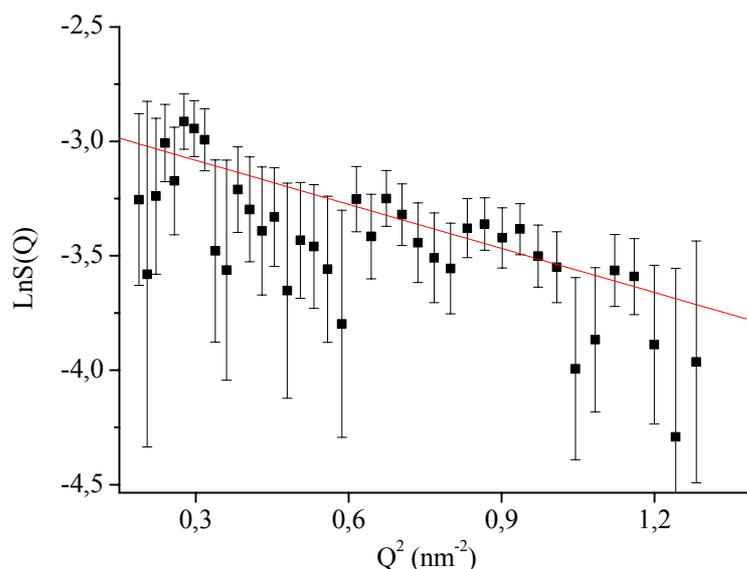


Figure IV-49 : Courbe de Guinier aux larges valeurs de  $Q$  pour l'échantillon 82HT20HP3a à 27°C (carrés) et approximation linéaire en trait plein.

La pente de la droite estimée passant par les points expérimentaux de la figure IV-49 aux larges valeurs de  $Q$  est -0,64 avec une erreur d'environ 0,10. La déviation standard de la régression linéaire sur 50 points utilisée est d'environ 0,74. Le rayon de giration est estimé à 1,39nm. Cette valeur du rayon de giration correspondrait, selon la loi de Guinier, à un domaine de  $Q$  inférieur à  $0,86\text{nm}^{-1}$  alors qu'il se situe pour les valeurs expérimentales entre  $0,43$  to  $1,13\text{nm}^{-1}$ . Il est à noter que les limites de la loi de Guinier ne sont pas strictes mais dépendent de la forme des entités diffusantes.

Figure IV-50 présente la variation  $\log S(Q)$  en fonction de  $\log Q$ . Le calcul de la pente permet, selon sa valeur, de déterminer la forme des entités diffusantes, selon la loi de Porod.

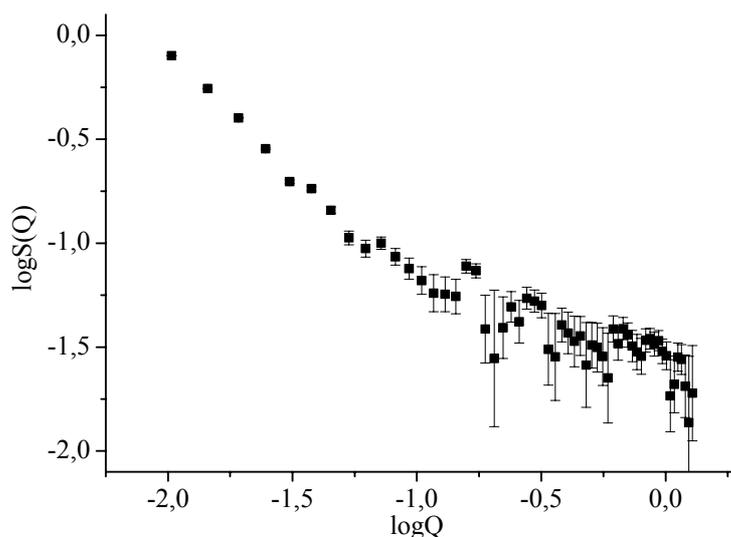


Figure IV-50 : Détermination de la possibilité d'application de la loi de Porod pour l'estimation de la forme des entités diffusantes pour l'échantillon 82HT20HP3a à 27°C.

La pente de la droite aux faibles valeurs de  $Q$  est de  $-1,12$  et aux grandes valeurs de  $-0,34$ . La loi de Porod ne s'applique pas ce qui fait supposer que les entités diffusantes ont des contours ni définis ni lisses.

Figure IV-51 présente la différence  $S_{27}(Q) - S_T(Q)$ , calculée à chaque température  $T$  du processus de dévitrification mesuré par DNPA entre  $77$  et  $377^\circ\text{C}$ , entre la section efficace à  $27^\circ\text{C}$ ,  $S_{27}(Q)$ , prise comme référence, et la section efficace de diffusion à  $T$ ,  $S_T(Q)$ .

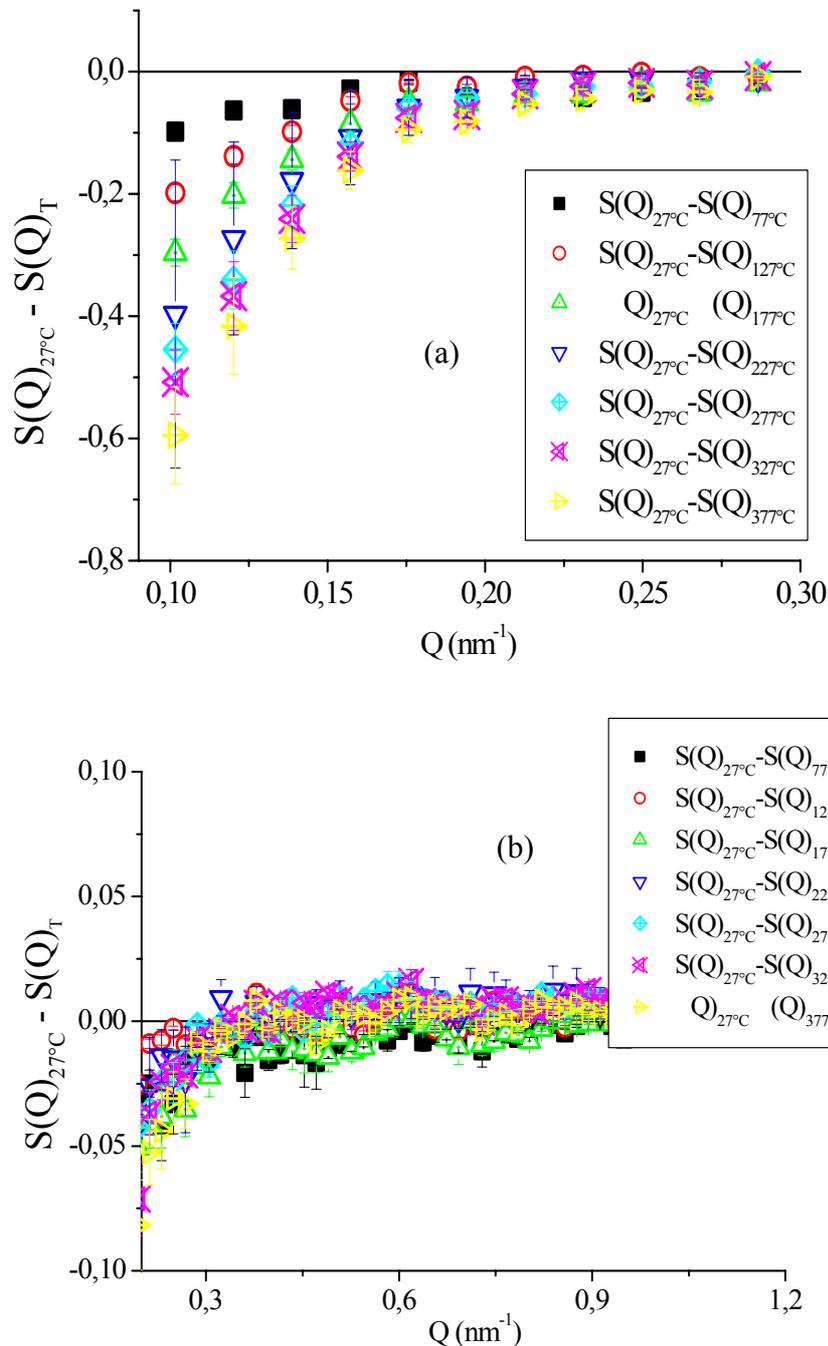


Figure IV-51 : Différence  $S_{27}(Q) - S_T(Q)$ , calculée à chaque température  $T$  du processus de dévitrification mesuré par DNPA, en fonction de  $Q$ , entre  $77$  et  $377^\circ\text{C}$ : (a) Tout le domaine de  $Q$ . (b) Aux grandes valeurs de  $Q$ .

Le programme GIFT est utilisé afin d'estimer la distribution des entités diffusantes dans les échantillons analysés. Les résultats obtenus sont présentés figure IV-52. Les paramètres utilisés pour le calcul sont pris égaux à ceux utilisés pour l'autre échantillon de la paire, 82NT20HP3b.

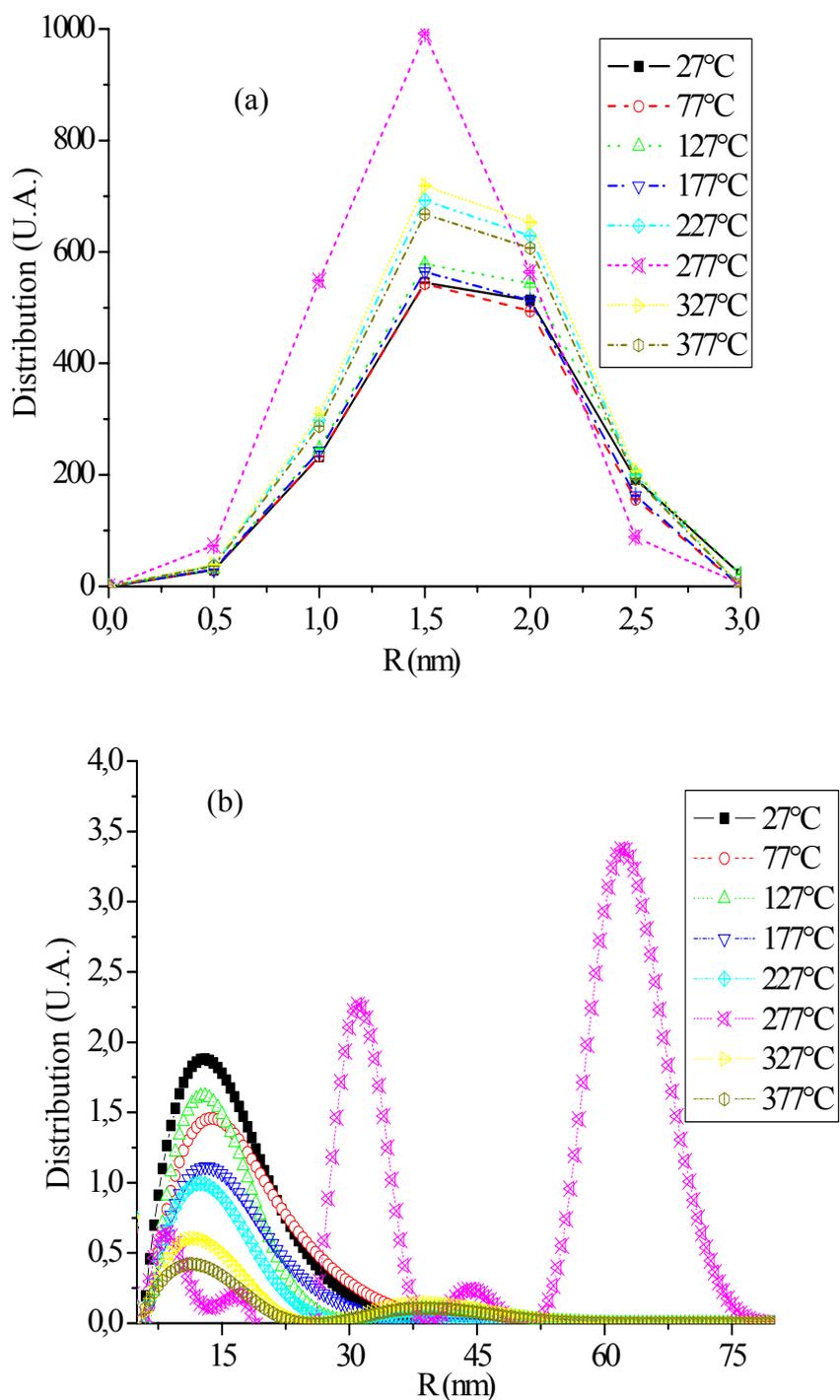


Figure IV-52 : Estimation des distributions d'entités diffusantes dans l'échantillon 82HT20HP3a obtenues avec le programme GIFT, pour deux domaines de tailles (a) et (b).

A partir de ces résultats, les conclusions suivantes peuvent être données :

- A 27°C, deux familles d'entités diffusantes existent dans l'échantillon, une de petites tailles, une de grandes tailles.
- Entre 27 et 227°C, le nombre des entités diffusantes de grandes tailles diminue et celui des entités de petites tailles augmente.
- A 277°C, plusieurs familles de grandes tailles apparaissent, dont deux très importants, de très grandes tailles. Le nombre d'entités de petites tailles augmente également.
- Après 377°C, toutes ces familles ont disparu. Il ne reste que deux petites familles de tailles moyennes et une de petites tailles. Les nombres d'entités dans toutes les familles diminuent de 327 à 377°C.

#### **IV.3.d. Conclusions sur la dévitrification des rubans étudiés**

Trois techniques ont été utilisées pour étudier la dévitrification des rubans : la calorimétrie, la diffraction des rayons X et la diffusion des neutrons aux petits angles. Les conclusions sont les suivantes :

- 1) La dévitrification est significativement retardée par un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.
- 2) Les transformations et les phases apparaissant au cours de la dévitrification sont très différentes en fonction de l'existence ou pas de cette surchauffe.
- 3) Les rubans ayant subi le traitement thermique ont moins d'entités diffusantes par neutrons aux petits angles et de plus petites tailles.

## IV.4. Qualité des rubans

La qualité, la reproductibilité des amorphes métalliques ou des verres métalliques fabriqués, de quelque manière que ce soit, sont, d'après la littérature, influencées de deux façons (22):

- (1) L'inhomogénéité; qui se traduit par la fluctuation des dimensions, de la composition, des conditions de solidification, d'anisotropie, etc.

Dans le cas de rubans produits par trempe sur roue, l'inhomogénéité dans les dimensions est très fréquente: en largeur et surtout en épaisseur le long d'un ruban ou dans la largeur. La rugosité d'un ruban peut atteindre 10% ou plus de la valeur d'épaisseur moyenne, ce qui peut avoir des conséquences désastreuses sur les propriétés macroscopiques ultérieures, en particulier le comportement mécanique (29,130). Les paramètres de fabrication importants sont ceux qui ont un impact sur la viscosité, la tension superficielle et sur les dimensions de l'alliage au cours de la solidification à la surface de la roue. Ce sont entre autres: la pression du gaz d'éjection, l'orientation et les dimensions de l'orifice, la distance entre l'orifice et la surface de la roue, la vitesse de rotation de la roue, la température du liquide juste avant la trempe et plus généralement les propriétés physiques du liquide précurseur, telles que la viscosité.

- (2) La mauvaise qualité de certains rubans peut aussi résulter de la présence de défauts de trempe qui rend les propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques, non reproductibles et non fiables (29,130-132,162,171,180-182).

Ces défauts sont de deux sortes: soit localisés en surface, soit localisés au cœur du ruban. Ces défauts résultent en une grande dispersion des propriétés macroscopiques des rubans. Ils sont décelables, après rupture du ruban, lors de la fractographie car ils apparaissent comme nuclei de rupture. Un verre métallique a ainsi été considéré dans certaines études comme un composite (matrice ductile)-(défauts de trempe) pour l'interprétation des propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques et anticorrosives (31). La présence de ces défauts est analysée au cours de la fractographie (Chapitre IV.5.b.).

La qualité des rubans produits est très importante pour ne pas attribuer à l'étude de la structure amorphe un phénomène qui n'est pas intrinsèque au matériau.

#### IV.4.a. Composition

La composition des lingots initiaux et des rubans a été analysée de la composition par voie chimique par le groupe de M. Kramer au Ames Laboratory, Etats-Unis. Les résultats obtenus sont présentés au tableau IV-4 :

Tableau IV-4 : Composition déterminée par voie chimique par le groupe de M. Kramer.

Echantillon	Pd (mol)	Si (mol)	O (mol)	Total (mols)	Pd (at%)	Si (at%)	O (at%)	+/-
Lingot I_NT	0,89	0,18	0	1,07	82,93	17,07	0	0,1
Rubans du lingot I_NT	0,89	0,19	0	1,08	82,79	17,21	0	0,1
Lingot II_HT	0,89	0,19	0,0001	1,08	82,06	17,93	0,01	0,11
Rubans du lingot II-HT	0,89	0,2	0	1,09	81,73	18,27	0	0,11

Plusieurs conclusions peuvent être faites à partir de ces résultats:

- Les résultats de compositions ne sont pas homogènes d'un lingot à l'autre, ni d'un ruban à l'autre.
- Le traitement du liquide précurseur avant trempe induit la présence d'oxygène qui disparaît ensuite lors de la fabrication du ruban.
- Les rubans ayant subi un traitement thermique du liquide précurseur ont une composition plus proche de la composition souhaitée.
- Une différence de composition de l'ordre de 1 at% est observée entre les rubans NT et HT. Si cette différence est significative, compte tenu du nombre limité d'analyse et du caractère local de la mesure, elle pourrait induire des différences structurales et microstructurales entre les échantillons de type NT et ceux de type HT. Ces différences s'ajouteraient à celles provenant de la surchauffe.

#### IV.4.b. Profilométrie

La profilométrie a été utilisée pour déterminer de façon quantitative les variations d'épaisseur dans la longueur et la largeur des rubans produits. Les mesures ont été effectuées avec l'appareil disponible dans le groupe de D. Sordelet à Ames Laboratory, Etats-Unis. Pour chaque échantillon, cinq mesures ont été effectuées, dans les mêmes conditions, avec un pas de 0,8mm et une vitesse de 0,5mm/s.

La rugosité de la surface des rubans affecte directement la mesure d'épaisseur en introduisant une erreur pouvant être très large. Les résultats obtenus sur différents échantillons sont présentés en annexe A8.

Un exemple est donné figure IV-53 pour une paire d'échantillons ayant les mêmes paramètres de fabrication, l'un ayant subi un traitement du liquide précurseur avant trempe, l'autre non. Pour chaque figure sont indiqués les paramètres de production et sont présentés pour chacun des deux échantillons, les profils mesurés de la face roue ainsi que de la face opposée, la face libre.

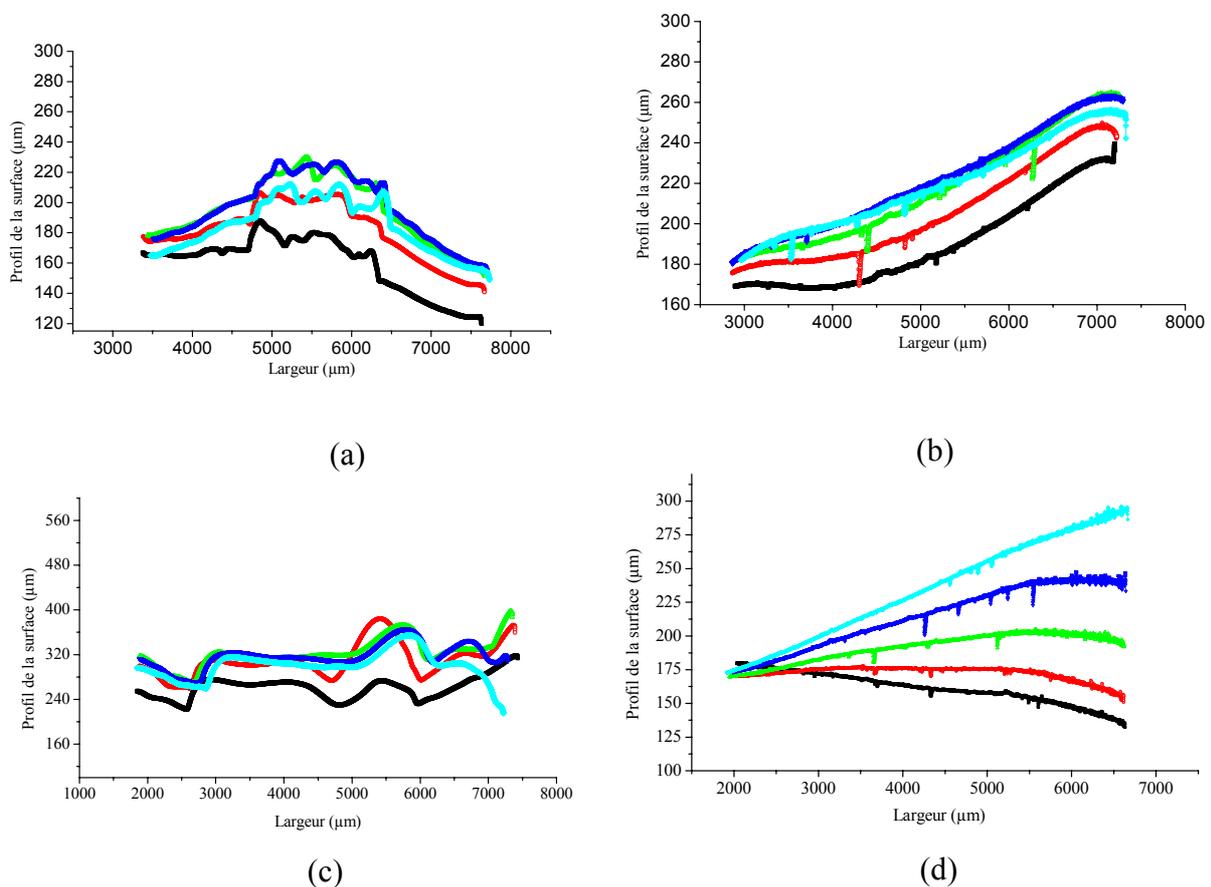


Figure IV-53 : Profil mesuré de la face roue (b) et (d) et de la face libre (a) et (c) pour les échantillons 82NT40MP2b (a) et (b) et 82HT40MP2 (c) et (d) ayant les mêmes conditions de préparation, sauf l'existence (a) et ou pas d'un traitement thermique du liquide avant trempe.

Les conclusions qui peuvent être tirées de ces résultats sont les suivantes:

- Les deux faces, côté roue et côté libre, sont très différentes, la première étant beaucoup plus lisse que la seconde, très rugueuse.
- La longueur de la partie centrale fluctuante, observable sur la face libre, varie avec la vitesse de rotation de la roue: Elle est de 1500 $\mu\text{m}$ , 1800 $\mu\text{m}$ , 2200 $\mu\text{m}$  et 2800 $\mu\text{m}$  pour des vitesses de 40m/s, 30m/s, 20m/s et 10m/s, respectivement.

#### **IV.4.c. Conclusion sur la qualité des rubans étudiés**

Les rubans étudiés présentent des fluctuations de compositions, en particulier avec l'existence ou pas d'un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.

La surface des rubans présente une forte rugosité sur la face libre.

La rugosité sur la face libre est fonction de la vitesse de rotation de la roue. Cette rugosité différente d'un échantillon à l'autre selon les conditions de fabrication implique par conséquent un biais dans la mesure de l'épaisseur, qui dépend de la vitesse de rotation. Ce biais doit être pris en compte dans l'interprétation des résultats utilisant les valeurs d'épaisseur, comme les résultats d'essais mécaniques.

## IV.5. Propriétés mécaniques

### IV.5.a. Détermination du facteur d'intensité de contrainte

Les bonnes propriétés mécaniques font partie des caractéristiques remarquables des rubans de verres métalliques. Ces matériaux associent en effet à la fois une grande dureté et une grande tenacité (183). De nombreuses études rapportent que la rupture dans les verres métalliques se produit par cisaillement localisé. De même, il a été montré que ces matériaux suivent parfaitement les lois de la mécanique de la rupture des milieux parfaitement plastiques (22,31,119,120,123,124,128,131,162,183). Ce comportement peut se résumer comme suit : lorsqu'une plaque mince d'un tel milieu, possédant une fissure de longueur  $2a$  est soumise à une contrainte,  $\sigma$ , le matériau résiste à la propagation de la fissure en développant une zone de déformation plastique en fonds de fissure. Le champ de contraintes et déformations en avant de la fissure est parfaitement décrit et déterminé par le facteur d'intensité de contrainte,  $K$ . Par ailleurs, la valeur de ce facteur peut être déterminée par des caractéristiques macroscopiques de l'échantillon, telles que la contrainte appliquée, la longueur de la fissure et la géométrie de l'échantillon soumis à fissuration. Ce facteur a donc un double caractère, local et global. Le calcul du facteur d'intensité de contrainte est détaillé à l'annexe A2.

Des essais de traction simple ont été réalisés sur des éprouvettes entaillées. Pour chacun des essais, les dimensions de l'échantillon et de la fissure ont été mesurées afin de pouvoir ensuite estimer le facteur d'intensité de contrainte à la rupture  $K_{IF}$ . La détermination exacte de l'épaisseur a été la plus difficile, les variations étant très larges dans de nombreux cas.

Les figures IV-54 à IV-57 présentent les résultats pour différentes vitesses de rotation de la roue pour les échantillons fabriqués avec et sans traitement du liquide précurseur avant trempe. Les résultats ont été groupés par valeur de la vitesse de rotation de la roue pour tenter de s'affranchir du biais introduit par la rugosité différente de la face libre en fonction de ce paramètre dans les valeurs d'épaisseur.

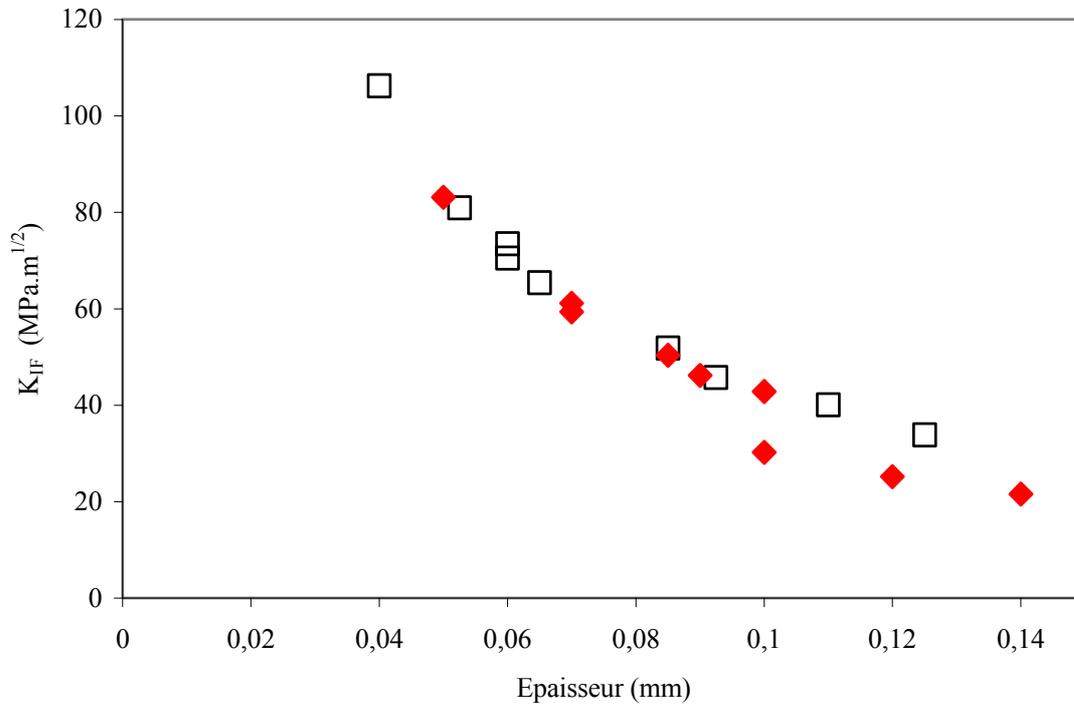


Figure IV-54: Variation du facteur d'intensité de contrainte à la rupture en fonction de l'épaisseur moyenne pour les échantillons fabriqués avec une vitesse de rotation de la roue de 10m/s. Symboles pleins : HT. Symboles vides : NT.

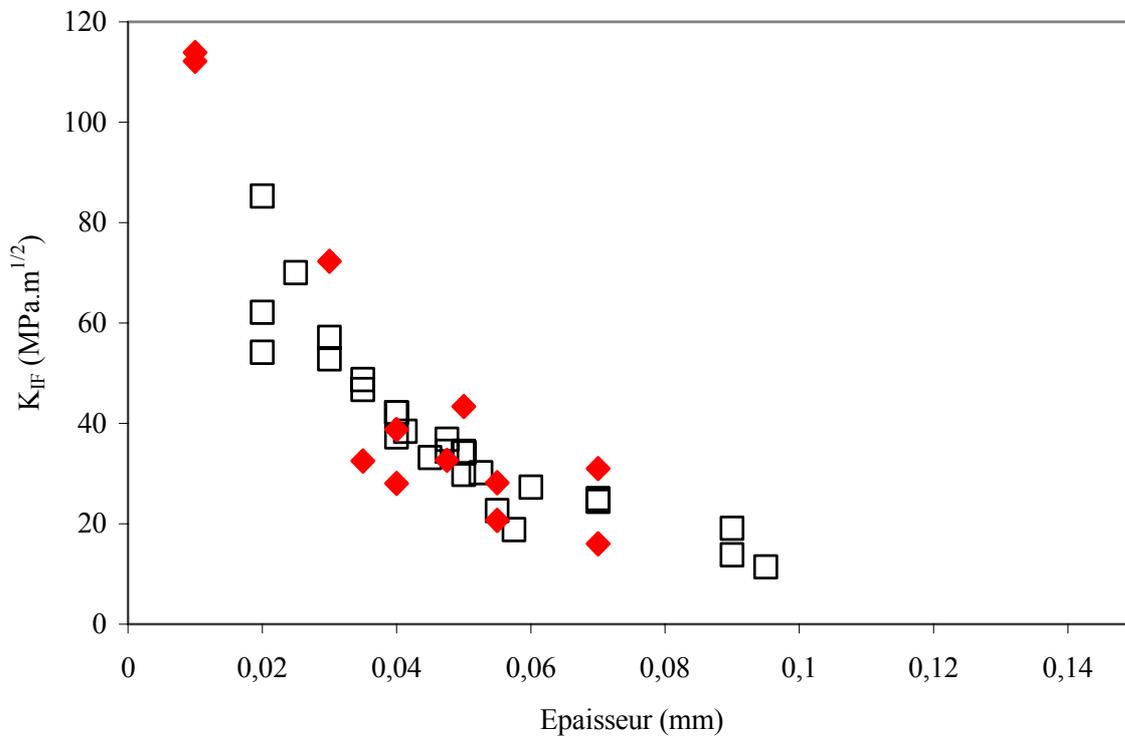


Figure IV-55: Variation du facteur d'intensité de contrainte à la rupture en fonction de l'épaisseur moyenne pour les échantillons fabriqués avec une vitesse de rotation de la roue de 20m/s. Symboles pleins : HT. Symboles vides : NT.

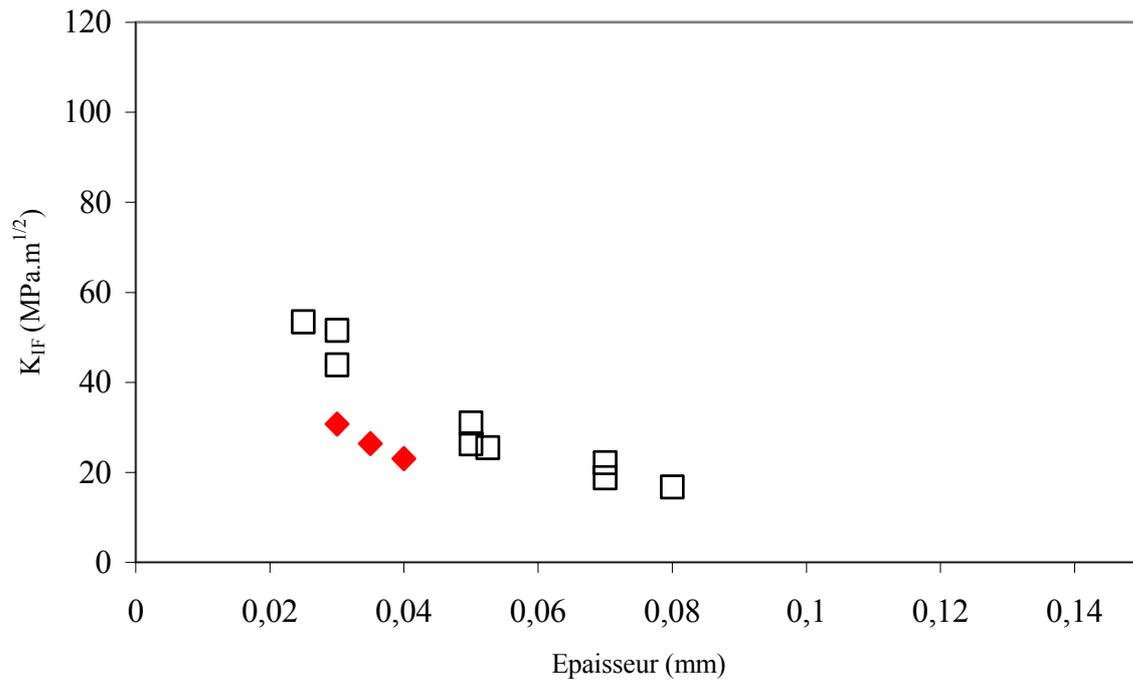


Figure IV-56: Variation du facteur d'intensité de contrainte à la rupture en fonction de l'épaisseur moyenne pour les échantillons fabriqués avec une vitesse de rotation de la roue de 30m/s. Symboles pleins : HT. Symboles vides : NT.

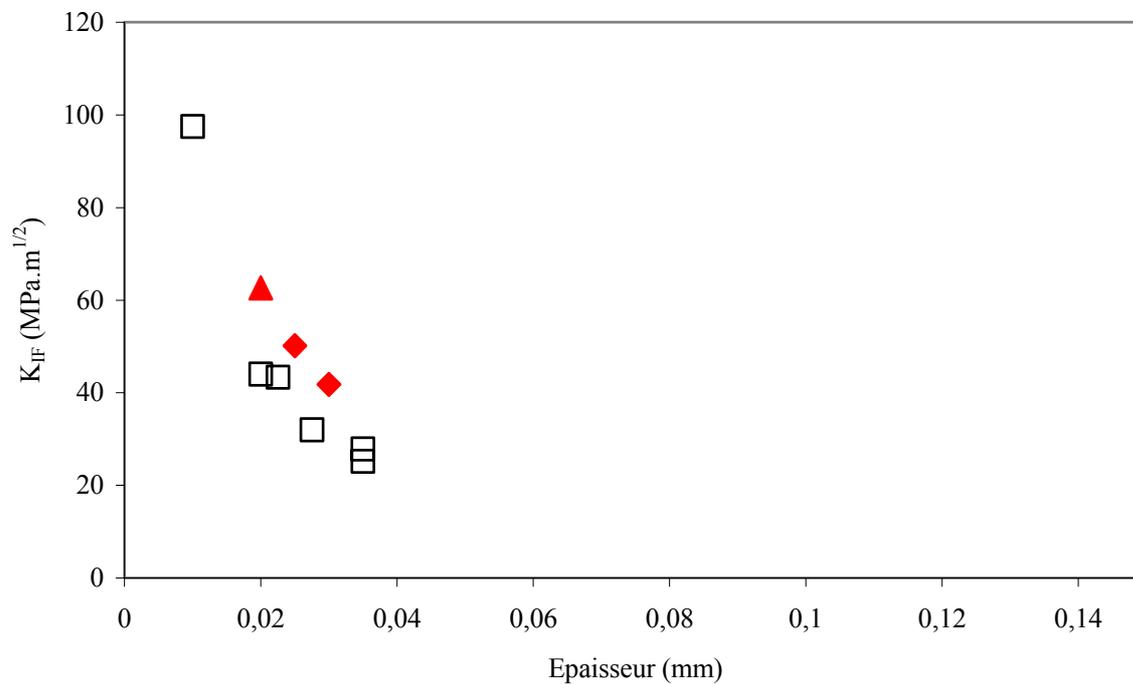


Figure IV-57: Variation du facteur d'intensité de contrainte à la rupture en fonction de l'épaisseur moyenne pour les échantillons fabriqués avec une vitesse de rotation de la roue de 40m/s. Symboles pleins : HT. Symboles vides : NT.

Des figures IV-54 à IV-57, les conclusions sont les suivantes :

- Pour l'ensemble des échantillons, groupés par conditions de fabrication similaires, les valeurs de  $K_{IF}$  mesurées suivent la variation attendue en fonction de l'épaisseur moyenne.
- Le traitement thermique du liquide précurseur avant trempe permet de fabriquer des échantillons de qualités similaires, mais avec des épaisseurs plus importantes. Cependant

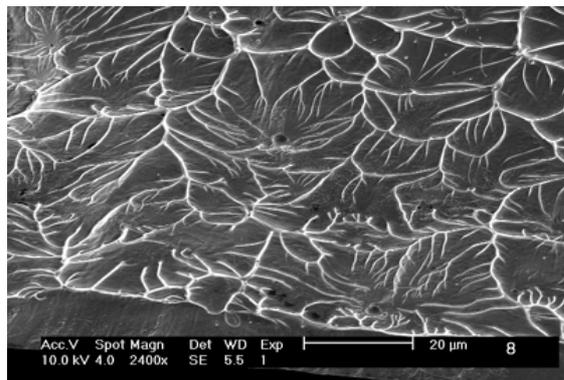
#### IV.5.b. Fractographie

Certaines des surfaces de rupture ont été soigneusement examinées par microscopie électronique à balayage, sur la base des critères suivants :

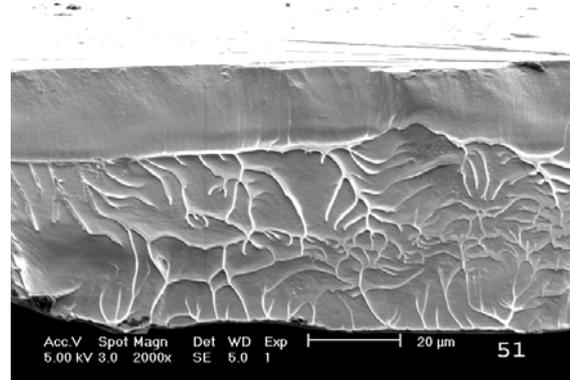
- Il y a équivalence, pour les rubans de verres métalliques, (Cf. annexe A2 et les études correspondantes (22,119,120,132)), entre les caractéristiques suivantes : aspect de la surface de rupture, forme de la courbe R, forme de la variation  $K_c = f(2a)$  et taille relative de la zone plastique en fonds de fissure.
- Le faciès de rupture peut par conséquent indiquer la nature du mode local instantané de propagation de la fissure. Ainsi, le passage continu de conditions de contraintes planes à déformations planes suit l'évolution du faciès de rupture suivante : veines peu denses, veines denses, chevrons rugueux, chevrons plats, surface de type verre silicaté.

L'origine des veines, caractéristiques de la rupture ductile des verres métalliques, a été attribuée à la localisation de la déformation plastique au cours de la rupture (184). Un détail de ces observations n'a pas été jugé nécessaire puisqu'elles utilisent largement les études de la littérature pour ce type d'analyses (22,29,31,130-132,168).

Les figures IV-58 à IV-61 présentent des exemples représentatifs de faciès de rupture observés.



(a)



(b)

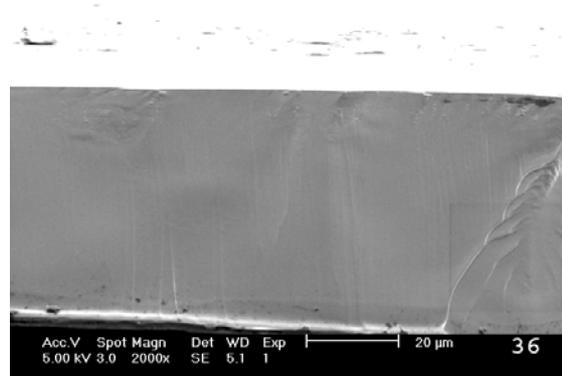


Figure IV-58 : Exemples représentatifs de faciès de rupture: (a) veines denses (b) veines moins denses (c) veines très peu denses.

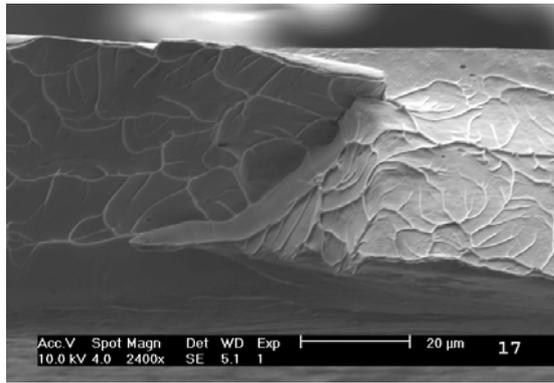
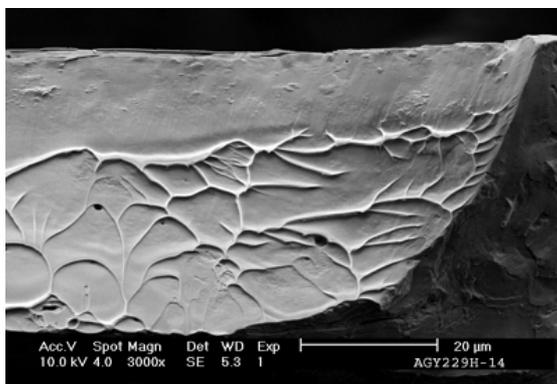
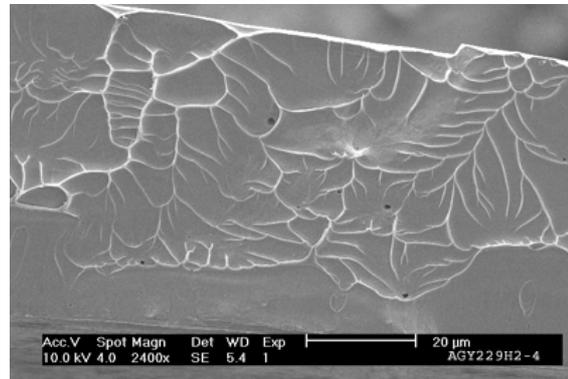


Figure IV-59 : Changement d'orientation de la surface de rupture de  $+45^\circ$  à  $-45^\circ$  de la direction de la contrainte appliquée.

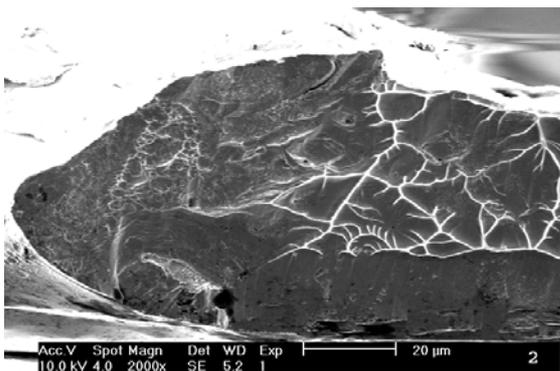


(a)

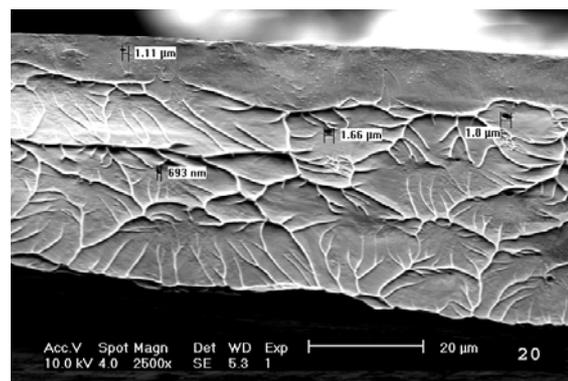


(b)

Figure IV-60 : Aspect de la surface de rupture en veines denses.



(a)

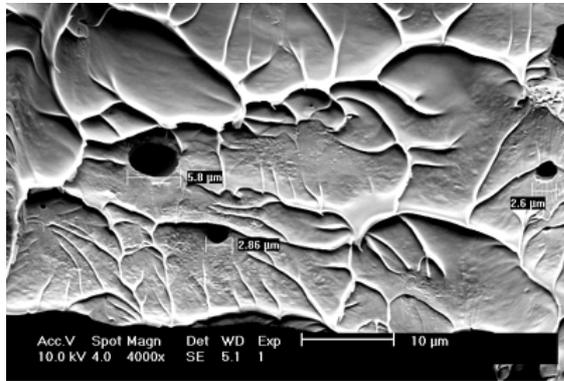


(b)

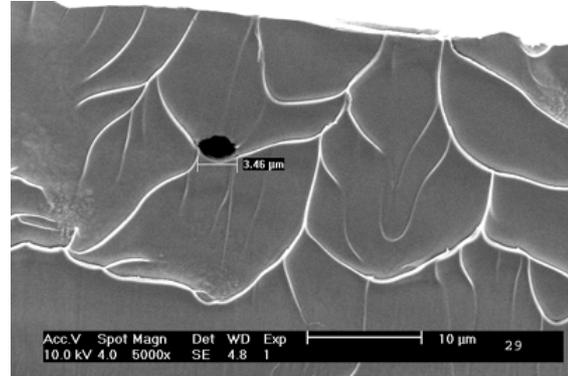
Figure IV-61 : Zones, qui se suivent, de début de propagation de la fissure, (a) et (b), pour un échantillon 82NT20MP4d.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, la présence de défauts sur les surfaces de rupture observées a pu être détectée. Trois types de défauts ont pu être répertoriés : Des cavités, des pores, et des zones fragiles. Les figures IV-62 à IV-64 donnent des exemples représentatifs de ces défauts.

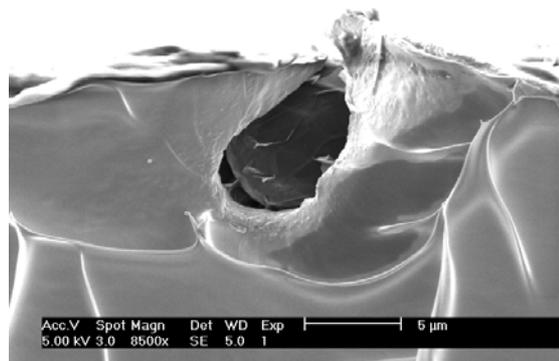
### Cavités



(a)



(b)

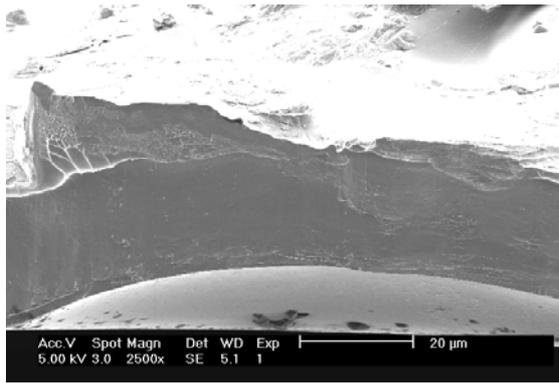


(c)

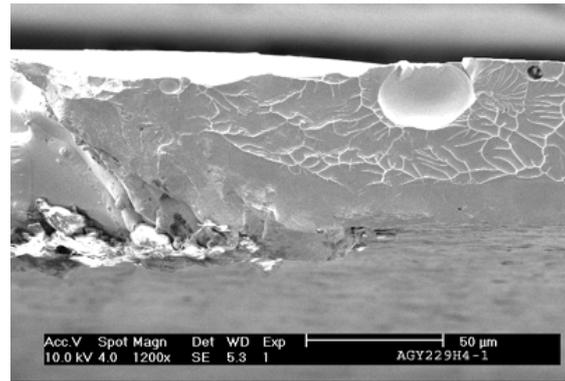
Figure IV-62 : Exemples de cavités observées.

La taille des cavités varie entre quelques microns et quelques dizaines de microns. Les cavités ne sont pas distribuées de façon homogène sur les surfaces de rupture où ils sont détectés. Ils sont majoritairement observés pour les échantillons n'ayant pas subi de traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.

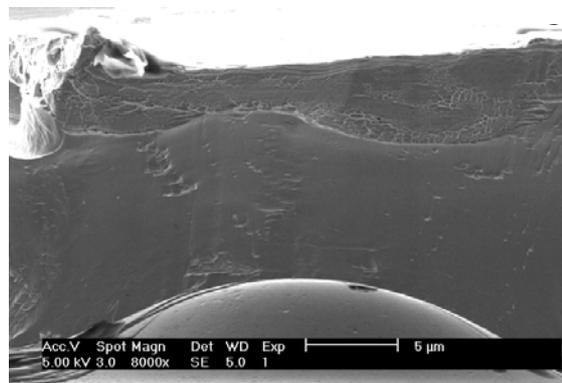
## Pores



(a)



(b)



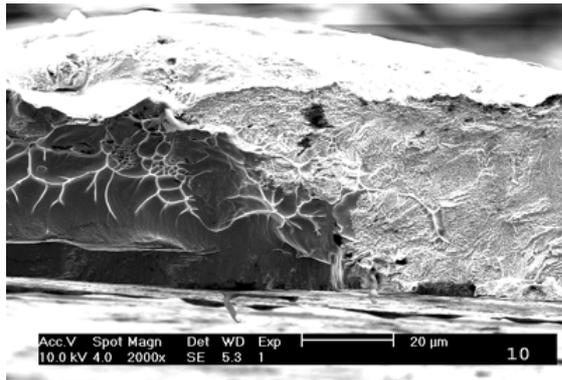
(c)

Figure IV-63 : Exemples de pores observés

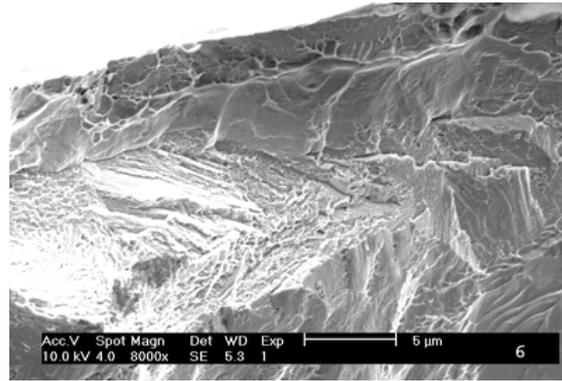
La taille des pores varie entre quelques dizaines à quelques centaines de microns. Ils sont situés sur la surface côté roue. La présence ou pas de ce type de défauts n'est pas influencé par l'existence ou pas d'un traitement thermique du liquide précurseur avant trempe. Ce type de défaut provient principalement de l'état de surface de la roue et de la nature du gaz dans l'enceinte de fabrication

Les cavités et les pores pourraient avoir comme origine un bulle de gaz: entre le liquide et la surface de la roue pour les pores et à l'intérieur du liquide pour les cavités.

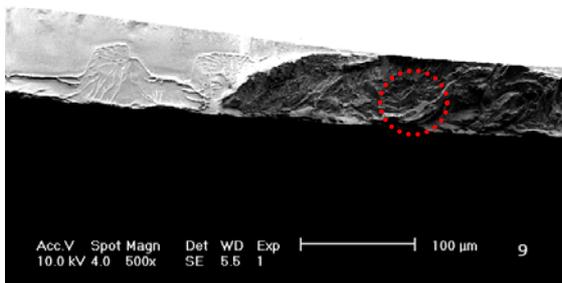
## Zones fragiles



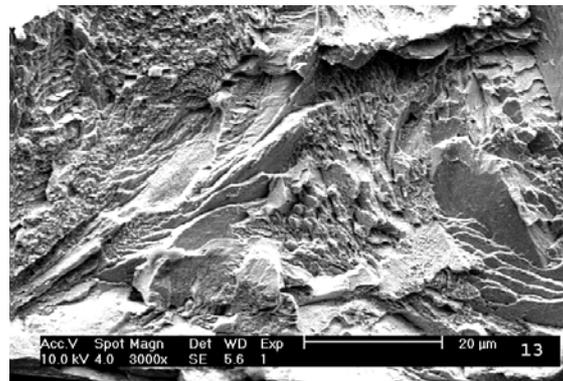
(a)



(b)



(c)



(d) Détail de la zone sélectionnée en (c)

Figure IV-64 : Exemples de zones fragiles observées : (a) et (b) zone probablement « moins amorphe ». (c) et (d) zone probablement cristalline.

Les zones fragiles pourraient provenir de fluctuations de compositions et/ou de fluctuations de vitesse de trempe et/ou de fluctuations d'épaisseur induisant localement soit un mode de propagation de la fissure différent, soit lors de la solidification une structure "moins amorphe" voire cristalline. La taille de ces zones fragiles peut atteindre dans certains cas jusqu'à quelques centaines de microns.

#### **IV.5.c. Conclusions sur les propriétés mécaniques des rubans étudiés**

Les résultats des mesures du facteur d'intensité de contrainte à la rupture sont en accord avec les prédictions de la mécanique de la rupture.

Le traitement thermique du liquide précurseur permet de prolonger en épaisseur le domaine d'existence de l'alliage sous forme de rubans.

Cette surchauffe permet d'améliorer les valeurs de  $K_F$  ainsi que d'améliorer la ductilité de la matrice.

La majorité des rubans étudiés présentent des défauts de surface sous la forme de pores ou de cavités. Ceci confirme l'influence de l'état de surface de la roue.

## V. CONCLUSIONS

### V.1. Rappels des conclusions partielles des différents chapitres

Les différentes analyses effectuées sur l'ensemble des rubans ont conduit aux conclusions partielles suivantes :

#### *1) Conclusions sur la structure atomique*

L'épaisseur des échantillons analysés varie entre quelques dizaines et quelques centaines de microns. Ainsi, la totalité de l'épaisseur des rubans est visible aux neutrons alors que seule une couche superficielle de quelques microns peut être analysée par rayons X sur la face étudiée. L'utilisation comparée des rayons X standard et des neutrons peut par conséquent permettre de localiser l'origine des structures observées.

Les résultats de diffraction des rayons X montre que la face roue contient plus souvent des germes cristallins que la face libre.

#### *2) Conclusions sur la microstructure*

L'influence des conditions de fabrication sur la microstructure des rubans est très importante, en particulier la taille de l'orifice d'éjection, la vitesse de rotation de la roue et la pression du gaz utilisé.

De plus, un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe résulte en des rubans de microstructure plus homogène. Les rubans ayant subi le traitement thermique ont moins d'entités diffusantes par neutrons aux petits angles et de plus petites tailles. Alors, qu'une absence de traitement thermique conduit à l'existence dans le ruban de zones hétérogènes de tailles plus extrêmes, plus de petites et plus de grandes.

#### *3) Conclusions sur la dévitrification*

La dévitrification est significativement retardée par un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.

Les transformations et les phases apparaissant au cours de la dévitrification sont très différentes en fonction de l'existence ou pas de cette surchauffe.

#### *4) Conclusion sur la qualité*

Les rubans étudiés présentent des fluctuations de compositions, en particulier avec l'existence ou pas d'un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.

La surface des rubans présente une forte rugosité sur la face libre.

La présence de nombreux défauts de surface, en particulier des cavités et des pores, indique l'influence très importante de l'état de surface de la roue lors de la fabrication

### ***5) Conclusions sur les propriétés mécaniques***

Les résultats des mesures du facteur d'intensité de contrainte à la rupture sont en accord avec les prédictions de la mécanique de la rupture.

Le traitement thermique du liquide précurseur permet de prolonger en épaisseur le domaine d'existence de l'alliage sous forme de rubans.

Cette surchauffe permet d'améliorer les valeurs de  $K_F$  ainsi que d'améliorer la ductilité de la matrice.

## V.2. Reproductibilité de la technique de trempe sur roue

La reproductibilité de la structure, microstructure et surtout des propriétés d'un matériau est fondamentale pour garantir une utilisation sans catastrophes. Dans le cas des verres métalliques, la technique de trempe sur roue présente de très nombreux paramètres de fabrication qui rendent la reproductibilité assez difficile à réaliser.

Dans le cas particulier des rubans de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  étudiés, plusieurs paramètres, en particulier la vitesse de rotation de la roue, ont une influence systématique sur la structure, microstructure et sur les propriétés mécaniques. Cependant, on peut supposer que pour des conditions de fabrication théoriquement identiques, c'est à dire pour exactement les mêmes paramètres de fabrication, la structure, la microstructure et les propriétés macroscopiques sont identiques, dans une faible marche de variation. Comme mentionnée plus haut, seul l'état de surface de la roue peut avoir été différent d'un lot à l'autre ainsi que les conditions exactes de surchauffe du lingot initial. En effet, l'importance de l'influence de ces deux paramètres n'était pas partagée par l'équipe de M. Kramer et de D. Sordelet qui préparait les échantillons pour nous. Nous n'avons par conséquent pas pu ni vérifier l'exactitude de ces paramètres, ni en demander un control plus précis.

Pour cependant étudier la reproductibilité des rubans, différents lots ont été fabriqués avec exactement les mêmes paramètres. Le nom générique est donc identique, sauf la dernière lettre indiquant le lot : 82HT20SP2, A et D à L. Pour les comparer, la technique rapide de diffraction des rayons X a été utilisée sur la face libre des rubans.

Les résultats obtenus sont présentés figure V-1, après normalisation de l'intensité du pic principal et décalage vertical des courbes l'une par rapport à l'autre pour plus de clarté.

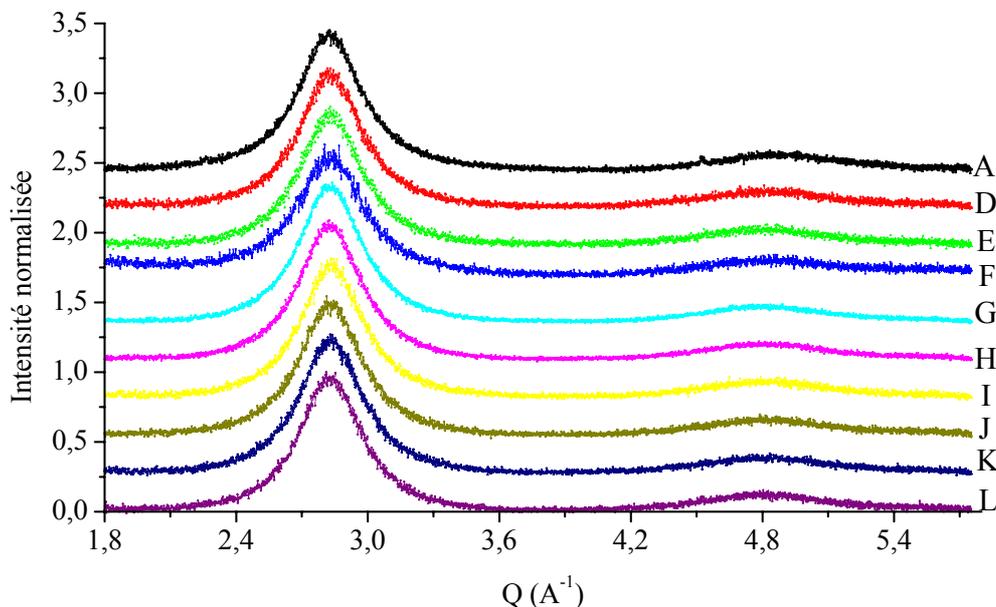


Figure V-1 : Résultats de diffraction des rayons X d'échantillons 82HT20SP2, A et D à L

Les rubans semblent apparemment donner le même spectre. Pour plus de détails, en utilisant toujours une technique sur site, des mesures de température de cristallisation lors de la

dévittrification des rubans ont été réalisées. Les analyses calorimétriques ont été effectuées avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et une masse d'échantillon constante, d'environ 90mg.

Les résultats obtenus, après normalisation par rapport à la masse d'échantillon, sont présentés figure V-2.

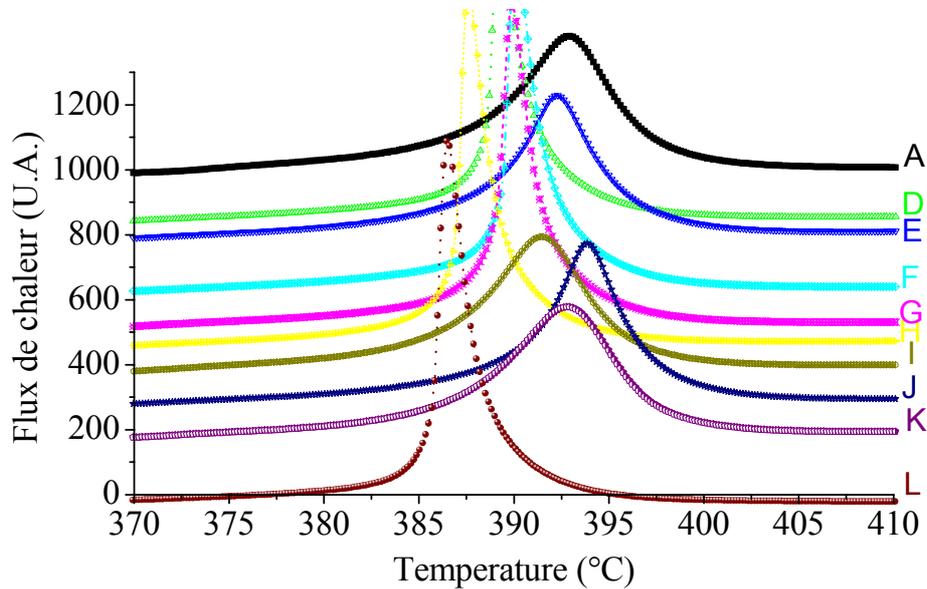


Figure V-2 : Courbes calorimétriques obtenues pour les échantillons 82HT20SP2, A et D à L

Les courbes obtenues ne sont apparemment pas identiques, malgré des paramètres de fabrication en théorie identiques. Pour une analyse plus quantitative des différences observées, la position du pic de cristallisation et son enthalpie sont représentées pour chaque lot à la figure V-3.

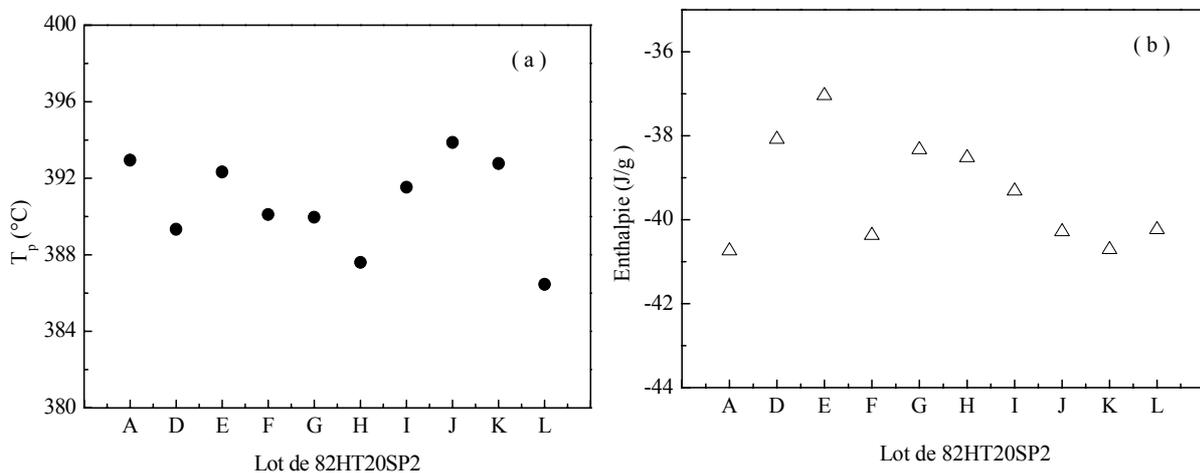


Figure V-3 : Position du pic de cristallisation et son enthalpie pour 82HT20SP2, A et D à L.

La position du pic de cristallisation varie entre 386 et 394°C et leur enthalpie entre 37J/g et 40,7J/g. Ces différences conduisent aux conclusions suivantes :

- L'importance de l'état de surface de la roue, mais aussi de la qualité du lingot initial, n'est pas négligeable.
- La reproductibilité des caractéristiques de rubans est un réel problème dans le cas de la technique de trempe sur roue.

### **V.3. Influence du traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe**

Plusieurs études ont montré l'influence de l'état du liquide précurseur avant la trempe sur l'ensemble des caractéristiques du produit de solidification, qu'il soit un acier ou un ruban amorphe : structure, microstructure, propriétés, qualité (35,48,156-158).

Ainsi, les rubans étudiés ont été fabriqués après une étude préalable des propriétés macroscopiques de l'alliage liquide afin de déterminer les conditions nécessaires de préparation à la fois du lingot initial et du ruban pour obtenir les meilleurs résultats.

Les résultats présentés au chapitre IV montre que les échantillons fabriqués avec un traitement thermique du liquide précurseur sont très différents de ceux n'ayant pas subi une telle surchauffe :

- La différence dans les valeurs de la position du pic de cristallisation sont de plus de 10°C, qui est significativement au-dessus de la dispersion observée au paragraphe précédent pour dix lots fabriqués avec théoriquement les mêmes paramètres.
- L'augmentation de la température de cristallisation est une amélioration significative et très importante pour l'utilisation des verres métalliques. En effet, leur transformation irréversible jusqu'à dévitrification dès le début d'un recuit est un des désavantages pour de très nombreuses applications industrielles. De plus, les phases observées au cours de la dévitrification sont très différentes pour les deux types d'échantillons.
- Les échantillons avec recuit présentent moins d'entités diffusantes par diffusion des neutrons aux petits angles et moins de défauts de trempe sur les surfaces de rupture. Ils sont par conséquent plus homogènes.
- Les épaisseurs obtenues sont plus grandes. Le traitement du liquide avant la trempe permet d'améliorer l'amorphisabilité de l'alliage.
- La matrice observée sur les surfaces de rupture présente un aspect légèrement plus homogène et ductile. Par ailleurs, les valeurs du facteur d'intensité de contrainte à la rupture sont aussi légèrement supérieures.

## V.4. Résolution des différentes techniques d'analyse utilisées

De très nombreuses techniques ont été utilisées pour tenter de définir les caractéristiques des termes « amorphe » et « vitreux ». Les conclusions sont les suivantes :

- La technique de production de l'état vitreux nécessite une très bonne connaissance préalable des caractéristiques de l'état liquide, en particulier au cours de cycles thermiques chauffage-refroidissement et au cours de cycles chauffage-solidification, bien au-dessus de la température de fusion de l'alliage.
- La fabrication de l'état vitreux doit tenir compte rigoureusement des conclusions de l'étude de l'état liquide pour pouvoir optimiser la reproductibilité, la qualité et les performances des rubans produits. Cette adéquation rigoureuse n'a été réalisée que partiellement du fait du désaccord avec nos collègues américains sur l'influence que peut avoir un traitement préalable du liquide précurseur avant trempe.
- Certains autres paramètres, tels que la reproduction minutieuse d'un état parfait de la surface de la roue avant toute trempe est primordiale pour éviter les défauts de surface. L'influence de ce paramètre n'a été que très peu prise en compte par nos collègues américains. Le polissage entre deux fabrications n'était que très réduit.

En conséquence, seulement lorsque des rubans de qualité reproductibles sont fabriqués, l'étude de la nature de l'état « amorphe » du matériau « vitreux » peut être envisagée. La référence à la technique utilisée pour la caractérisation est alors fondamentale :

- La calorimétrie permet d'estimer le vieillissement et la stabilité des rubans fabriqués. Cette estimation est fondamentale pour leur utilisation ultérieure.
- La diffraction des rayons X standard permet de définir l'état cristallin ou la présence de germes cristallins dans les premières couches micrométriques de la surface. Cette caractérisation permet de détecter les défauts de surface et l'influence du polissage de la roue avant trempe. Cette caractérisation est très importante pour l'utilisation des propriétés de surface des verres métalliques, en particulier les propriétés anti-corrosives mais aussi les propriétés mécaniques. Cependant, du fait, de la profondeur de pénétration très réduite des rayons X, la diffraction des rayons X standard ne permet pas de dire qu'un matériau est amorphe. La diffraction des neutrons est beaucoup plus performante.
- Des méthodes à différentes échelles sont nécessaires pour la caractérisation de l'état amorphe. Ainsi les méthodes neutroniques présentent une plus large statistique et analysent une plus grande quantité de matière. En particulier, la complémentarité neutrons-X permet de localiser les germes cristallins détectés, en surface ou au cœur.
- Des techniques plus locales, telles que la microscopie électronique à transmission, peuvent apporter une information plus fine de la structure. Cependant, la préparation des échantillons et la représentativité de l'échantillonnage doivent être rigoureusement prise en compte pour l'interprétation et la validation des conclusions.

Il est par conséquent indispensable lorsqu'un matériau est étiqueté « amorphe » de préciser la méthode qui a conduit à cette étiquette afin de définir l'échelle de la détermination. Sur les très nombreux échantillons fabriqués, quasiment aucun ne peut être qualifié de façon absolue d'« amorphe ».

## V.5. Conclusions générales

Le but de l'étude était la définition du terme « amorphe » par l'analyse comparative de rubans de  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  en termes de production, structure, microstructure et qualité. Dans cette étude, pour définir l'état amorphe, les trois aspects suivants ont été considérés :

- La reproductibilité de la technique de fabrication.
- L'existence ou non d'un traitement thermique du liquide du lingot initial.
- La résolution de la technique d'analyse utilisée.

Des échantillons du système Pd-Si ont été produits par solidification ultra rapide sur roue, avec différents paramètres, entre autres la vitesse de rotation de la roue, la pression du gaz d'éjection, les dimensions de l'orifice d'éjection, la température de trempe et l'existence ou non d'un traitement thermique du liquide avant la trempe, etc. Les échantillons ont été ensuite analysés avec plusieurs techniques, entre autres la diffraction des rayons X et des neutrons, la diffusion des neutrons aux petits angles, la microscopie électronique à transmission, la calorimétrie, les essais mécanique, la fractographie par microscopie électronique à balayage.

Plusieurs conclusions résultent de l'étude :

### 1) *Qualité amorphe du matériau vitreux*

Si l'on considère que le terme « vitreux » réfère au mode (à partir de l'état liquide) et à la technique de production et qu'« amorphe » fait référence à la position de la structure sur l'échelle entre ordre et désordre, l'influence de l'état du liquide précurseur est indiscutable sur la qualité amorphe d'un matériau vitreux. Un traitement du liquide résulte en effet en un matériau plus homogène, de structure plus fine. Ces conclusions se retrouvent dans la littérature à propos des matériaux classiques, tels que les aciers ou les alliages à base de titane ou d'aluminium.

La nature parfaite de la surface de trempe est incontournable pour obtenir des échantillons sans défauts de surface qui sont dommageables pour toute analyse ou utilisation ultérieure, industrielle ou non. D'autres paramètres de fabrication, telle que la vitesse de rotation de la roue, ont également une influence sur la qualité de l'état vitreux résultant de la trempe, en particulier l'homogénéité en épaisseur.

### 2) *Référence à la technique d'analyse*

La comparaison des résultats obtenus avec les différentes techniques d'analyse montre que la définition du terme « amorphe » nécessite, pour être correcte, d'être donnée en référence à la technique utilisée ou en référence à une échelle d'analyse.

La préparation des échantillons est essentielle. Par exemple, dans le cas de la microscopie électronique à transmission, un léger recuit se produisant dans le processus de préparation peut provoquer l'apparition de germes cristallins et par conséquent altérer la conclusion sur la nature amorphe ou non de l'échantillon analysé.

La représentativité de l'échantillonnage utilisé est essentielle pour la validité de l'étiquette « amorphe » ou « non amorphe ». C'est le cas des conclusions données par les techniques locales telles que la microscopie électronique à balayage, la sonde atomique mais aussi pour les résultats de diffraction des rayons X standard du fait de la faible profondeur de pénétration dans le cas de la plupart des compositions d'amorphes métalliques.

### **3) Les controverses de la littérature**

Des controverses existent dans la littérature concernant les verres métalliques et les amorphes métalliques sur les différents aspects : structure, microstructure, propriétés, etc. Sans entrer dans le détail des controverses, le bilan suivant peut être fait :

- Les études rapportées dans la littérature font rarement état des paramètres utilisés lors de la fabrication des échantillons considérés, encore moins de la reproductibilité de la méthode ou de l'installation.
- De plus, rarement plusieurs techniques complémentaires sont utilisées pour caractériser la structure et/ou la microstructure des échantillons, par exemple neutrons/rayons X ou neutrons/microscopie ou rayons X/microscopie.
- De plus, dans le cas où des techniques locales sont utilisées, telles que la microscopie, rarement plusieurs échantillons, même issus d'un même lot, sont analysés.

De nombreuses différences existant dans la littérature pour, en théorie, une même composition et une même technique d'analyse s'expliquent souvent, a posteriori, par la qualité de l'état amorphe du matériau vitreux étudié, non par l'analyse différente d'une propriété intrinsèque de l'état amorphe pour la composition considérée.

### **4) Les verres métalliques massifs**

La présente étude a concerné des rubans, dont les dimensions maximales étaient de quelques centaines de microns. La littérature rapporte l'existence d'échantillons fabriqués avec des dimensions plus grandes et pour des vitesses de trempe beaucoup plus faibles. Ces matériaux sont pour cela souvent appelés « bulks » ou « verres métalliques massifs » ou encore « alliages amorphes massifs ». Les compositions de ces matériaux sont parfois les mêmes ou très proches de celles des amorphes métalliques de dimensions plus faibles.

Bien qu'ils soient parfois considérés comme une classe d'alliages différente des verres métalliques, les problèmes exposés dans l'ensemble de l'étude concernant la qualité de l'état vitreux, la référence à la technique d'analyse et les controverses de la littérature, mais aussi l'état amorphe, sont exactement les mêmes ou très similaires.

### **5) L'état amorphe**

Outre les problèmes évoqués plus haut de qualité d'échantillon ou de représentativité de l'échantillonnage, l'échelle de la définition est fondamentale pour le terme « amorphe ».

Les modèles numériques censés représenter la structure amorphe se heurtent aux mêmes problèmes de définition, aux mêmes problèmes d'échantillonnage et aux mêmes problèmes de référence à la technique d'analyse. Les modèles basés sur des données expérimentales ont le problème de trouver des résultats provenant d'échantillons « vraiment amorphes ». Les modèles théoriques ont le même problème de trouver les données expérimentales reflétant l'état amorphe qu'ils cherchent à représenter.

Enfin, les deux questions suivantes restent posées :

Les techniques actuelles les plus performantes et accédant à l'échelle la plus fine sont la diffraction des neutrons et la microscopie électronique à transmission. Mais quelle est la limite raisonnable de définition du terme « amorphe » pour un verre réel sur l'échelle entre ordre et désordre ?

Qu'est-ce que l'ordre parfait ? Existe-t-il un seul ordre parfait ou une infinité de représentations de l'ordre parfait ?



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 KLEMENT K., WILLENS R.H., DUWEZ P.  
Nature, 1960, 187, 869.
- 2 DUWEZ P., WILLENS R.H., CREWDSON R.C.  
Amorphous phase in Palladium-Silicon alloys.  
Journal of Applied Physics, 1965, 36, 2267.
- 3 BIGOT J.  
Alliages métalliques amorphes.  
Techniques de l'Ingénieur, 1996, M50.
- 4 BAGLEY B.G., DI SALVO F.J.  
Amorphous magnetism.  
New York : Ed. par A.M. DE GRAAF (Plenum), 1973, 43.
- 5 CHEN H.S.  
Thermodynamic consideration of formation and stability of metallic glass.  
Acta Met. 1974, 22, 1505.
- 6 KUI H.W., GREER A.L., TURNBULL D.  
Appl. Phys. Lett., 1984, 45, 615.
- 7 DREHMAN A.J., GREER A.L.  
Acta. Metall., 1984, 32, 323.
- 8 INOUE A., OHTERA K., KITA K., MASUMOTO T.  
Japan. J. Appl. Phys., 1988, 27, L2248.
- 9 INOUE A., ZHANG T., MASUMOTO T.  
Mater. Trans. JIM, 1989, 30, 965.
- 10 INOUE A., ZHANG T., MASUMOTO T.  
Mater. Trans. JIM, 1990, 31, 148.
- 11 LIN X.H., JOHNSON W.L.  
J. Appl. Phys., 1995, 78, 6514.
- 12 HAYS C.C., KIM C. P., JOHNSON W.L.  
Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1089.

- 13 HAYS C.C., SCHROERS J., GEYER U., BOSSUYT S., STEIN N., JOHNSON W.L.  
Mater. Sci. Forum, 2000, 343, 103.
- 14 CAHN R.W.  
Materials Science and Technology.  
Weinheim : Ed. par R.W. CAHN, P. HAASEN & E.J. FRAMER (VCH), 1991, 9, 493.
- 15 JONES H.  
Rapid solidification of metals and alloys.  
London: The Institution of Metallurgists, 1982.
- 16 MARCUS M., TURNBULL D.  
On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys.  
Mater. Sci. Eng., 1976, 23, 211.
- 17 TURNBULL D.  
J. Phys. (Paris), 1974, Colloque-4 35, 1.
- 18 DAVIES H. A.  
Amorphous metallic alloys.  
London: F. E. LUBORSKY (Butterworth) 1983, 8.
- 19 WARLIMONT H.  
Amorphous metals driving materials and process innovations.  
Mat. Sci. Eng. A, 2001, 304-306, 61.
- 20 <http://www.its.caltech.edu/~matsci/wlj/Johnson.html>
- 21 DAHLBORG M.  
A classical approach to describe and optimise macroscopic properties of metallic glasses.  
Nukleonika, 1994, 39, 47.
- 22 CALVO-DAHLBORG M.  
Structure and embrittlement of metallic glasses.  
Mater. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 833.
- 23 ANIKEENKO A.V., MEDVEDEV N.N.  
Polytetrahedral nature of the dense disordered packings of hard spheres.  
Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 235504.
- 24 ASTE T., SAADATFAR M., SAKELLARIOU A., SENDEN T.J.  
Investigating the geometrical structure of disordered sphere packings.  
Physica A, 2004, 339, 16.

- 25     ASTE T., SAADATFAR M., SENDEN T.J.  
Local and global relations between the number of contacts and density in monodisperse sphere packs.  
J. Stat. Mech., 2006, P07010.
- 26     KANSAL A.R., TORQUATO S., STILLINGER F.H.  
Computer generation of dense polydisperse sphere packings.  
J. Chem. Phys., 2002, 117, 8212.
- 27     KANSAL A.R., TORQUATO S., STILLINGER F.H.  
Diversity of order and densities in jammed hard-particle packings.  
Phys. Rev. E, 2002, 66, 041109.
- 28     DONEV A., TORQUATO S., STILLINGER F.H., CONNELLY R.  
Jamming in hard sphere and disk packings.  
J. Appl. Phys., 2004, 95, 989.
- 29     CALVO M.  
Application of the Weibull statistics to the characterization of metallic glass ribbons.  
J. Mat. Sci., 1989, 24, 1801.
- 30     CALVO-DAHLBORG M., MACHIZAUD F., NHIEN S., VIGNERON B., DAHLBORG U.  
Structural study of a phase transition in a NiP metallic glass.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 197.
- 31     CALVO-DAHLBORG M., RUPPERT J.M.  
Influence of the production conditions on the quality and mechanical properties of metallic glasses.  
International Workshop "Mechanical Properties of Metallic Glasses", (1998, Kosice, Slovaquie),  
Kosice : Ed. par V.Z. BENGUS, V. OCELIK, (UEF SAV) 1998, 9.
- 32     BUSH R., BAKKE E., JOHNSON W.L.  
Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  bulk metallic glass forming alloy.  
Acta Mater., 1998, 46, 4725.
- 33     LEE S.K., TSANG K.H., KUI H.W.  
Viscosity of molten  $Pd_{77}Cu_{6.5}Si_{16.5}$  and the principle of corresponding states.  
J. Appl. Phys., 1991, 70, 4842.
- 34     POPEL P.S., CHIKOVA O.A., MATVEEV V.M.  
Metastable colloidal states of liquid metallic solutions.  
High Temperature Materials and Processes, 1995, 4, 219.

- 35 POPEL P.S., SIDOROV V.E.  
Microheterogeneity of liquid metallic solutions and its influence on the structure and properties of rapidly quenched alloys.  
Mat; Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 237.
- 36 STEINBERG J., TYAGI S., LORD A.E.  
The viscosity of molten  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  and  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ .  
Acta Met., 1981, 29, 1309.
- 37 SUN M., BIAN X.  
Abnormal changes in the viscosity behaviour of  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$  melt and its relationship to the glass-forming ability.  
Materials Letters, 2002, 56, 620.
- 38 ZHOU S.H., SCHMID J., SOMMER F.  
Thermodynamic properties of liquid, undercooled liquid and amorphous Al-Cu-Zr and Al-Cu-Ni-Zr alloys.  
Thermochimica Acta, 1999, 339, 1.
- 39 BIAN X., SUN M.  
Thermal-rate treatment and critical thickness for formation of amorphous  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$  alloy.  
Materials Letters, 2002, 4182, 1.
- 40 DUHAJ P., ŠVEC P.  
Formation of metastable phases from amorphous state.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 245.
- 41 GREER A.L., EVANS P.V.  
Thermodynamics and kinetics of glass formation.  
Principles of solidification and materials processing.  
Hyderabad: Ed. par R. TRIVEDI et al, 1988, 257.
- 42 LU Z.P., HU X., LI Y.  
Glass forming ability of La-Al-Ni-Cu.  
Mat. Sci. Eng. A, 2001, 304-306, 679.
- 43 STOJANOVA L., RUSSEW K.  
Crystallization behaviour and viscous flow of  $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  metallic glasses under constant heating rate conditions.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 483.
- 44 PAK E.S., CHANG H.J., KIM D.H., KIM W.T., KIM Y.C., KIM N.J., KIM Y.W.  
Formation of amorphous phase in melt-spun and injection-cast  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  alloys.  
Scripta Materialia, 2004, 51, 221.

- 45 CHEN H.S., TURNBULL D.  
Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses.  
Acta Met., 1969, 17, 1021.
- 46 CHEN H.S.  
Glass temperature formation and stability of Fe, Co, Ni, Pb and Pt based glasses.  
Mat. Sci. Eng., 1976, 23, 151.
- 47 MANOV V., POPEL P., BROOK-LEVINSON E., MOLOKANOV V., CALVO-DAHLBORG M., DAHLBORG U., SIDOROV V., SON L., TARAKANOV Yu.  
Influence of the treatment of melt on the properties of amorphous materials: ribbons, bulks and glass coated microwires.  
Mat. Sci. Eng. A, 2001, 304-306, 54.
- 48 MANOV V.P., POPEL S.I., BULER P.I., MANUKHINN A.B., KOMLEV D.G.  
The influence of quenching temperature on the structure and properties of amorphous alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1991, 133, 535.
- 49 TAKESHITA K., SHINGU P.H.  
An analysis of the heat transfer problem with phase transformation during rapid quenching.  
Trans. Japan Inst. Met., 1983, 24, 293.
- 50 TAKEUCHI A., INOUE K.  
Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses.  
Mat. Sci. Eng. A, 2001, 304-306, 446.
- 51 YAMAN Y.M., KINIKOGLU N.G., AYDINBRYLI N.  
Effects of apparatus parameters on the production of amorphous ribbons.  
J. Mat. Sci. Let., 1990, 9, 460.
- 52 ANAZAWA K., OHKUBO T., HIROTSU Y.  
Local atomic structural changes on structural relaxation in a Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> amorphous alloy.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 479.
- 53 VAN DEN BEUKEL A., HUIZER E., MULDER A.L., VAN DER ZWAAG S.  
Change of viscosity during structural relaxation of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>.  
Acta Metall., 1986, 34, 483.
- 54 VAN DEN BEUKEL A., SIETSMA J.  
Diffusivity and viscosity during structural relaxation in metallic glasses.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 86.

- 55 BÜHLER E., LAMPARTER P., STEEB S.  
Study of structural relaxation in amorphous Ni-Pd-P alloy by means of X-ray diffraction.  
Z. Phys. Chem., 1988, 157, 91.
- 56 CHASON E., GREER A.L., KELTON K.F., PERSHAN, P.S., SORENSON L.B., SPAEPEN F., WEISS A.H.  
Structural relaxation of amorphous Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>: X-ray measurements, electrical resistivity measurements and a comparison via the Ziman theory.  
Phys. Rev. B, 1985, 32, 3399.
- 57 KELTON K.F., SPAEPEN F.  
A study of the devitrification of Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> over a wide temperature range.  
Acta Metall., 1985, 33, 455.
- 58 CHEN H.S.  
A new aspect of the glass transition process and structural relaxation in metallic glasses.  
Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai), 1981, 495.
- 59 CHEN H.S.  
Kinetics of low temperature structural relaxation in two (Fe-Ni)-based metallic glasses.  
J. Appl. Phys. 1981, 52, 1868.
- 60 CHEN H.S.  
Structural relaxation in metallic glasses.  
Amorphous metallic alloys  
London: Ed. par F.E. LUBORSKY (Butterworths) 1983, 169.
- 61 FILIPECKI J., VAN DEN BEUKEL A.  
Change of Young's Modulus during structural relaxation in Fe<sub>78-y</sub>Co<sub>y</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> metallic glasses.  
Scripta Metall., 1987, 21, 1111.
- 62 FUKUNAGA T., SUZUKI K.  
Radial distribution function of Pd-Si alloy glasses by pulsed neutron total scattering measurements and geometrical structure relaxation simulations.  
Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Ser. A, 1980, 29, 153.
- 63 HYGATE G., GIBAS M.R.  
Irreversible structural relaxation in amorphous Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>: a two-level-systems analysis.  
J. Phys.: Condens. Matter, 1990, 2, 1425.
- 64 SCOTT M.G., KURŠUMOVIĆ A.  
Short-range ordering during structural relaxation of the metallic glass Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>.  
Acta Metall., 1982, 30, 853.

- 65 SIETSMA J., PETER A., VAN DEN BEUKEL A.  
Structural relaxation in amorphous PdNiP chemical and topological ordering.  
Phil. Mag. B, 1993, 68, 913.
- 66 STOJANOVA L., RUSSEW K., ILLEKOVA E.  
Study of the structural relaxation of Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> metallic glass by thermal expansion and  
viscous flow measurements.  
Mat. Sci. Eng., 1991, 133, 529.
- 67 TAUB A.I., SPAEPEN F.  
The kinetics of structural relaxation of a metallic glass.  
Acta Metall., 1980, 28, 1781.
- 68 AL-HAJRY A., AL-ASSIRI M., COWLAM N.  
X-ray and neutron diffraction studies of the amorphous ZrPd alloys.  
J. Phys. Chem. Solids, 1998, 59, 1499.
- 69 ANAZAWA K., HIROTSU Y., ICHINOSE Y.  
High-resolution electron microscope observation of medium-range atomic ordering in  
amorphous alloy.  
J. Non-Cryst. Sol., 1993, 156-158,196.
- 70 ANKELE J., MAYER. J., LAMPARTER P., STEEB S.  
Investigation of the structure of amorphous substances by means of electron diffraction.  
Z. Naturforsch, 1994, 49a, 771.
- 71 CALVO-DAHLBORG M., DAHLBORG U., BARKALOV O.I. KOLESNIKOV A.I.,  
PONYATOVSKY E.G., HANNON A.C.  
Neutron scattering study of bulk amorphous GaSb.  
J. Non-Cryst. Sol., 1999, 244, 250.
- 72 CALVO-DAHLBORG M., DAHLBORG U., HÄUßLER F., TABACHNIKOVA E.D.,  
BENGUS V.Z.  
The effect, studied by SANS, of rapid quenching from ambient to subambient  
temperatures on the microstructure of some metallic glass ribbons.  
Appl. Phys., 2002, A74, 1131.
- 73 DAHLBORG U., CALVO-DAHLBORG M., KOLESNIKOV A.I., BARKALOV O.I.,  
ANTONOV V. E., PONYATONVSKY E.G.  
Bulk amorphous Zn<sub>41</sub>Sb<sub>59</sub> and GaSb studied by neutron diffraction.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 448.
- 74 DAHLBORG U., CALVO-DAHLBORG M.  
Influence of the production conditions on the structure and the microstructure of metallic  
glasses studied by neutron scattering.  
Mat. Sci. Eng. A, 2000, 283, 153.

- 75 DRAKOPOULOS M., LAMPARTER P., STEEB S.  
X-ray and neutron small angle scattering from amorphous Chromium-Carbon-Hydrogen alloys.  
J. Non-Cryst. Sol., 1997, 221, 228.
- 76 FRAHM R., PFALZGRAF B.W.  
Direct evidence of chemical bonding from the RDF of amorphous metals.  
J. Phys. F: Met. Phys., 1983, 13, 229.
- 77 DE LA FUENTE O.R., SOLER J.M.  
Structure and stability of amorphous metal.  
Phys. Rev. Let., 1998, 81, 3159.
- 78 GASKELL P.H.  
Models for the structure of amorphous metals.  
Glassy Metals II, Atomic Structure and Dynamics Electronic Structure, Magnetic Properties,  
Berlin: Ed. par H.BECK H. & R. GÜNTHEROD (Springer Verlag), 1983, 5.
- 79 HALM Th., NZALI J. N., HOYER W., MAY R. P.  
Neutron small-angle scattering on molten Ga-Tl alloys.  
J. Non-Cryst. Sol., 1999, 250-252, 293.
- 80 HIROTSU Y.  
High resolution electron microscopy of medium-range order in amorphous alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 97.
- 81 HIROTSU Y., MATSUSHITA M., OHKUBO T., MAKINO A., OIKAWA T.  
Average and local structures of amorphous Pd<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> alloy analysed by modern electron diffraction techniques.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 274.
- 82 HIROTSU Y., UEHARA M., UENO M.  
Microcrystalline domains in amorphous Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> alloys studied by high-resolution electron microscopy.  
J. Appl. Phys. 1986, 59, 3081.
- 83 HOINKIS E., RÖHL-KUHN B.  
In situ small-angle neutron scattering study of nitrogen adsorption and condensation in mesoporous silica glass CPG-10-75.  
J. Colloid & Int. Sci., 2006, 296, 256.
- 84 ITOH K., KANDA K., AOKI K., FUKUNAGA T.  
X-Ray and neutron diffraction studies of atomic scale structures of crystalline and amorphous TbFe<sub>2</sub>D<sub>x</sub>.  
J. Alloys & Comp., 2003, 348, 167.

- 85 ITOH K., MIYAJIMA Y., AOKI K., FUKUNAGA T.  
Structural analysis for crystalline and amorphous and amorphous  $RFe_2D_x$  (R: Ho, Tb) by X-ray/neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling.  
J. Alloys & Comp., 2004, 376, 9.
- 86 LAMPARTER P., STEEB S., GRALLATH E.  
Neutron diffraction study on the structure of the metallic glass  $Cu_{57}Zr_{43}$ .  
Z. Naturforsch, 1983, 38a, 1210.
- 87 LARIDJANI M., SADO C J.F., LEMBOUCHER P.  
An X-Ray anomalous diffraction study of amorphous  $Fe_{90}Zr_{10}$ .  
Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1988, 157, 17.
- 88 MAITREPIERRE P.L.  
Structure of amorphous Ni-Pd-P and Fe-Pd-P alloys.  
J. App.Phys., 1969, 40, 4826.
- 89 MATSUSHITA M., HIROTSU Y., OHKUBO T., OIKAWA T., MAKINO A.  
Structure analysis of amorphous  $Pd_{75}Si_{25}$  alloy by electron diffraction and high-resolution electron microscopy.  
Mat. Sci. Eng. A, 1996, 217-218, 392.
- 90 OHKUBO T., HIROTSU Y.  
Electron diffraction and high-resolution electron microscopy study of an amorphous  $Pd_{82}Si_{18}$  alloy with nanoscale phase separation.  
Phys. Rev. B, 2003, 67, 0942011.
- 91 PRÄFFCKE A., LAMPARTER P., STEEB S.  
X-Ray and neutron diffraction with amorphous  $Ti_{67}Si_{33}$ ,  $V_{67}Si_{33}$  and  $Cr_{67}Si_{33}$ .  
Z. Naturforsch, 1993, 48a, 777.
- 92 SPILSBURY D., BUTVIN P., COWLAM N., HOWELLS W.S., COOPER R.J.  
Some evidence for 'directional atomic pair ordering' in a cobalt-based metallic glass.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 187.
- 93 SUZUKI Y., HAIMOVICH J., EGAMI T.  
Bond-orientational anisotropy in metallic glasses observed by x-ray diffraction.  
Phys. Rev. B, 1987, 35, 158, 2162.
- 94 UHLIG H., ROHR L., GÜNTHERODT H.-J., FISCHER P., LAMPARTER P., STEEB S.  
Short-range structure of amorphous  $Ni_{50}Ta_{50}$ -alloys by means of X-ray and neutron diffraction.  
Z. Naturforsch, 1992, 47a, 826.

- 95 WAGNER C. N. J., RUPPERSBERG H.  
Neutron and X-ray diffraction studies of the structure of metallic glasses.  
Atomic Energy Review, 1981, Supp. 1, 101.
- 96 WARLIMONT H.  
On structure, phases, and metastable phase equilibria of amorphous metals.  
Vacuumschmelze GMBH HANAU, 1984, BD75, H9, 679.
- 97 WEBER T.A., STILLINGER F.H.  
Local order and structural transitions in amorphous metal-metalloid alloys.  
Phys. Rev. B, 1985, 31, 1954.
- 98 DAS K., BANDYOPADHYAY A., GUPTA Y.M.  
Effect of crystallization on the mechanical properties of  $Zr_{56.7}Cu_{15.3}Ni_{12.5}Nb_{5.0}Al_{10.0}Y_{0.5}$   
bulk amorphous alloy.  
Mat. Sci. Eng. A, 2005, 394, 302.
- 99 GARCIA-ESCORIAL A.G., GREER A.L.  
Surface crystallization of melt-spun  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  glass.  
J. Mat. Sci., 1987, 22, 4388.
- 100 EVANS P.V., GARCIA-ESCORIAL A., DONOVAN P.E., GREER A.L.  
Crystal nucleation and growth in glassy and liquid  $Pd_{40}Si_{40}P_{20}$ .  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1987, 57, 234.
- 101 GORRIA P., GARITAONANDIA J.S., BARANDIARÁN J.M.  
Structural and magnetic changes in FeNbCuSiB amorphous alloys during the  
crystallization process.  
J. Phys.: Condens. Matter, 1996, 8, 5925.
- 102 KELTON K.F.  
Analysis of crystallization kinetics.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 142.
- 103 KELTON K.F., CROAT T.K., GANGOPADHYAY A.K., XING L.Q., GREER A.L.,  
WEYLAND M., RAJAN K.  
Mechanisms for nanocrystal formation in metallic glasses.  
J. Non-Cryst. Sol., 2003, 317, 71.
- 104 KIMURA H., MASUMOTO T.  
Deformation and fracture of an amorphous Pd-Cu-Si alloy in V-notch bending tests-II:  
Ductile-brittle transition.  
Acta Metall., 1980, 28, 1677.

- 105 KISSINGER H.E.  
Reaction kinetics in differential thermal analysis.  
Analyt. Chem., 1957, 29, 1702.
- 106 LADIWALA G.D., SAXENA N.S., JOSHI S.R., PRATAP A., SAKSENA M.P.  
Crystallization kinetics and specific heat of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub> glassy alloy.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 181-182, 1427.
- 107 LU K., WANG J.T.  
Crystal growth during crystallization of amorphous alloys.  
J. Cryst. Growth, 1989, 84, 448.
- 108 MASUMOTO T., WASEDA Y., KIMURA H., INOUE A.  
Thermal instability and crystallization characteristics of amorphous metal-metalloid system.  
Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A, 1976, 26, 21.
- 109 MYUNG W., BATTEZZATI L., BARICCO M., AOKI K., INOUE A., MASUMOTO T.  
Kinetic and thermodynamic aspects of crystallization in Cu-Ti-Ni and Cu-Ti-Al metallic glasses.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 371.
- 110 NOSKOVA N.I., PONOMAREVA E.G.  
Structure transformations in amorphous Fe, Co and Pd based alloys during crystallization to the nanocrystalline state.  
NanoStructured Materials, 1997, 9, 379.
- 111 SOLIMAN A.A.  
Glass transition behaviour and crystallization kinetics of Cu<sub>0.3</sub>(SSe<sub>20</sub>)<sub>0.7</sub> chalcogenide glass.  
Thermochimica Acta , 2005, 435, 129.
- 112 TOKUMITSU K., NANA O. S., INO H., NISHIKAWA S.  
On the crystallization process of amorphous Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> alloy.  
Trans. Japan Inst. Met., 1980, 22, 210.
- 113 WACHTEL E., BAKONYI I., BAHLE J., WILLMANN N.  
Magnetic susceptibility and DSC study of the crystallization of melt-quenched Ni-P amorphous alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1991, 133, 196.
- 114 ZHOU F., HE K., SUI M.  
Nucleation and growth characteristics of amorphous Fe-Si-B-(Cu)-(Nb) alloys during isothermal crystallization process.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 181-182, 1419.

- 115 ARGON A.S., SALAMA M.  
The mechanism of fracture in glassy materials capable of some inelastic deformation.  
Mat. Sci. Eng., 1976, 23, 219.
- 116 KIMURA H, MASUMOTO T.  
Fracture toughness of amorphous metals.  
Scripta Metall., 1975, 9, 211.
- 117 KIMURA H., MASUMOTO T.  
Deformation and fracture of an amorphous Pd-Cu-Si alloy in V-notch bending tests-I:  
Model mechanics inhomogeneous plastic flow in non-strain hardening solid.  
Acta Metall., 1980, 28, 1663.
- 118 LEAMY H.J., CHEN H.S., WANG T.T.  
Plastic flow and fracture of metallic glass.  
Metall. Trans., 1972, 3, 699.
- 119 LI J.C.M.  
Mechanical properties of amorphous metals.  
4<sup>th</sup> Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)  
Sendai: Ed. par T. MASUMOTO & K. SUZUKI, Japan Institute of Metals, 1982, 1335.
- 120 MASUMOTO T., MADDIN R.  
Structural stability and mechanical properties of amorphous metals.  
Mat. Sci. Eng., 1975, 19, 1.
- 121 MEGUSAR J., ARGON A.S., GRANT N.J.  
Deformation localization, plastic instabilities and fracture in a Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> glass.  
Mater. Sci. Eng. 1979, 38, 63.
- 122 NOSKOVA N.I., VILDANOVA N.F., FILIPPOV Yu I., POTAPOV A.P.  
Strength, plasticity, and fracture of ribbons of Fe<sub>5</sub>Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> amorphous alloy.  
Phys. Stat. Sol., 1985, 87, 549.
- 123 SCHULTZ L., ECKERT J.  
Mechanically alloyed glassy metals.  
Topics in Applied Physics, 1994, 72, 69.
- 124 TABACHNIKOVA E.D., BENGUS V.Z., EGOROV D.V., TESPELEV V.S., OCELÍK V.  
Mechanical properties of amorphous alloys ribbons prepared by rapid quenching of the melt after different thermal treatments before quenching.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 887.
- 125 TAKAYAMA S., MADDIN R.  
Microscopic observation of fracture behaviour in a Ni<sub>55</sub>Pd<sub>35</sub>P<sub>10</sub> metallic glass.  
Mat. Sci. Eng., 1976, 23, 261.

- 126 TAUB A.I., SPAEPEN F.  
Homogeneous flow of amorphous Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>.  
Scripta Metall., 1980, 14, 1197.
- 127 WAKU Y., MASUMOTO T.  
Deformation and fracture at the crack tip of amorphous metallic thin plates.  
4<sup>th</sup> Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)  
Sendai: Ed. par T. MASUMOTO & K. SUZUKI, Japan Institute of Metals, 1982, 1395.
- 128 XIAO X., FANG S., XIA L., LI W., HUA Q., DONG Y.  
Thermal and mechanical properties of Zr<sub>52.5</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub>Be<sub>12.5</sub>.  
J. Alloys & Comp., 2003, 351, 324.
- 129 YUAN G., INOUE A.  
The effect of Ni substitution on the glass-formation ability and mechanical properties of Mg-Cu-Gd metallic glass alloys.  
J. Alloys & Comp., 2005, 387, 134.
- 130 CALVO M.  
Etude de la fragilisation de rubans de verres métalliques en termes de tenacité et par sonde atomique.  
Thèse: Science: Caen: 1986. 75.
- 131 CALVO M.  
Macroscopic characterization and structural mechanism for the mechanical behaviour and the embrittlement of metallic glasses.  
Int. J. Rapid Sol., 1990, 5, 105.
- 132 CALVO M.  
A classical mechanism for the embrittlement of metallic glasses.  
Basic Features of the Glassy State  
Ed. Par Y COLMENERO & M. ALEGRIA (World Scientific), 1990, 534.
- 133 CALVO-DAHLBORG M., RUPPERT J.M., TABACHNIKOVA E.D., BENGUS V.Z., DAHLBORG U., HÄUSSLER F., SIDOROV V.E., POPEL P.S.  
Influence of the heat treatment of the melt on the structure and mechanical behaviour of metallic glass ribbons.  
J. Phys. IV France, 2001, 11, 41.
- 134 ITOH N., MACHIDA T., XU W., KIMURA H., MASUMOTO T.  
Amorphous Pd-Si alloys for hydrogen-permeable and catalytically active membranes.  
Catalysis Today, 1995, 25, 241.
- 135 MASUMOTO T.  
Recent progress in amorphous metallic materials in Japan.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 8.

- 136 SQUIRE P.T., ATKINSON D., GIBBS M.R., ATALAY S.  
Amorphous wires and their applications.  
J. Mag. & Mag. Mat., 1994, 132, 10.
- 137 EGAMI T.  
Structure studies by X-ray and neutron diffraction: how accurate are they.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 17.
- 138 HUTCHINGS M.T., WINDSOR C.G.  
Industrial Applications,  
Methods of experimental physics,  
Ed. par R. CELOTTA et J. LEVINE, Neutron Scattering, 1987.
- 139 Neutron News, 1992, 3, 29.
- 140 ANAZAWA K., HIROTSU Y., INOUE Y.  
Microstructural change in the course of decomposition of an amorphous Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> alloy.  
Acta Metall. Mater., 1994, 42, 1997.
- 141 SUZUKI K., FUKUNAGA T., MISAWA M. and MASUMOTO T.  
Time-of-flight pulsed neutron diffraction of Pd<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub> amorphous alloy using the electron linac.  
Mat. Sci. Eng., 1976, 23, 215.
- 142 BAXI H.C., MASSALSKI T. B.  
The Pd-Si (Palladium-Silicon) system.  
J. Phase Equilibria, 1991, 12, 349.
- 143 OKMOTO H.  
Section III: Phase diagram updates (Pd-Si).  
J. Phase Equilibria, 1993, 14, 536.
- 144 CHANDRASEKHARAI AH M.S.  
The Pd-Si (Palladium-Silicon) binary system.  
J. Alloy Phase Diagrams, May 1989, 5, 105.
- 145 MASSARA R., FESCHOTTE P.  
Le système binaire Pd-Si.  
J. Alloys & Comp., 1993, 190, 249.
- 146 MASUMOTO T., MADDIN R.  
The mechanical properties of palladium 20% silicon alloy quenched from the liquid state.  
Acta Metall., 1971, 19, 725.

- 147 TAUB A.I., SPAEPEN F.  
Isoconfigurational flow of amorphous Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.  
Scripta Metall., 1979, 13, 195.
- 148 DUHAJ P., BARANCOK D., ONDREJKA A.  
The study of transformation kinetics of the amorphous Pd-Si alloys.  
J. Non-Cryst. Sol., 1976, 21, 411.
- 149 WINDSOR C.G., BOUDREAUX D.S., NARASIMHAN M.C.  
A search for anisotropy in the structure factor of amorphous Pd<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub> ribbon.  
Phys. Let. A, 1978, 67, 282.
- 150 LARIDJANI M., SADO C J.F.  
Effect of isothermal annealing on the structure of an amorphous Pd-Si alloy.  
J. Physique, 1982, C9, 12 ;43, 83.
- 151 OHKUBO T., HIROTSU Y.  
Molecular dynamics simulation of local atomic structure in amorphous Pd-Si alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1996, 217-218, 388.
- 152 OHKUBO T., KAI H., HIROTSU Y.  
Structural modelling of Pd-Si and Fe-Zr-B amorphous alloys based on the microphase separation model.  
Mat. Sci. Eng. A, 2001, 304-306, 300.
- 153 WYSOCKI J.A., DUWEZ P.E.  
Equilibrium Silicides of Palladium.  
Metall. Trans. A, 1981, 12, 1455.
- 154 SADO C J.F., LARIDJANI M.  
Evolution structurale d'alliages Pd-Si amorphes en fonction de la température.  
J. Physique Let., 1981, 42, 485.
- 155 PEKER A., JOHNSON W.L.  
Time-temperature-transformation diagram of a highly processable metallic glass.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 173.
- 156 DAHLBORG U., CALVO-DAHLBORG M., POPEL P. S., SIDOROV V.E.  
Structure and properties of some glass-forming liquid alloys.  
Eur. Phys. J., 2000, B14, 639.
- 157 SIDOROV V.E., CALVO-DAHLBORG M., DAHLBORG U., POPEL P.S.,  
CHERNOBORODOVA S.  
Physical properties of some iron based alloys in liquid and amorphous states.  
J. Mat. Sci., 2000, 35, 2255.

- 158 KOLUTUKHIN E.V., CEPELEV V.S., POPEL P.S.  
Rasplavy, 1988, 2, 25.
- 159 SIDOROV V., POPEL P., CALVO-DAHLBORG M., DAHLBORG U., MANOV V.  
Heat treatment of iron based melts before quenching.  
Mat. Sci. Eng. A, 2001, 304-306, 480.
- 160 MANOV V., RUBSHTEIN A., VORONEL A., POPEL P., VERESHAGIN A.  
Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of  $Al_{91}La_5Ni_4$  and  $Al_{91}Ce_5Ni_4$  amorphous alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 179-180, 91.
- 161 ADLER R.P.I, HSU S.C.  
Dynamic processing characteristics for melt spinning.  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1984, 28, 119.
- 162 BLANK M., CAESAR C., KÖSTER U.  
Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified copper-based alloys.  
Rapidly Quenched Metals, RQ5,  
Würzburg: Ed. par S. STEEB & H. WARLIMONT (Elsevier), 1985, 883.
- 163 HADDAD-SABZEVAR M., FREDRIKSSON H.  
Microstructural variation in rapidly solidified ribbons of Ag-Cu and Cu-Mn alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1994, 181-182, 1320.
- 164 KOSTORZ G., LOVESEY S.W.  
Neutron scattering-general introduction.  
Treatise on materials science and technology, Neutron Scattering,  
New York: Ed. par G. KOSTORZ & H. HERMAN (Academic Press), 1979, 15, 1.
- 165 FABER T.E., ZIMAN J.M.  
Phil. Mag. 1965, 11, 153.
- 166 KOSTORZ G.  
Small-angle scattering and its applications to materials science.  
Treatise on materials science and technology, Neutron Scattering,  
New York: Ed. par G. KOSTORZ & H. HERMAN (Academic Press), 1979, 15, 227.
- 167 LU Z., HISKES R., DICAROLIS S.A., NEL A., ROUTE R. K, FEIGELSON R.S.  
Crystalline quality and surface morphology of (100)  $CeO_2$  thin film grow on sapphire substrates by solid source metalorganic chemical vapour deposition.  
J. Cryst. Growth, 1995, 156, 227.
- 168 HENNING W., CALVO M., OSTERSTOCK. F.  
R-curve behaviour of metallic glass ribbons.  
J. Mat. Sci., 1985, 20, 1889.

- 169 DONOVAN P.E., STOBBS W.M.  
The shear band deformation process in microcrystalline Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>.  
Acta Metall., 1983, 31, 1.
- 170 FLORES K.M., DAUSKARDT R.H.  
Enhanced toughness due to stable crack tip damage zones in bulk metallic glass.  
Scripta Mater., 1999, 41, 937.
- 171 GARCIA ESCORIAL A., GREER A.L.  
J. Mat. Sci., 1987, 22, 4388.
- 172 ARONIN. A, ABROSIMOVA. G, ZVER'KOVA. I, LANG. D., LÜCK. R.  
Phase transformations in Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> alloy at heating.  
J. Non-Cryst. Sol., 1996, 208, 139.
- 173 STELMUKH V., SEREBRYAKOV A.  
Surface crystallization on casting of amorphous metallic ribbons.  
Int. J. Rapid Sol., 1995, 9, 1.
- 174 GUINIER A., FOURNET G.  
Small angle scattering of X-rays.  
New York: Ed. par John Wiley & sons Inc., 1955.
- 175 BRUNNER-POPELA J., GLATTER O.  
Small-angle scattering of interacting particles. I. Basic principles of a global evaluation technique.  
J. Appl. Cryst., 1997, 30, 431.
- 176 WEYERICH B., BRUNNER-POPELA J., GLATTER O.  
Small-angle scattering of interacting particles. II. Generalized indirect Fourier transformation under consideration of the effective structure factor for polydisperse systems.  
J. Appl. Cryst., 1999, 32, 197.
- 177 MOLOKANOV V.V., MIKHAILOVA T.N., KLIGER E.A., PETRZHIK M.I.  
Comparative DSC –study of Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub> and Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub> metallic glasses in T<sub>g</sub>-T<sub>x</sub> temperature range.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 474.
- 178 INOUE A., ZHANG T.  
Thermal stability and glass-forming ability of amorphous Nd-Al-TM (TM=Fe, Co, Ni or Cu) alloys.  
Mat. Sci. Eng. A, 1997, 226-228, 393.

- 179 ARONSSON B., NYLUND A.  
The crystal structure of Pd<sub>3</sub>Si.  
Acta Chem. Scandinavica, 1960, 14, 1011.
- 180 DAVIES H.A., AUCOTE J., HULL J.B.  
The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses.  
Scripta Metall., 1974, 8, 1179.
- 181 DELAYE J.M., LIMOGE Y.  
Molecular dynamics study of vacancy like defects in a model glass: dynamical behaviour and diffusion.  
J. Phys. I France, 1993, 3, 2079.
- 182 KROEGER D., CANRIGHT G., MCKANEY C.G., EASTON D.S., SCARBROUGH J.O.  
Retardation of annealing embrittlement in Iron-based glasses by microaddition of Cerium.  
Acta Metall., 1987, 35, 989.
- 183 ELLIOTT S. R.  
Mechanical properties.  
Physics of amorphous materials.  
Londres: Ed. par S.R. ELLIOTT, 1984, 357.
- 184 CHEN H.S.  
Glassy metals.  
Rep. Prog. Phys., 1980, 43, 353.
- 185 DOUGLAS R.W., FRANK S.  
A history of glassmaking.  
Ed ; par Henley on Thames : G.T. Foulis, 1972.
- 186 MOODY B.E.  
Glass Technol., 1988, 29, 198.
- 187 MOODY B.E.  
Glass Technol., 1989, 30, 191.
- 188 DOREMUS R.H.  
Glass Science.  
New York : Ed. par John Wiley & Sons, 1994.
- 189 ELLIOTT S.R.  
Amorphous solids: An Introduction.  
Defects and disorder in crystalline and amorphous solids.  
Dordrecht : Ed. par C.R.A. CATLOW, (NATO Advanced Studies Institutes Series; Series C, Mathematical and Physical Sciences, Kluwer Academic Publishers), 1994, 73.

- 190 DUWZEZ P.  
Microelectronics and nanometer structures.  
J.Vacuum Sci. & Techn. B, 1983, 1, 218.
- 191 FELTZ A.  
Amorphous inorganic materials and glasses.  
New York : Ed. par VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1993.
- 192 BERNAL J.D.  
Geometry of the structure of monatomic liquids.  
Nature, 1960, 185, 68.
- 193 BERNAL J.D.  
The structural of liquids.  
Proc. R. Soc. Lond., 1964, A 280, 299.
- 194 GREER A.L.  
Intermetallic compounds-Principles and practice  
New York : Ed. par J.H. WESTBROOK, R.L. FLEISCHER, 1995, 1, 731.
- 195 GASKELL P.H.  
A new structural model for transition metal-metalloid glasses.  
Nature, 1978, 276, 484.
- 196 GASKELL P.H.  
A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides.  
J. Non-Cryst. Sol., 1979, 32, 207.
- 197 ELLIOTT S.R.  
Physics of amorphous materials  
London : Ed. par Longman, 1990, 139.
- 198 GASKELL P.H.  
Amorphous metals  
Singapore : Ed. par H. MATYJA H., P.G. ZIELINSKI (World Scientific), 1985, 35.
- 199 GASKELL P.H.  
Medium-range structure in glasses and low-Q structure in neutron and X-ray scattering data.  
J. Non-Cryst. Sol., 2005, 351, 1003.
- 200 MIRACLE D.B.  
A structural model for metallic glasses.  
Nature Mater., 2004, 3, 697.

- 201 MIRACLE D.B., SANDERS W.S., SENKOV O.N.  
The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses.  
Phil. Mag. A , 2003, 83, 2409.
- 202 SHENG H.W., LUO W.K., ALAMGIR F.M., BAI J.M., MA E.  
Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses,  
Nature, 439, 2006, 419.
- 203 CHEN H.S.  
Acta Metall., 1974, 22, 1505.
- 204 DREHMAN A.L., GREER A.L., TURNBULL D.  
Appl. Phys. Let., 1982, 41, 716.
- 205 KUI W.H., GREER A.L., TURNBULL D.  
Phys. Let., 1984, 45, 615.
- 206 INOUE A., ZHANG T., MASUMOTO T.  
Mater. Trans. JIM 1989, 30, 965.
- 207 INOUE A.  
Acta Mater. 2000, 48, 279.
- 208 WANG W.H., DONG C., SHEK C.H.  
Bulk metallic glasses  
Mat. Sci. Eng. R., 2004, 44, 45.
- 209 POLK D.E., GIESSEN,  
Metallic glasses.  
Ed. par American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1978.
- 210 YAVARI R.  
Nature, 2006, 439, 404.
- 211 IRWIN G.  
Fracturing of metals.  
New York: Ed. par ASM, 1948, 147.
- 212 Base de données du logiciel Diffrac Plus, PDFMaint version 9.0, 2003.

## **ANNEXE A1 : Revue bibliographique des termes « amorphe » et « verre »**

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

### **1) Définitions générales**

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

Doremus R.H., 1994.

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

Jeanloz & Williams, 1991, p. 659

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

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

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

Doremus R.H., 1994.

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

Pfaender, 1996.

« Un matériau amorphe (ou de façon synonyme, non-cristallin) peut être défini comme un matériau topologiquement désordonné et qui ne possède ni l'ordre de translation à longue distance (périodicité) caractéristique des cristaux, ni l'ordre d'orientation à longue distance caractéristique des quasicristaux. Avec cette définition, de tels matériaux peuvent être soit solides soit liquides, et cette distinction est essentiellement simplement due à une différence

d'échelle de temps. Un matériau est solide lorsqu'il n'y a pas de mouvement diffusif de translation de longue distance observable pendant la durée de l'expérience. En d'autres termes, le désordre dynamique est absent.

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

Elliott, 1994.

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

Zarzycki J., 1991.

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

Scholze H., 1991.

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

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

Angell, 1998.

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

La transition d'un état liquide vers un verre, à une température inférieure au point de fusion d'équilibre d'un matériau est appelée transition vitreuse. D'un point de vue pratique, la température de transition vitreuse est définie empiriquement comme la température à laquelle la viscosité du liquide excède une certaine valeur (communément  $10^{13}$  Pa.s). La température de transition dépend de la vitesse de refroidissement, la transition vitreuse se produisant à des températures plus élevées si les vitesses de trempe sont plus élevées. La nature précise de la transition vitreuse est un sujet de recherche en cours. Alors qu'il est clair que la transition vitreuse n'est pas une transition thermodynamique du premier ordre (comme la fusion), il y a débat à savoir si c'est une transition d'ordre supérieur ou simplement un effet cinétique.

Le verre est souvent considéré comme un liquide surfondu : Ceci conduit à l'affirmation que la transition vitreuse est purement un effet cinétique plutôt que thermodynamique. Un argument contre est le fait que de nombreux liquides surfondus fluent alors que le verre non.. »

[http:// tafkac.org/science/glass.flow/amorphous\\_solid.html](http://tafkac.org/science/glass.flow/amorphous_solid.html)

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

Les verres sont des substances non-cristallines ou amorphes. Cependant, le terme « état vitreux » est réservé (i) aux solides obtenus à partir de liquides, ou (ii) aux solides produits par d'autres méthodes et obtenus sous une forme compacte, ou comme films minces.

Les verres ont de nombreuses propriétés en commun avec les solides cristallins, telles que la dureté et l'élasticité. Le terme « état solide amorphe » a un sens beaucoup plus large que le terme « état vitreux ». Tous les verres sont amorphes mais pas toutes les substances amorphes sont des verres. »

Feltz, 1993.

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

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

Gutzow & Schmelzer, 1995.

« La structure des solides vitreux et amorphes est basée sur l'ordre à courte distance. Ceci a maintenant été établi sans aucun doute. Les propriétés de liaison des atomes conduisent à la formation de sous-assemblées ayant une certaine symétrie. Celles-ci sont souvent identiques aux unités d'ordre à courte distance, déjà connues par les analyses structurales des formes cristallines des composés correspondants. »

Feltz, 1993.

« Le verre est un liquide surfondu. Un liquide surfondu est une substance qui reste à l'état liquide en-dessous du point de « congélation ». Au moindre centre de nucléation, il va immédiatement geler. Le verre ne présente pas ce phénomène (il ne subit pas de transition de phase lorsqu'il est rayé.)

C'est un solide amorphe. Les atomes ont le même arrangement que les molécules d'un liquide (c'est à dire sans ordre à longue distance), aussi d'une certaine façon le verre ressemble à un liquide. Mais les liaisons entre les atomes sont covalentes (c'est à dire fortes), pas de faibles liaisons intermoléculaires comme dans l'acétone, pas des liaisons hydrogène comme dans l'eau.

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

J. Young

« Verre : substance ou autre mot pour solide amorphe.

Certains liquides ont une température de transition vitreuse plus élevée que leur point de fusion. Cela signifie qu'ils sont vitrifiables sans surfusion du liquide. La définition suivante est par conséquent fautive : « Un verre est souvent un liquide surfondu ». Cependant, il est correct d'écrire que « certaines substances peuvent être refroidies en-dessous de la température de transition vitreuse que si elles sont surfondues ».

Un solide amorphe est un solide dans lequel il n'y a pas d'ordre à longue distance des positions atomiques. (Les solides dans lesquels il y a un ordre atomique à longue distance sont appelés solides cristallins). »

[http://en.wikipedia.org/wiki/Talk:Amorphous\\_solid](http://en.wikipedia.org/wiki/Talk:Amorphous_solid)

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

Elliott S.R., 1990.

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

Feltz, 1993.

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

Elliott, 1994.

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

Varshneya A.K., 1994.

## **2) Définitions relatives aux alliages métalliques**

« Comme son nom l'indique, un verre métallique est une sorte de verre avec des constituants métalliques. Le premier verre métallique serait un alliage or-silicium fabriqué à Caltech par Pol Duwez en 1957. Cet alliage et les autres systèmes vitrifiables devaient être

refroidis extrêmement rapidement (de l'ordre de Méga Kelvin par seconde) pour éviter la cristallisation. Une conséquence importante de ceci était que les verres métalliques ne pouvaient être fabriqués que sous un nombre limité de formes (rubans, feuilles ou fils) pour lesquelles une dimension était petite pour permettre l'extraction de chaleur suffisamment rapidement pour obtenir les vitesses de refroidissement nécessaires. Les échantillons de verre métallique, sauf quelques exceptions, étaient limités à des épaisseurs inférieures au dixième de millimètre. »

[http://en.wikipedia.org/wiki/Metallic\\_Glasses](http://en.wikipedia.org/wiki/Metallic_Glasses).

« Un amorphe est un solide dans lequel il n'y a pas d'ordre à longue distance des positions des atomes. Les matériaux amorphes sont souvent préparés par refroidissement rapide d'un matériau fondu. Le refroidissement réduit la mobilité des molécules du matériau avant qu'elles ne se compactent en un état cristallin thermodynamiquement plus favorable. Les solides amorphes peuvent exister dans deux états distincts, l'état « visqueux » et l'état « vitreux ». La température de transition entre l'état vitreux et l'état visqueux est appelée température de transition vitreuse ou Tg. »

[http://en.wikipedia.org/wiki/Metallic\\_Glasses](http://en.wikipedia.org/wiki/Metallic_Glasses)

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

[http://en.wikipedia.org/wiki/Metallic\\_Glasses](http://en.wikipedia.org/wiki/Metallic_Glasses)

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

De nombreuses phases solides différentes sont présentes dans le solide en équilibre, de sorte que tout cristal potentiel trouvera que la plupart des atomes voisins sont du mauvais type pour se combiner dans la cristallisation. La composition est proche de celle d'un eutectique profond de telle sorte que des températures de fusion basses peuvent être atteintes sans sacrifier la diffusion lente et la forte viscosité du liquide observées dans les alliages contenant des éléments à points de fusion élevés.

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

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

Les matériaux dans lesquels existe une telle structure désordonnée et qui sont produits directement depuis l'état liquide par trempe sont appelés « verres ». Ainsi, les métaux amorphes sont communément appelés « verres métalliques » ou « métaux amorphes ». Cependant, il existe plusieurs autres méthodes de fabrication des métaux amorphes, qui incluent la déposition physique de vapeur (PVD), la réaction à l'état solide, l'irradiation par ions, la mécanosynthèse. »

« Un exemple typique de métastabilité : les verres métalliques.

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

Duwez, 1983.

« Quelque 45 ans depuis la découverte du premier verre métallique, Sheng et al donnent une pièce essentielle manquant au puzzle en déterminant la structure tridimensionnelle de plusieurs verres métalliques contenant deux espèces différentes d'atomes. Dans ces verres « binaires », il trouve un ordre à moyenne distance à une échelle nanométrique, souvent consistant en assemblées icosaédriques (20 faces) empilées de façon compacte de quelques clusters atomiques constitués de 13 voisins et chacun centré sur un atome de soluté.

Le manque d'ordre à grande distance dans les verres métalliques est signalé par l'absence de pics de Bragg marqués caractéristiques d'un matériau structuré périodiquement, dans la distribution angulaire des faisceaux directs (rayons X, électrons et neutrons) utilisés pour les analyser. Ces pics absents ont conduit les chercheurs d'alors à considérer l'empilement atomique dans les verres métalliques comme similaire à l'« empilement compact dense » de sphères dures des liquides de John Bernal. Dans cette description, les gros atomes de solvant sont compactés densément et au hasard. Les atomes de solutés sont coincés dans les cavités laissées disponibles pour eux par la géométrie du compactage. De tels modèles ont été abandonnés plus tard. En partie parce que des verres métalliques tels que cuivre-zirconium ( $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ) ont été découverts dans lesquels les atomes de solvant sont plus petits que ceux du soluté. Cet abandon s'est fait en faveur de l'empilement compact de clusters atomiques dans des proportions fixes avec un ordre à courte distance similaire à celui des composés cristallins de même composition atomique. Ces modèles « stéréochimiques » pourraient reproduire les spectres expérimentaux de diffraction et les distributions correspondantes des couches atomiques des premiers et deuxièmes plus proches voisins. Ces distributions sont connues sous le terme de fonctions de distribution radiale. Mais les verres métalliques possèdent aussi un ordre sur 1-1,5 nanomètre. Pour comparaison, un atome métallique a en moyenne un diamètre de l'ordre de 0,3nm. Jusqu'à récemment, aucune description tangible de la façon dont les clusters atomiques sont interconnectés pour générer un ordre à moyenne distance n'était disponible.

Cette situation a changé avec la suggestion, il y a quelques années, d'un empilement compact dense de clusters atomiques imbriqués comme arrangement fondamental des verres métalliques. Dans ce modèle, un réseau arbitraire « cubique-à-faces centrées » (cfc) de clusters est choisi pour atteindre une haute densité. Le réseau cfc constitue l'empilement compact cubique le plus dense possible et consiste en éléments placés à chaque sommet et au milieu de chaque face d'une structure cubique. Cependant, pour maintenir un désordre à longue distance (pour garder le matériau vitreux), un facteur de déformation doit être introduit pour limiter la cohérence d'un tel réseau sur une échelle de 1-1,5nm. Ce modèle a permis de

prédire les compositions de la plupart des alliages vitrifiables et des alliages ayant un point de fusion plus bas qu'aucun de ses constituants, connus sous le terme d'eutectiques.

Sheng et al proposent de résoudre la structure tridimensionnelle des verres métalliques sans recours à un modèle structural prédéterminé. A la place, ils utilisent des simulations par Monte Carlo inverse basées sur des données d'absorption et de diffraction des rayons X, ainsi que des simulations par dynamique moléculaire, pour déterminer la structure de plusieurs verres métalliques binaires base nickel et base zirconium, pour des proportions de taille atomique et des niveaux de concentration en soluté différents. Les fonctions de distribution radiale calculées avec les deux méthodes de simulations sont en accord remarquable avec celles mesurées directement par diffraction. Les densités de masse ou atomique produites sont en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement dans une limite de 1-2 %.

Connaissant le positionnement tridimensionnel des atomes du verre permet d'étudier les détails d'ordre à courte et moyenne distance de la structure. Le nombre de plus proches voisins dans un cluster atomique (le « nombre de coordination ») peut être déterminé en utilisant une technique connue sous le terme de « pavage de Voronoi » qui implique la division de la structure du verre en régions centrées sur les atomes de soluté pris individuellement. Les unités de base de l'ordre à courte distance qui émergent sont des polyèdres variés possédant entre 9 et 13 atomes et un atome de soluté au centre. La forme précise de ces clusters polyédriques est contrôlée par le rapport effectif entre les tailles des atomes de soluté et de solvant. Cette forme varie donc avec les éléments constitutifs du verre. Sheng et al ont aussi trouvé une variation des nombres de coordination dans le même matériau (c'est à dire une série de clusters quasi-équivalents mais différents). Cette flexibilité permet un empilement compact plus efficace des atomes « mous » sans avoir recours à la structure cfc.

Les calculs ab initio de Sheng et ses collègues indiquent qu'à mesure de l'augmentation de la fraction de soluté du verre métallique et que les plus proches voisins soluté-soluté deviennent numériquement inaccessibles, la connexion entre atomes de soluté devient de type ressort. »

Yavari, 2006.

### 3) *Combinaisons favorables de métaux pour former des verres métalliques*

Les systèmes donnant des verres métalliques sont en général divisés en 5 catégories comme présenté tableau A1-1. Les deux classes prioritaires sont 1 et 2.

Tableau A1-1: Classification des systèmes vitrifiables

Catégorie	Systèmes représentatifs	Domaine de composition, at%
1. T <sup>2</sup> ou métal précieux + métalloïde	Au-Si, Pd-Si, Co-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-Ni-P-B, Mo-Ru-Si, Ni-B-Si	15-25 en métalloïde
2. T <sup>1</sup> + T <sup>2</sup> (ou Cu)	Zr-Cu, Zr-Ni, Y-Cu, Ti-Ni, Nb-Ni, Ta-Ni, Ta-Ir	30-65 Cu ou T2, ou moins
3. A + B	Mg-Zn, Ca-Mg, Mg-Ga	Variable
4. T <sup>1</sup> + A	(Ti, Zr)-Be, Al-Y-Ni	20-60 Be, 10Y-5 Ni
5. Actinide + T <sup>1</sup>	U-V, U-Cr	20-40 T1

Avec : - A : métal de type Li, Mg.  
- B : métal de type Cu, Zn, Al.  
- T<sup>1</sup>: métal de transition de type Sc, Ti, V.  
- T<sup>2</sup>: Métal de transition de type Mn, Fe, Co, Ni. »

Polk & Giessen, 1978.

## ANNEXE A2 : Calcul du facteur d'intensité de contrainte

Lorsqu'une plaque possédant une fissure de longueur  $2a$  est soumise à une contrainte,  $\sigma$ , le matériau résiste à la propagation de la fissure en développant une zone de déformation plastique en fonds de fissure. Le champ de contraintes élastiques en avant de la fissure, à une distance  $r$  du fond de la fissure et faisant un angle  $\theta$  avec le plan de la fissure, est parfaitement décrit et déterminé par le facteur d'intensité de contrainte,  $K_I$ . Les expressions de ces contraintes sont les suivantes :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad \text{avec} \quad K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (\text{A2-1})$$

La valeur du facteur d'intensité de contrainte peut être ainsi déterminée par des valeurs macroscopiques de l'échantillon, telles que la contrainte appliquée, la longueur de la fissure et la géométrie de l'échantillon soumis à fissuration. Ce facteur a donc un double caractère, local et global.

Selon l'équation (A2-1), les valeurs des contraintes pourraient devenir infinies en fonds de fissure, pour les petites valeurs de  $r$ . Dans la réalité, le matériau développe une zone plastique pour des contraintes de valeurs finies (figure A2-1).

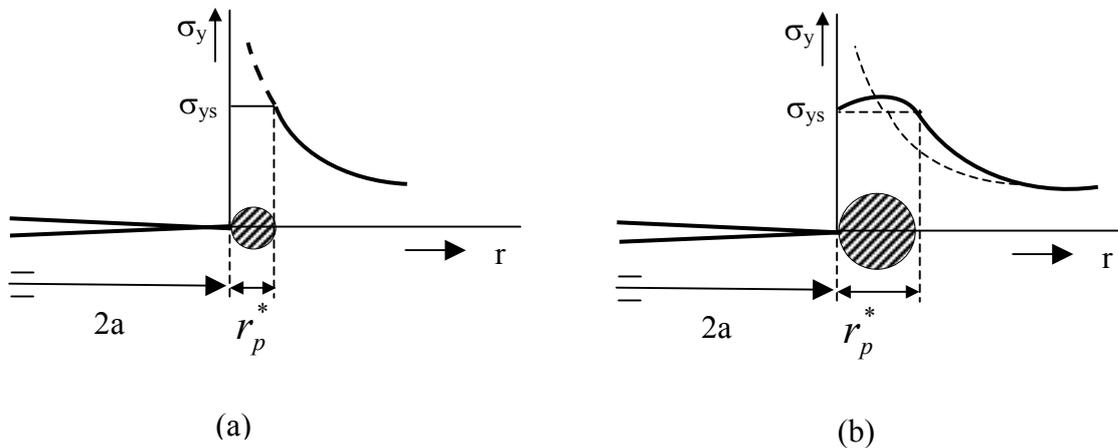


Figure A2-1 : Champ de contrainte en avant de la fissure. (a) : Cas élastique. (b) Cas réel avec la zone de déformation plastique.  $\sigma_{ys}$  est appelée la contrainte d'écoulement du matériau ou contrainte de déformation plastique.

La taille,  $r_p^*$ , de la zone plastique peut être estimée par la distance à laquelle la contrainte élastique  $\sigma_y$  devient supérieure à la contrainte d'écoulement  $\sigma_{ys}$ . L'équation (A2-1) s'exprime alors par :

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r_p^*}} = \sigma_{ys} \quad \text{ou} \quad r_p^* = \frac{K_I}{2\pi\sigma_{ys}^2} = \frac{\sigma^2 a}{2\sigma_{ys}} \quad (\text{A2-2})$$

En réalité, les dimensions de la zone plastique sont plus grandes et  $r_p^*$  peut s'exprimer comme une fonction du facteur d'intensité de contrainte et de la contrainte d'écoulement.

La propagation de la fissure commence lorsque les contraintes et déformations en fonds de fissure atteignent des valeurs critiques.

Au cours d'un essai de traction, l'énergie appliquée pour faire propager la fissure dépend de la contrainte appliquée. L'énergie de résistance du matériau pour s'opposer à la propagation de la fissure dépend de son aptitude à développer une zone plastique. La propagation de la fissure devient catastrophique et conduit à la rupture lorsque l'énergie appliquée,  $G$ , l'emporte sur la résistance,  $R$ , du matériau. Cette représentation a été introduite par Irwin avec le concept des courbes  $R$  (211) (figure A2-2).

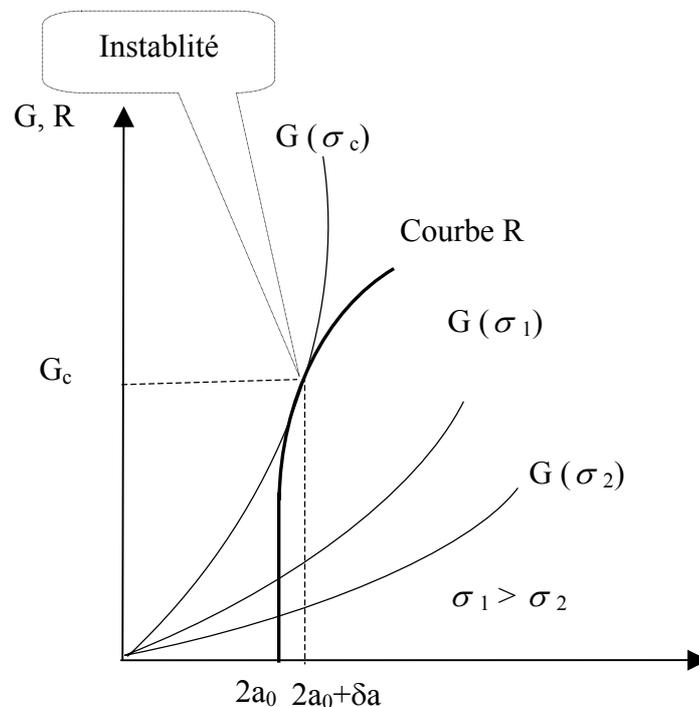


Figure A2-2. Représentation du concept de courbe  $R$  (211): courbe  $R$  en trait plein, courbes  $G$  en traits fins pour trois contraintes  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_c$ . L'instabilité est indiquée par la flèche.  $2a_0$  et  $\delta a$  désignent la longueur initiale de la fissure et son incrément, respectivement.

La propagation de la fissure est stable tant que  $R=G$  pour la valeur de la contrainte. Elle devient catastrophique lorsque  $G>R$ . Le point d'instabilité correspond au point de tangence de la courbe  $R$  avec la courbe  $G$  correspondant à la valeur de la contrainte à la rupture,  $\sigma_c$ . La valeur de  $K$  à ce point correspond au facteur critique d'intensité de contrainte à la rupture  $K_c$ . Lorsque la fissure se propage en mode I, c'est à dire lorsque les deux surfaces

de la fissure s'ouvrent de façon parfaitement superposées, la valeur  $K_{Ic}$  est un paramètre du matériau.

Selon la taille relative de la zone de déformation plastique développée en fonds de fissure et de l'épaisseur de l'échantillon, la propagation de la fissure se produit en conditions de contraintes planes ou de déformations planes, désignées comme telles à cause de la composante du champ de contrainte-déformation qui s'annule. L'évolution entre ces deux modes de propagation est représentée schématiquement figure A2-3 en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

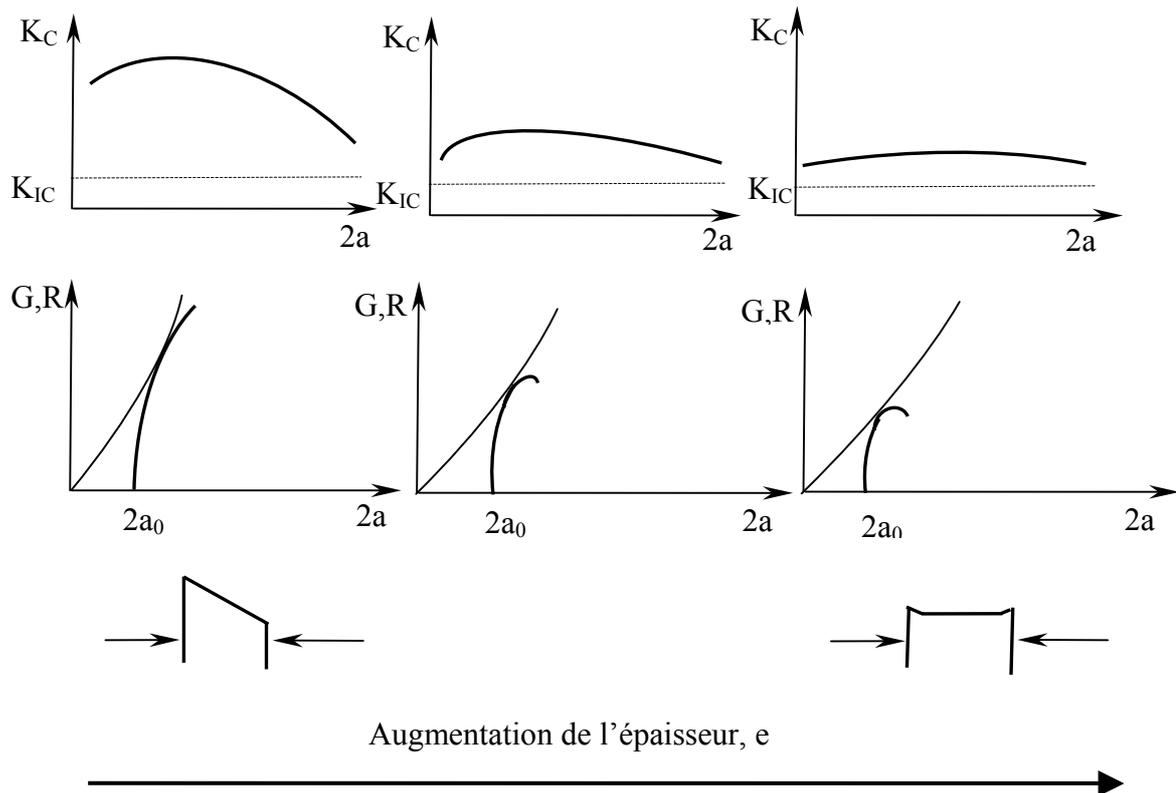


Figure A2-3 : Caractéristiques de l'évolution des conditions de rupture de Contraintes Planes (colonne de gauche) à Déformations planes (colonne de droite) (22,132).

En regard de l'épaisseur, est mise la forme résultante de la courbe R et la forme résultante de la variation du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la longueur de la fissure.

- Les conditions de déformations planes, schématisée à la dernière colonne de la figure A2-3, se produisent lorsque l'échantillon a une certaine épaisseur.
  - o Dans ce cas, la zone de déformation plastique est très réduite et la courbe R a un point d'instabilité très bas, résultant en une quasi-indépendance de  $K_c$  en fonction de la longueur de la fissure.
  - o Cette limite inférieure de  $K_c$ , est appelée  $K_{Ic}$ , facteur critique d'intensité de contrainte à la rupture en mode I. Cette valeur est une caractéristique d'un matériau et peut donc être utilisée pour comparer les propriétés mécaniques de matériaux entre eux, au contraire de la contrainte à la rupture ou de la dureté

qui dépendent, elles, fortement des conditions de mesure et surtout des dimensions de l'échantillon.

- Lorsque la rupture s'est produite en conditions de déformations planes, la surface de rupture est orientée à  $90^\circ$  de la direction de la contrainte appliquée.
- Les conditions de contraintes planes, schématisées à la première colonne de la figure A2-3, se produisent lorsque l'échantillon est de très faible épaisseur.
  - Dans ce cas, la zone de déformation plastique est très large et la courbe R a un point d'instabilité plus haut, résultant en une dépendance très nette de  $K_c$  en fonction de la longueur de la fissure.
  - Lorsque la rupture s'est produite en conditions de contraintes planes, la surface est orientée à environ  $45^\circ$  de la direction de la contrainte appliquée.

D'après la littérature (22,119,120,131), le comportement mécanique des verres métalliques peut être décrit de la façon suivante :

- (i) Leur comportement mécanique peut être parfaitement décrit en terme de courbe R.
- (ii) Dans leur état ductile, la rupture se produit en conditions de contraintes planes, c'est à dire avec une variation de  $K_c$  en fonction de la longueur de la fissure,  $2a$ , similaire à celle de la première colonne de la figure A2-3.
- (iii) Pour une épaisseur d'échantillon croissante, cette variation de la courbe  $K_c$ -versus- $2a$  change comme présenté à la première ligne de la figure A2-3, de gauche à droite.
- (iv) Cette variation résulte de la diminution avec l'épaisseur de l'échantillon de la taille de la zone plastique en fonds de fissure.
- (v) Cette diminution se traduit par une variation de la courbe R comme présenté sur la deuxième ligne de la figure A2-3, de gauche à droite.

A partir de cette classification, deux remarques s'imposent (22,131):

- Dans le cas des verres métalliques, aucun  $K_{Ic}$  n'a été pour l'instant mesuré avec des échantillons sous la forme de rubans suffisamment épais pour pouvoir être en conditions de déformations planes. Une réelle comparaison des propriétés mécaniques avec les autres matériaux n'a donc pas été effectuée.
- Pour des conditions de mesures identiques, une comparaison de la tenue mécanique d'échantillons peut être effectuée à partir de l'une seulement des caractéristiques de la figure A2-3 pour estimer les autres.

De la figure A2-3 se déduit la représentation de la figure A2-4 : l'évolution en fonction de l'épaisseur des échantillons du maximum de la courbe  $K_c = f(2a)$ , l'asymptote aux grandes valeurs d'épaisseur étant le  $K_{Ic}$ .

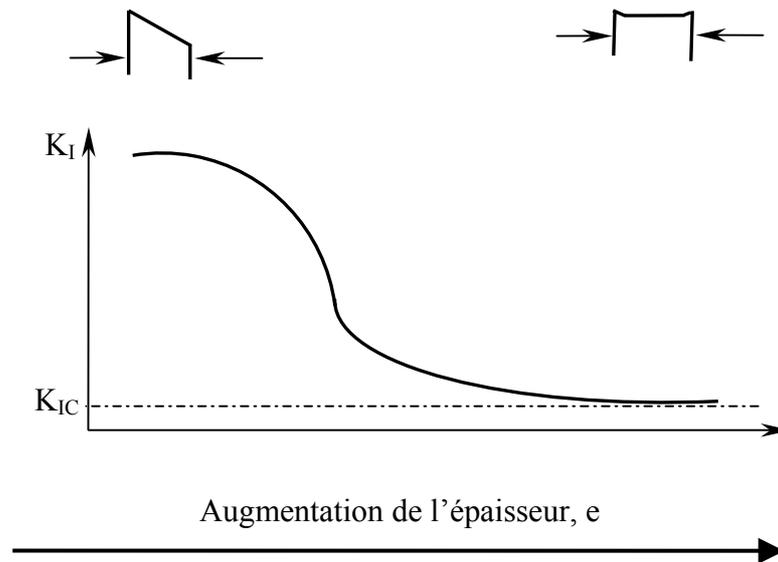


Figure A2-4 : Evolution en fonction de l'épaisseur des échantillons du maximum de la courbe  $K_c = f(2a)$ .

Dans l'étude présentée, pour tenir compte de la géométrie des éprouvettes, le facteur d'intensité de contrainte est calculé de la façon suivante (168):

$$K_{IF} = \sigma_c Y \sqrt{\pi a} \quad \text{avec} \quad Y = 1 + 0.128(a/b) - 0.288(a/b)^2 + 1.525(a/b)^3 \quad (\text{A2-3})$$

- où
- $\sigma_c$  est la valeur de la contrainte à la rupture.
  - $2a$  est la longueur de l'entaille.
  - $2b$  est la largeur de l'éprouvette à l'endroit de l'entaille.

Le facteur calculé est appelé  $K_{IF}$ , et non  $K_{IC}$ ,  $K_c$  ou  $K_I$ , pour les raisons suivantes :

- Le mode de propagation de la fissure est le mode I grâce aux deux plaques de téflon entourant la zone de l'éprouvette où se trouve l'entaille.
- C'est un facteur critique car il est calculé à partir de la valeur de la contrainte à la rupture.
- Cependant, les conditions de rupture ne sont pas en déformations planes du fait de la faible épaisseur des éprouvettes. Il ne s'agit donc pas du paramètre  $K_{IC}$ .

Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, pour chaque éprouvette, les valeurs extrêmes de  $K_{IF}$  ont été calculées pour les valeurs extrêmes mesurées de l'orientation de l'entaille, la longueur de la fissure sur les deux faces de l'éprouvette, la largeur de l'entaille, le rayon en fonds de fissure. Les valeurs moyennes de  $K_{IF}$  résultant et figurant dans les courbes ne sont par conséquent pas des valeurs absolues.



### ANNEXE 3 : Résultats de diffraction des rayons X

Tableau A3-1 : Résultats de diffraction des rayons X de chaque face (libre et roue) et paramètres de fabrication et dimensions des rubans de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> trempés par l'équipe de M. Kramer, Ames Laboratory, Ames, Etats-Unis : Vitesse tangentielle de la roue (V), pression du gaz d'éjection (P), épaisseur moyenne du ruban fabriqué (t), « avec » (HT) ou « sans » (NT) traitement thermique du liquide avant la trempe et référence du ruban par la suite.

V m sec <sup>-1</sup>	P torr	T µm		Référence du ruban	Amorphe aux X ?	
					Face libre	Face roue
5	250	260	NT	82NT5MP2b	Oui	Majoritairement
5	250	200	NT	82NT5MP2a	Oui	Oui
5	250	200	HT	82HT5MP2	Non	Non
5	250	237	NT	82NT5MP4	Majoritairement	Majoritairement
10	250	120	NT	82NT10MP2	Majoritairement	Majoritairement
10	500	136	NT	82NT10HP2	Oui	Majoritairement
10	250	170	HT	82HT10MP2	Oui	Oui
10	250	200	NT	82NT10MP2	Oui	Oui
10	250	134	NT	82NT10MP4a	Oui	Majoritairement
10	250	163	NT	82NT10MP4b	Oui	Majoritairement
20	125	80	HT	82HT20SP'2	Oui	Oui
20	250	50	NT	82NT20MP2a	Oui	Oui
20	250	100	NT	82NT20MP2b	Oui	Oui
20	250	110	HT	82HT20MP2	Oui	Oui
20	500	150	HT	82HT20HP2	Oui	Majoritairement
20	250	73	HT	82HT20MP3	Oui	Oui
20	500	54	NT	82NT20HP3a	Oui	Oui
20	500	80	HT	82HT20HP3b	Oui	Oui
20	500	63	HT	82HT20HP3a	Oui	Oui
20	500	65	NT	82NT20HP3b	Oui	Oui
20	250	88	NT	82NT20MP4	Oui	Oui

V m sec <sup>-1</sup>	P torr	T μm		Référence du ruban	Amorphe aux X ?	
					Face libre	Face roue
30	250	80	NT	82NT30MP2	Oui	Oui
30	250	85	HT	82HT30MP2	Oui	Oui
30	250	52	HT	82HT30MP3	Oui	Majoritairement
30	500	57	HT	82HT30HP3	Oui	Oui
40		18	NT	82NT40-1	Oui	Oui
40		19	HT	82HT'40-1	Oui	Oui
40	250	42	NT	82NT40MP2a	Oui	Oui
40	250	60	NT	82NT40MP2b	Oui	Oui
40	120	70	HT	82HT40SP2	Oui	Oui
40	120	40	NT	82NT40SP2	Oui	Oui
40	250	80	HT	82HT40MP2	Oui	Oui

## ANNEXE 4 : Positions données dans la littérature pour les différentes phases du système Pd-Si (212)

<b>Pd<sub>4</sub>Si – fiche 44-0886</b>				
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>	<b>d, Å</b>
20,322	23,64211	1,43786	10	4,36654
21,359	24,85345	1,5104	10	4,15683
24,942	29,04491	1,76005	10	3,56721
28,333	33,02168	1,99475	5	3,14751
29,087	33,9074	2,0467	10	3,06761
31,788	37,08512	2,23207	5	2,81285
32,211	37,5835	2,26099	20	2,77687
32,707	38,16816	2,29486	5	2,73588
33,371	38,95131	2,34014	20	2,68294
35,7	41,70251	2,49833	20	2,51307
36,267	42,37336	2,53668	5	2,47507
37,216	43,49716	2,60074	5	2,41411
37,965	44,38502	2,65117	60	2,36818
38,712	45,27131	2,70136	20	2,32419
39,908	46,69206	2,78147	100	2,25725
40,431	47,31403	2,81641	50	2,22925
40,851	47,81383	2,84442	80	2,20729
41,459	48,53785	2,88491	50	2,17632
42,025	49,21241	2,92252	30	2,14831
42,606	49,9054	2,96106	20	2,12034
42,903	50,25987	2,98073	30	2,10635
43,422	50,87968	3,01506	20	2,08237
43,864	51,4079	3,04424	30	2,06241
44,661	52,36127	3,09675	60	2,02744
45,976	53,93686	3,18306	20	1,97246
47,347	55,58314	3,2726	5	1,91849
49,255	57,8807	3,39643	5	1,84855
50,299	59,1412	3,46379	10	1,8126
51,113	60,12572	3,51611	10	1,78563
53,56	63,09491	3,67232	10	1,70967
55,453	65,40236	3,79201	10	1,65571
57,886	68,38266	3,94433	5	1,59177
59,357	70,19313	4,03556	10	1,55578
60,953	72,16527	4,13379	10	1,51881
62,409	73,97194	4,2227	5	1,48683
65,194	77,44928	4,39087	5	1,42989
66,555	79,15972	4,47211	5	1,40391
67,424	80,25591	4,52365	30	1,38792
68,092	81,10079	4,5631	30	1,37592
69,412	82,77629	4,64059	5	1,35294
70,243	83,83532	4,68906	30	1,33896
71,469	85,404	4,76011	5	1,31897
72,613	86,87479	4,82592	20	1,30098
73,398	87,88814	4,8708	10	1,289
74,135	88,8427	4,91273	10	1,27799
75,587	90,73271	4,99474	20	1,25701
76,373	91,76125	5,0388	5	1,24602
77,177	92,81747	5,08362	10	1,23503
78,381	94,40737	5,15028	10	1,21905
80,512	97,24705	5,26686	20	1,19206
81,335	98,35315	5,31139	10	1,18207
82,778	100,30613	5,38882	20	1,16508
83,921	101,86614	5,44954	5	1,1521
86,036	104,78587	5,56047	20	1,12912

<b>Pd<sub>4</sub>Si – fiche 27-0358</b>			
<b>CuKa1, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
23,986	27,92558	1,69503	10
30,833	35,96066	2,16849	20
31,208	36,40208	2,19422	40
32,391	37,79565	2,27521	20
32,793	38,26956	2,30268	60
33,206	38,75665	2,33086	20
34,996	40,87016	2,45269	40
35,613	41,59962	2,49454	60
37,603	43,95581	2,62903	50
37,8	44,18936	2,6423	50
38,403	44,90459	2,68288	50
39,203	45,85431	2,73659	100
39,616	46,34498	2,76427	20
39,816	46,58269	2,77766	50
40,019	46,82403	2,79124	40
41,241	48,27818	2,87282	50
41,639	48,75232	2,89932	80
42,148	49,35907	2,93316	40
43,031	50,41269	2,99173	80
43,139	50,54165	2,99888	20
43,444	50,90596	3,01906	60
43,642	51,14255	3,03215	50
45,059	52,8378	3,12556	20
46,025	53,99564	3,18896	40
46,424	54,4744	3,21509	50
47,242	55,45693	3,26852	20
48,037	56,41313	3,32029	50
49,454	58,12078	3,41217	50
49,858	58,60845	3,43827	40
51,052	60,05189	3,51516	40
51,453	60,53741	3,5409	40

<b>Pd<sub>4</sub>Si – fiche 24-0819</b>			
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
33,206	38,75665	2,3289	40
35,686	41,68595	2,49738	40
37,932	44,34588	2,64895	60
39,561	46,27962	2,75826	80
40,261	47,11181	2,80506	100
41,841	48,99306	2,9103	40
43,096	50,4903	2,9935	60
44,941	52,69648	3,11517	40
46,575	54,65567	3,22224	60
48,199	56,60814	3,32801	40
50,718	59,64778	3,49075	40
53,935	63,55126	3,69611	10
56,453	66,62525	3,85483	10
60,644	71,78279	4,11483	20
62,643	74,263	4,23693	10
64,138	76,12729	4,3274	20
67,369	80,18643	4,5204	40
68,204	81,24265	4,5697	60
70,364	83,98981	4,69609	20
71,532	85,48481	4,76375	40
72,938	87,29391	4,84453	40
74,202	88,92963	4,91653	40
75,235	90,27335	4,97493	10
76,59	92,0459	5,05092	10
78,305	94,30671	5,14609	10
80,431	97,13848	5,26246	10
82	99,25096	5,34718	60

<b>Pd<sub>4</sub>Si – fiche 27-0357</b>			
<b>CuKa, 2<math>\Theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\Theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
39	45,61323	2,72068	100
45,561	53,43927	3,15587	50
65,867	78,29412	4,43112	20
76,809	92,3335	5,06314	20
125,928		7,25978	10
132,951		7,47307	10

<b>Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> – fiche 41-1102</b>			
<b>CuKa1, 2<math>\Theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\Theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
19,621	22,82366	1,38993	2
21,285	24,76698	1,5065	1
23,979	27,91739	1,69454	2
30,713	35,81944	2,16026	3
31,169	36,35617	2,19154	7
32,301	37,68957	2,26905	5
32,559	37,99368	2,28669	
32,621	38,06677	2,29093	25
34,821	40,66335	2,4408	16
35,347	41,28507	2,4765	26
36,695	42,88004	2,56776	1
37,434	43,75549	2,61764	17
37,614	43,96885	2,62977	11
38,298	44,78001	2,67582	21
38,943	45,54555	2,71915	100
39,681	46,42223	2,76862	15
39,833	46,6029	2,7788	29
41,022	48,0174	2,85822	21
41,53	48,62244	2,89207	68
41,728	48,85838	2,90524	21
42,512	49,79324	2,95732	4
42,736	50,06054	2,97218	85
42,871	50,22167	2,98113	17
43,179	50,58942	3,00152	51
43,377	50,82592	3,01463	32
45,166	52,96596	3,13259	1
45,704	53,61069	3,16792	16
46,065	54,04362	3,19158	23
46,168	54,16719	3,19833	
47,047	55,22258	3,2558	8
47,938	56,29399	3,31385	11
48,585	57,07302	3,35589	16
49,136	57,73717	3,3916	11
49,517	58,1968	3,41625	11
50,06	58,85242	3,45131	5
50,772	59,7131	3,49717	4
51,222	60,25767	3,52608	18
51,394	60,46595	3,53712	5
51,6	60,71548	3,55032	5
55,061	64,92375	3,77049	2
55,402	65,34007	3,792	6
55,75	65,76527	3,81391	3
55,962	66,02446	3,82725	5
56,436	66,60443	3,85701	4
57,487	67,89272	3,92277	8
58,74	69,43292	4,00074	10
59,324	70,15244	4,03692	3

<b>Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> – fiche 36-0931</b>			
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
30,714	35,82062	2,15851	3
31,175	36,36323	2,19011	4
32,223	37,59765	2,26181	6
32,573	38,01018	2,28572	10
33,371	38,95131	2,34014	7
34,828	40,67163	2,43922	6
35,323	41,2567	2,47279	16
36,821	43,02926	2,5741	3
37,425	43,74483	2,61483	12
38,233	44,70289	2,66919	25
38,921	45,51942	2,71538	55
39,597	46,3224	2,76067	100
39,89	46,67066	2,78027	75
40,813	47,7686	2,84189	45
41,519	48,60934	2,8889	40
42,733	50,05696	2,96947	45
43,161	50,56792	2,9978	20
43,378	50,82711	3,01215	20
45,321	53,15165	3,14013	3
46,025	53,99564	3,18627	50
46,983	55,14569	3,24888	6
47,53	55,80317	3,28452	3
47,876	56,21938	3,30703	4
48,583	57,07061	3,35293	7
49,113	57,70944	3,38725	5
49,483	58,15577	3,41117	4
50,122	58,92732	3,45239	2
51,267	60,31216-	3,52599	6

<b>Pd<sub>3</sub>Si – fiche 17-0369</b>			
<b>CrKa1, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
22,981	26,74967	1,62499	20
23,536	27,39896	1,66368	10
31,175	36,36323	2,19195	10
33,117	38,65167	2,32479	90
34,13	39,84715	2,39382	15
35,395	41,34183	2,47976	10
35,671	41,66821	2,49847	50
37,652	44,01389	2,63233	100
38,956	45,56098	2,72002	45
39,471	46,17268	2,75456	90
39,561	46,27962	2,76059	90
39,707	46,45313	2,77036	90
41,579	48,68082	2,89533	20
41,882	49,04193	2,91548	50
42,818	50,15841	2,97761	45
43,204	50,61928	3,00318	80
44,895	52,6414	3,11477	50
46,906	55,05319	3,24659	10
48,118	56,51063	3,32556	25
48,199	56,60814	3,33082	25
50,869	59,83044	3,5034	20
51,298	60,34969	3,53096	10

<b>Pd<sub>3</sub>Si – fiche 36-0932</b>			
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
31,175	36,36323	2,19011	4
33,067	38,59269	2,31942	35
34,024	39,72199	2,38459	1
35,569	41,54758	2,48946	35
37,57	43,91669	2,62459	35
39,363	46,04437	2,745	90
39,67	46,40916	2,76555	100
41,76	48,89652	2,90492	45
42,745	50,07128	2,97027	35
43,117	50,51538	2,99489	35
44,801	52,52886	3,10596	14
46,778	54,89944	3,2355	5
48,037	56,41313	3,31749	45
48,39	56,83813	3,34041	6
50,688	59,6115	3,48882	30
50,839	59,79415	3,49852	1
51,175	60,20077	3,52009	1
52,371	61,65034	3,59662	1
52,729	62,08491	3,61945	1
53,025	62,44447	3,63831	1
53,56	63,09491	3,67232	1
53,935	63,55126	3,69611	3

<b>Pd<sub>2,2</sub>Si<sub>0,3</sub> – fiche 47-1143</b>			
<b>MoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
41,28	125,07447	6,23279	100
59,927		8,83121	52
75,591		10,83628	78
89,928		12,49515	32
104,705		14,00026	48
138,828		16,55286	24

<b>Pd<sub>5</sub>Si – fiche 35-1241</b>			
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
31,719	37,00384	2,22735	4
31,87	37,18172	2,23768	6
32,319	37,71078	2,26837	25
32,621	38,06677	2,28899	3
34,319	40,07033	2,40465	1
34,496	40,27939	2,41668	3
34,675	40,49085	2,42883	1
34,869	40,72007	2,442	2
36,328	42,44556	2,54081	8
37,522	43,85979	2,62136	16
38,921	45,51942	2,71538	100
39,616	46,34498	2,76194	1
40,871	47,83764	2,84575	50
41,419	48,4902	2,88224	2
42,025	49,21241	2,92252	6
42,417	49,67991	2,94853	3
42,669	49,98058	2,96523	9
43,313	50,74947	3,00785	9
44,778	52,50132	3,10445	80
45,976	53,93686	3,18306	1
48,5	56,97062	3,34755	4
50,034	58,82101	3,44672	75
50,418	59,28503	3,47145	3

<b>Pd<sub>5</sub>Si – fiche 27-0359</b>			
<b>CuKa1, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
29,184	34,02139	2,05511	20
32,403	37,80979	2,27603	40
32,597	38,03848	2,28929	20
32,793	38,26956	2,30268	40
33,206	38,75665	2,33086	20
33,603	39,22506	2,35793	50
34,8	40,63854	2,43938	20
35,996	42,05267	2,52048	40
36,79	42,99254	2,57418	10
37,603	43,95581	2,62903	60
38,217	44,68391	2,67037	80
38,403	44,90459	2,68288	70
38,608	45,14786	2,69665	20
38,799	45,37458	2,70948	40
39,008	45,62273	2,72351	40
39,399	46,08714	2,74973	40
40,019	46,82403	2,79124	80
40,412	47,29143	2,81751	70
40,602	47,51749	2,8302	50
41,006	47,99835	2,85716	100
41,241	48,27818	2,87282	40
41,659	48,77615	2,90065	40
42,251	49,4819	2,94	70
42,438	49,70496	2,95241	40
42,839	50,18348	2,97901	40
43,247	50,67063	3,00602	50
43,642	51,14255	3,03215	60
44,248	51,86709	3,07215	70
45,059	52,8378	3,12556	80
45,249	53,06539	3,13804	40
45,658	53,55554	3,1649	20
46,025	53,99564	3,18896	10
46,223	54,23318	3,20193	20
47,035	55,20817	3,25501	40
47,822	56,15441	3,30631	40
49,627	58,32956	3,42335	40
50,448	59,3213	3,47631	20
51,672	60,80272	3,55494	40
53,832	63,42588	3,69269	10
54,038	63,67666	3,70576	20
55,856	65,89485	3,82058	20

<b>Pd – fiche 05-0681</b>			
<b>CuKa1, 2<math>\theta</math></b>	<b>Co, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
40,113	46,9358	2,79753	100
46,659	54,75653	3,23045	42
68,08	81,0856	4,56624	25
82,09	99,37276	5,35653	24
86,591	105,55968		
104,782	133,8254		
119,338	#NUM!		
124,663	#NUM!		

<b>Pd<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> – fiche 40-1335</b>			
<b>MoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, <math>\text{\AA}^{-1}</math></b>	<b>Intensité, %</b>
41,439	125,89205	6,25575	100
60,036		8,84578	52
75,587		10,83579	78
90,131		12,5173	32
104,591		13,98951	48
138,83		16,55297	24

<b>Pd<sub>4</sub>Si<sub>20</sub> – fiche 34-1155</b>			
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, <math>\text{\AA}^{-1}</math></b>	<b>Intensité, %</b>
<b>theta</b>	48,02216	2,85608	50
41,026	49,65485	2,94714	100
42,396	68,04248	3,92707	25
57,609	76,25104	4,33337	75
64,237	89,64037	4,94751	75
74,749	94,40737	5,15028	75
78,381	113,57365	5,87228	50
92,189			

<b>Pd<sub>2</sub>Si – fiche 19-0893</b>			
<b>CuKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoKa, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, <math>\text{\AA}^{-1}</math></b>	<b>Intensité, %</b>
27,358	31,87717	1,92744	50
30,456	35,51705	2,1408	40
31,835	37,14048	2,23529	30
38,032	44,46448	2,65568	100
39,345	46,02299	2,7438	20
40,261	47,11181	2,80506	10
41,38	48,44374	2,87965	90
42,313	49,55585	2,94163	90
43,466	50,93224	3,01797	20
48,308	56,73938	3,33509	80
50,27	59,10615	3,46193	50
53,325	62,80911	3,65739	60
58,899	69,62871	4,00722	50
60,909	72,11078	4,13109	40
63,069	74,79338	4,26278	40
63,94	75,8799	4,31546	20
64,386	76,43736	4,34234	20
65,4	77,70768	4,4032	60
66,077	78,55812	4,44365	30
66,932	79,63488	4,4945	10
67,534	80,3949	4,53016	5
70,303	83,91192	4,69255	60
72,291	86,4601	4,80745	50
72,938	87,29391	4,84453	40
74,818	89,73015	4,95141	60
77,474	93,20874	5,10012	5
78,921	95,12375	5,17999	90
80,35	97,02996	5,25806	30
81,335	98,35315	5,31139	10
81,922	99,14546	5,34299	10
83,477	101,25873	5,42602	50
84,552	102,73258	5,48283	20
85,942	104,65513	5,55558	30
89,921	110,2773	5,75927	20

<b>Pd<sub>2</sub>Si – fiche 06-0559</b>			
<b>CuKα1, 2θ</b>	<b>CoKα, 2θ</b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
27,792	32,38651	1,95907	30
31,615	36,88135	2,22211	20
38,301	44,78357	2,67602	100
41,821	48,96922	2,91143	80
42,648	49,95552	2,96634	80
48,693	57,20315	3,36289	60
50,718	59,64778	3,49369	30
53,594	63,13627	3,67758	50
59,231	70,03778	4,03117	30
61,4	72,71914	4,16467	20
63,261	75,03264	4,27803	30
66,289	78,82482	4,46004	60
70,85	84,61103	4,72829	70
72,743	87,04237	4,83745	30
73,398	87,88814	4,87491	20
75,446	90,54861	4,99102	50
79,155	95,43485	5,19721	70
84,191	102,23641	5,46842	30
86,995	106,12506	5,61488	20
90,026	110,42831	5,76941	10
91,092	111,97001	5,82281	30
92,189	113,57365	5,87723	20
93,318	115,24354	5,93268	30
96,293	119,75074	6,07602	10
97,041	120,91142	6,11141	30
99,914	125,49141	6,24494	30
105,576	135,27534	6,49653	30
113,85	153,33541	6,83549	30
117,449	165,92775	6,97192	30
119,597		7,05007	20
120,716		7,0898	20
125,031		7,23666	50
128,755		7,35516	60
136,159		7,56758	60
143,824		7,7542	30
151,724		7,91025	40
154,764		7,96032	60
160,687		8,04175	60
162,498		8,06237	60

<b>PdSi – fiche 07-0127</b>			
<b>CuK<math>\alpha</math>, 2<math>\theta</math></b>	<b>CoK<math>\alpha</math>, 2<math>\theta</math></b>	<b>Q, <math>\text{\AA}^{-1}</math></b>	<b>Intensité, %</b>
21,411	24,91421	1,51404	50
29,087	33,9074	2,0467	50
30,298	35,33117	2,12996	100
32,01	37,34666	2,24725	60
33,193	38,74131	2,32801	20
34,319	40,07033	2,40465	30
41,579	48,68082	2,89289	10
43,01	50,38762	2,98781	80
43,797	51,32781	3,03982	60
44,592	52,27869	3,09221	100
47,399	55,64566	3,27599	60
51,083	60,08941	3,51419	30
52,275	61,53386	3,59049	40
54,211	63,88736	3,71359	40
58,982	69,73095	4,01236	10
62,596	74,20452	4,23407	40
64,486	76,56246	4,34836	60
66,77	79,43063	4,48489	20
67,923	80,88685	4,55313	30
69,237	82,55369	4,63035	60
72,1	86,21438	4,79647	60
74,749	89,64037	4,94751	80
77,774	93,60457	5,11674	30
79,947	96,49081	5,23612	30
83,654	101,50065	5,43541	20
86,995	106,12506	5,61014	80
88,178	107,7913	5,67088	20
89,4	109,53015	5,73299	20
91,201	112,12856	5,82333	30
92,412	113,90188	5,88326	60
95,437	118,43673	6,0301	30
96,665	120,32648	6,08851	50
97,421	121,50576	6,12413	30
98,582	123,3424	6,1783	40
100,186	125,9362	6,25211	40

<b>Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> – fiche 37-0993</b>			
<b>CuKα, 2θ</b>	<b>CoKα, 2θ</b>	<b>Q, Å<sup>-1</sup></b>	<b>Intensité, %</b>
32,319	37,71078	2,26837	10
33,055	38,57854	2,3186	20
35,627	41,61617	2,49338	10
38,132	44,58308	2,6624	60
39,167	45,81155	2,73187	10
40,261	47,11181	2,80506	100
41,821	48,96922	2,90897	60
43,074	50,46403	2,99205	60
44,638	52,33374	3,09524	20
46,575	54,65567	3,22224	60
48,145	56,54313	3,32451	10
51,022	60,01558	3,51027	10
55,344	65,26924	3,78515	10
56,453	66,62525	3,85483	10
58,817	69,52773	4,00214	10
60,079	71,08425	4,08009	20
62,316	73,85632	4,21704	30
63,261	75,03264	4,27442	20
67,369	80,18643	4,5204	20
68,488	81,6026	4,58641	20
70,243	83,83532	4,68906	20
71,469	85,404	4,76011	30
72,1	86,21438	4,79647	20
73,398	87,88814	4,8708	20
74,067	88,75449	4,90887	10
75,446	90,54861	4,98681	20
77,624	93,40657	5,10844	10

## ANNEXE 5 : Résultats de diffraction des neutrons

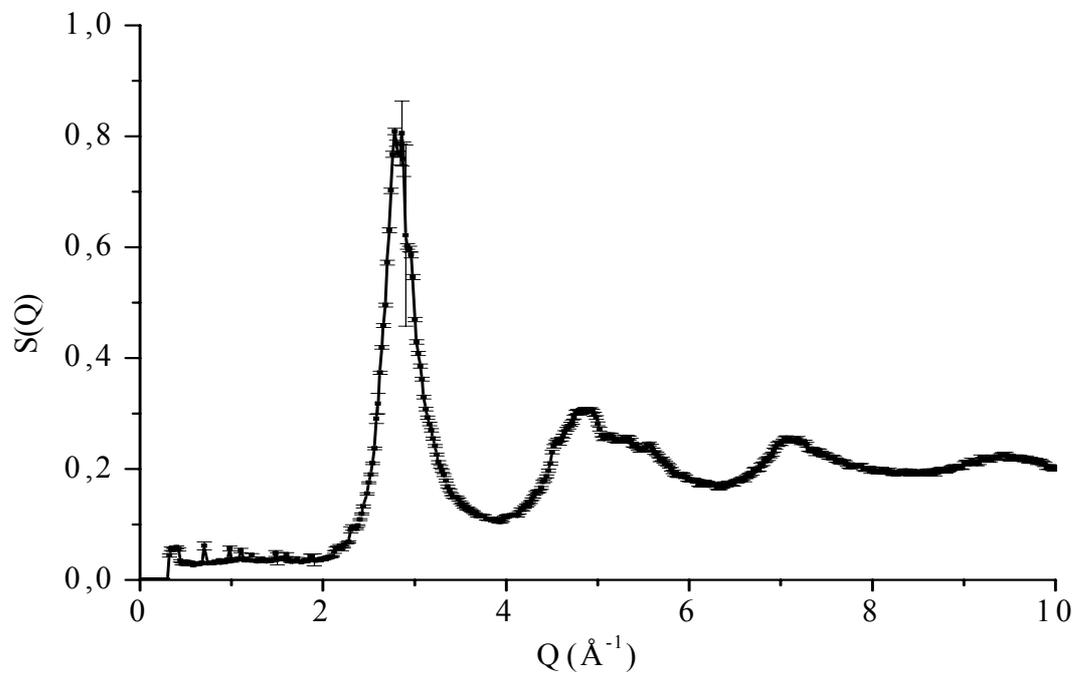


Figure A5-1 : Spectre de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82NT10MP2.

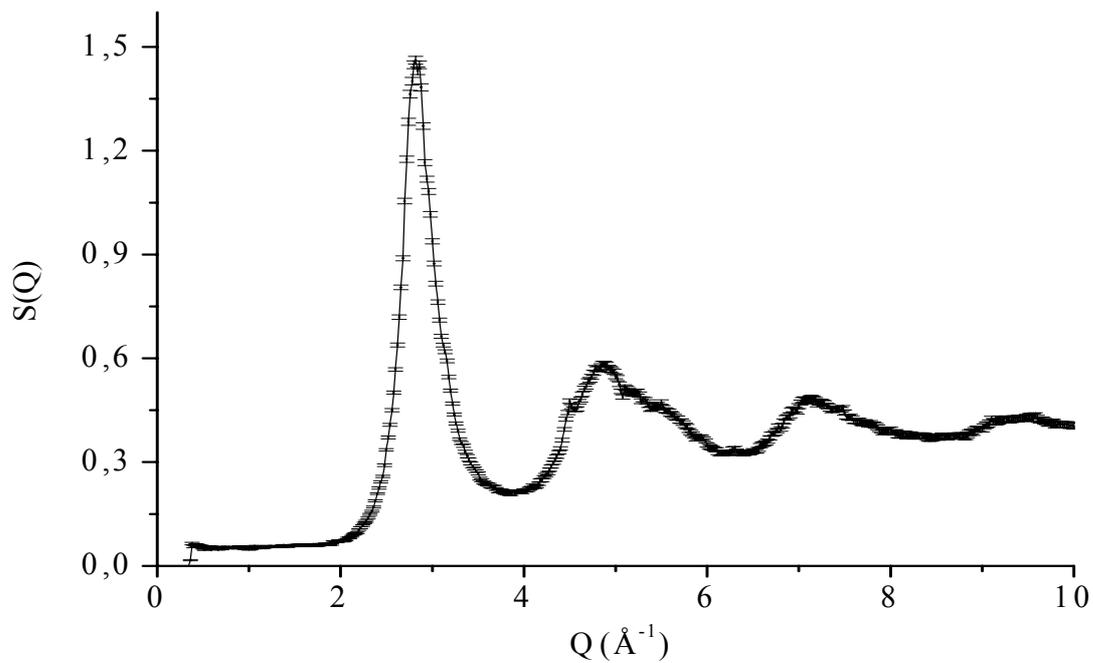


Figure A5-2 : Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82NT40SP2.

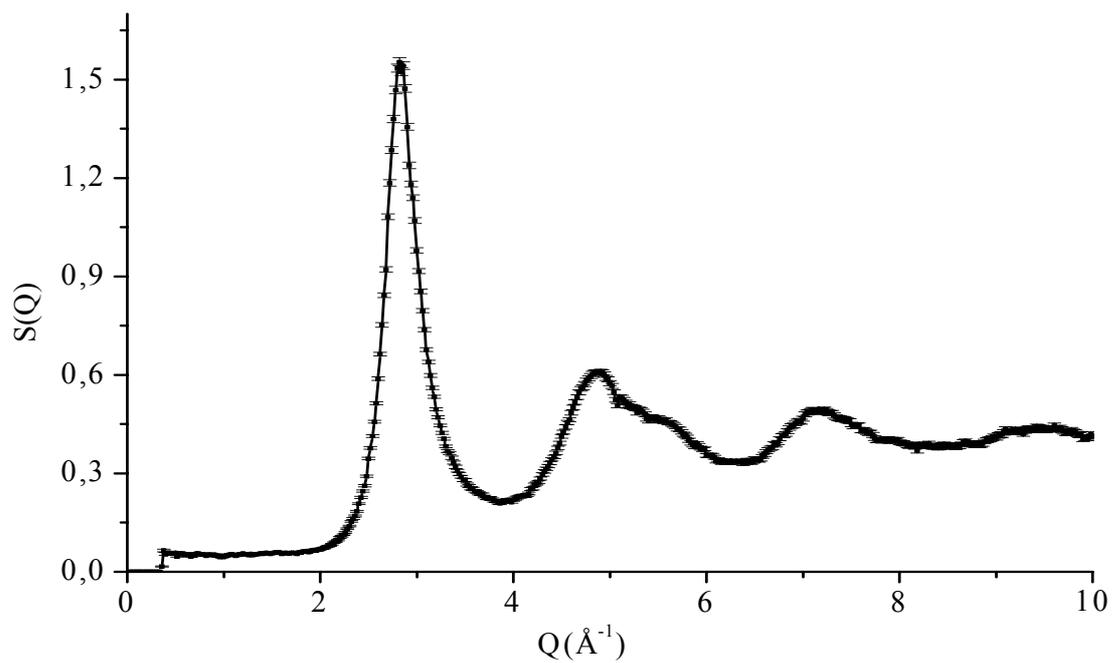


Figure A5-3: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82HT20MP2.

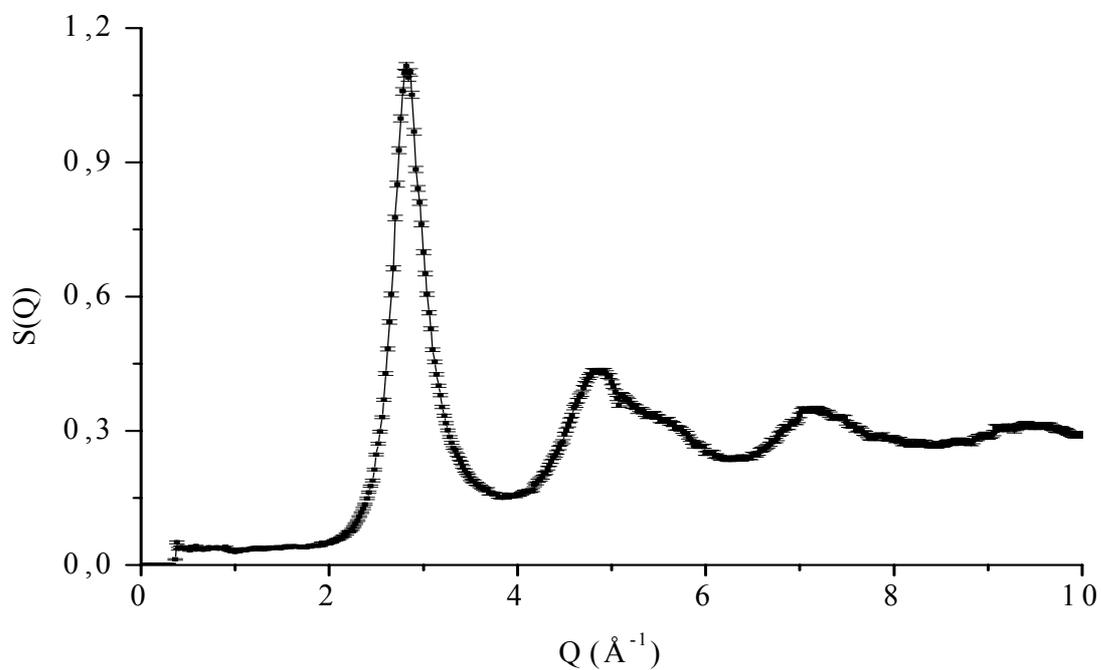


Figure A5-4: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82HT20HP2.

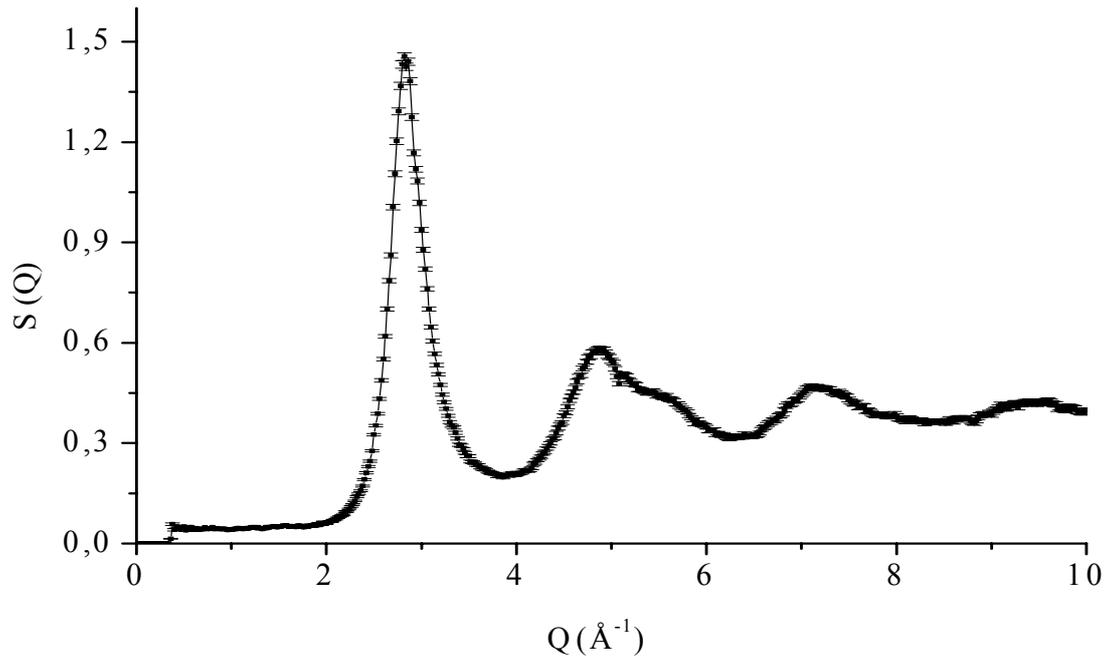


Figure A5-5 : Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82HT40MP2.

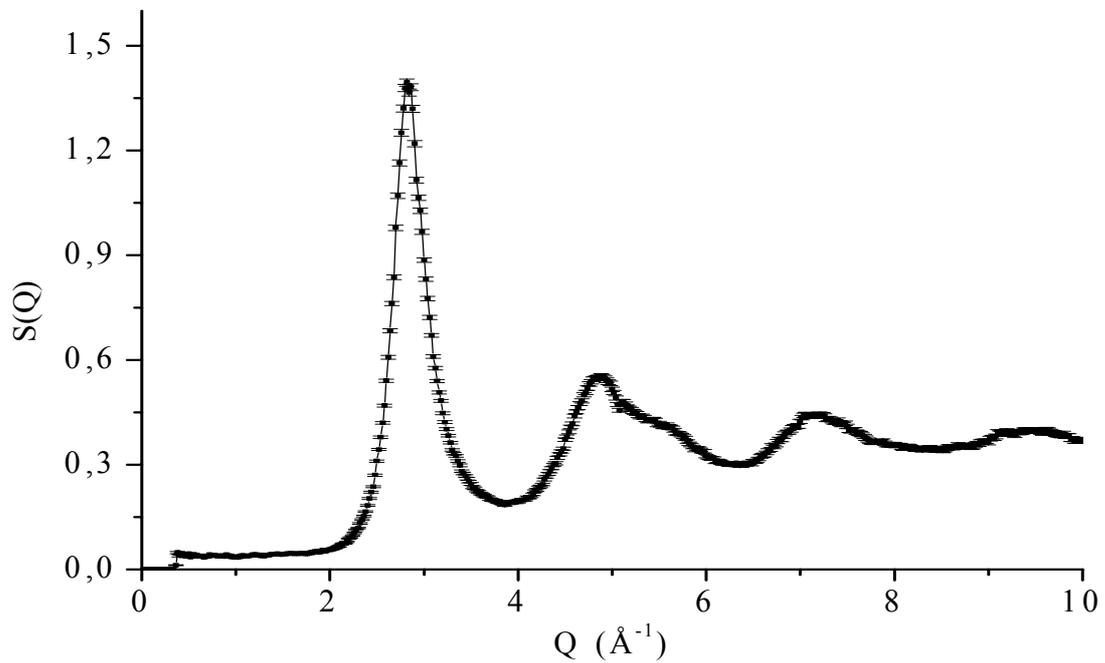


Figure A5-6 : Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82HT40SP2.

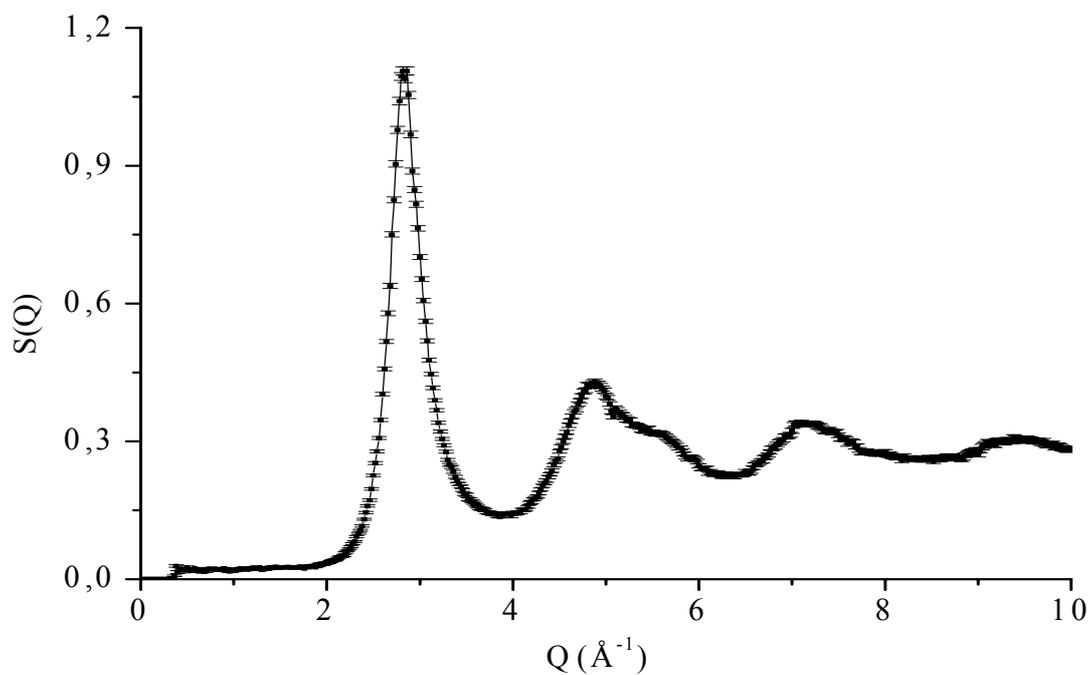


Figure A5-7: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82NT20MP2b.

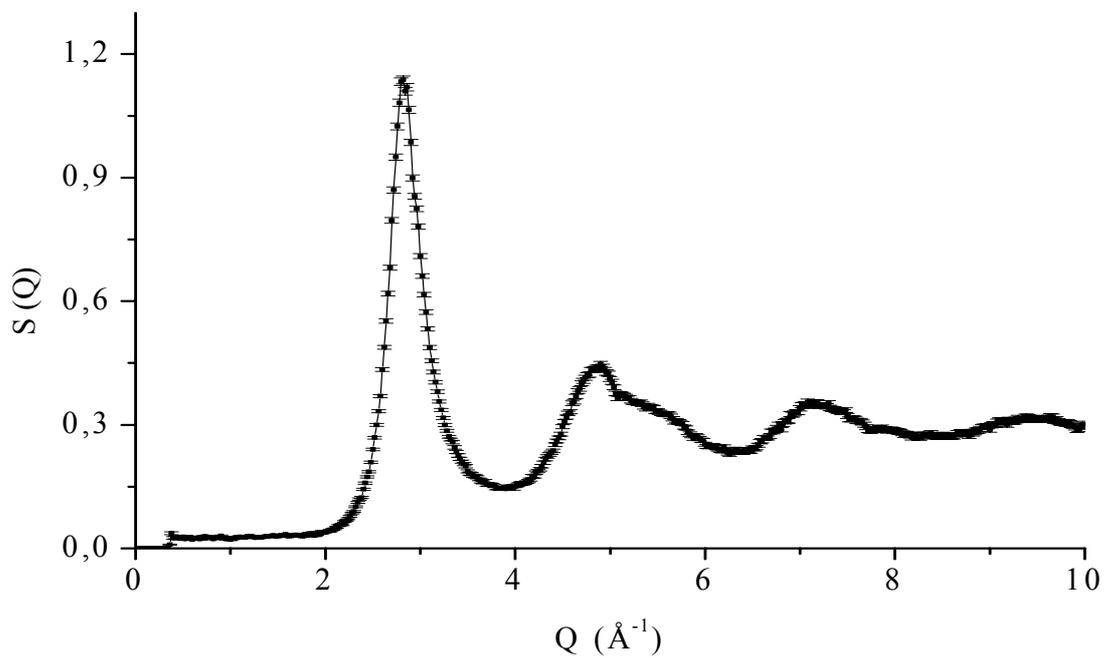


Figure A5-8: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82HT30MP2.

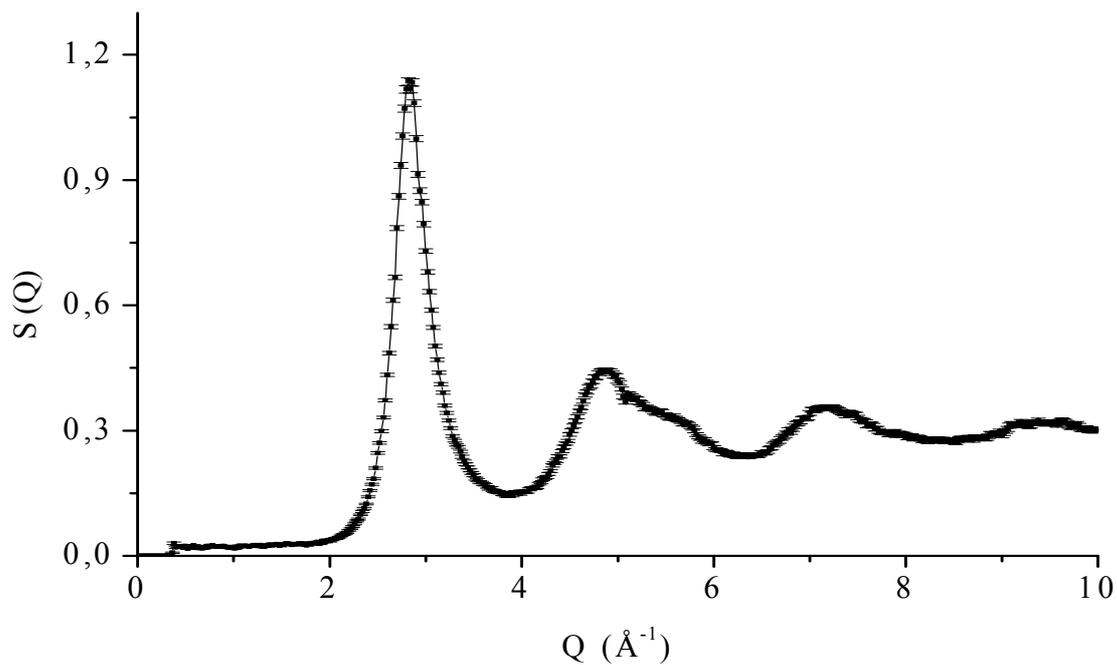


Figure A5-9: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82NT40MP2b.

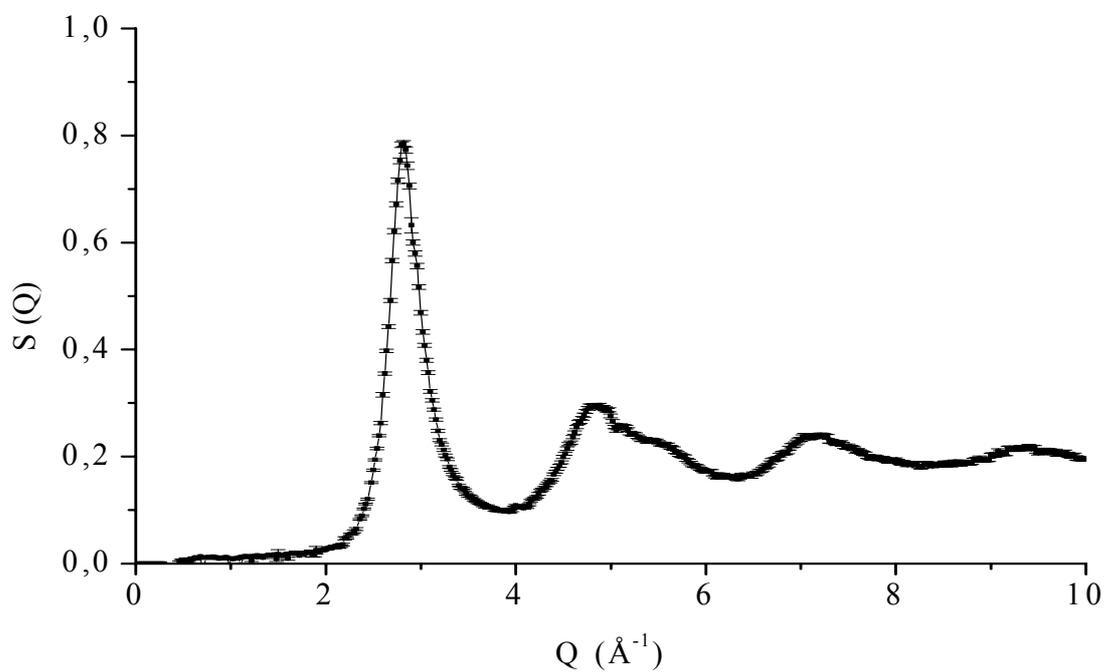


Figure A5-10: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82NT30MP2.

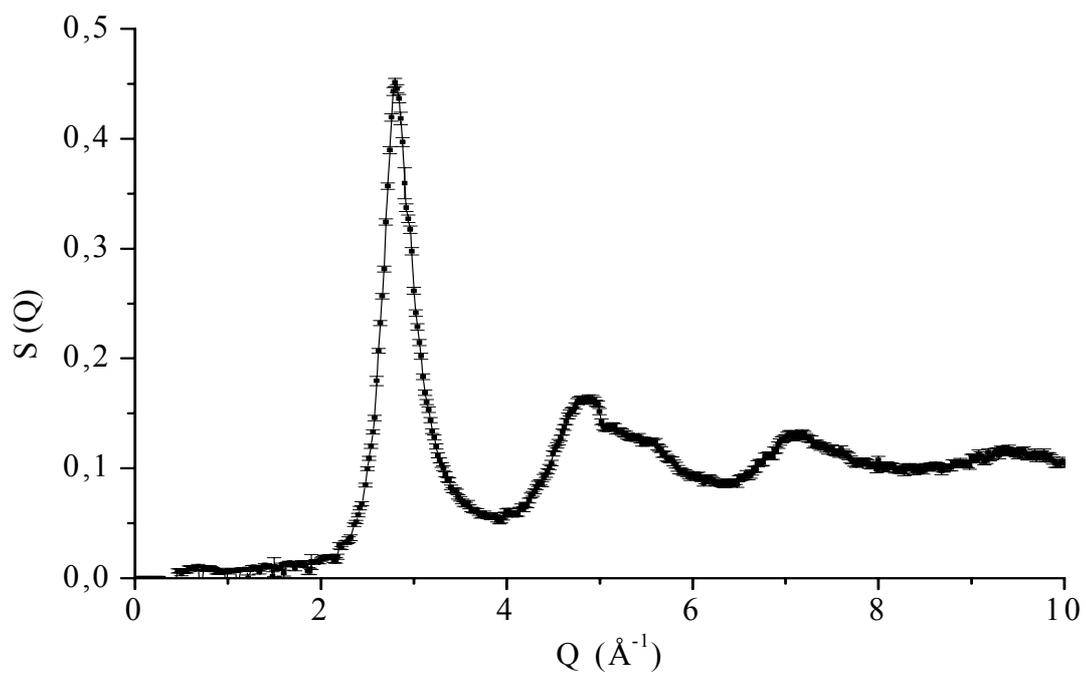


Figure A5-11: Résultats de diffraction des neutrons pour l'échantillon 82HT10MP2.

## ANNEXE A6 : Comparaisons entre les données expérimentales et les résultats de la simulation effectuée par le programme GIFT

Les courbes suivantes aux figures A6-1 à A6-5 montrent l'accord assez satisfaisant entre les simulations réalisées à l'aide du programme GIFT et les résultats expérimentaux. Les simulations n'ont pas utilisé les facteurs de structure parce que les échantillons analysés présentaient un spectre de diffusion aux petits angles d'échantillons homogènes, avec un nombre d'entités diffusantes faible.

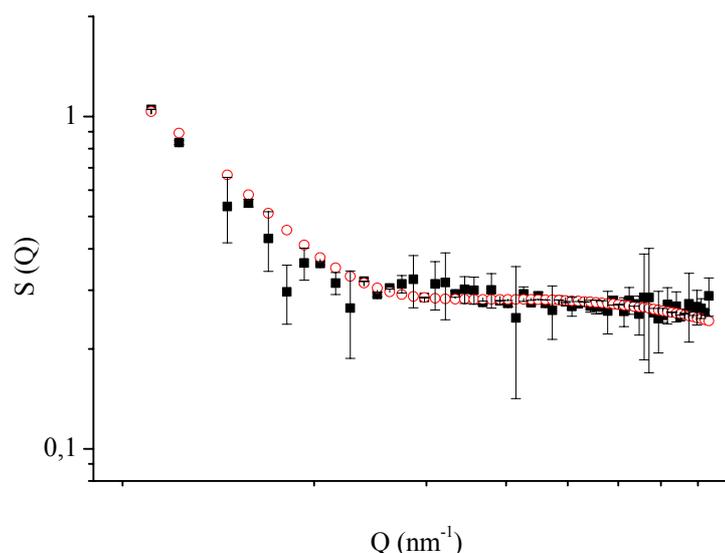


Figure A6-1 : Intensité de diffusion des neutrons aux petits angles pour l'échantillon 82NT20MP4 : Simulations réalisées à l'aide du programme GIFT (cercles vides). Résultats expérimentaux. (carrés pleins).

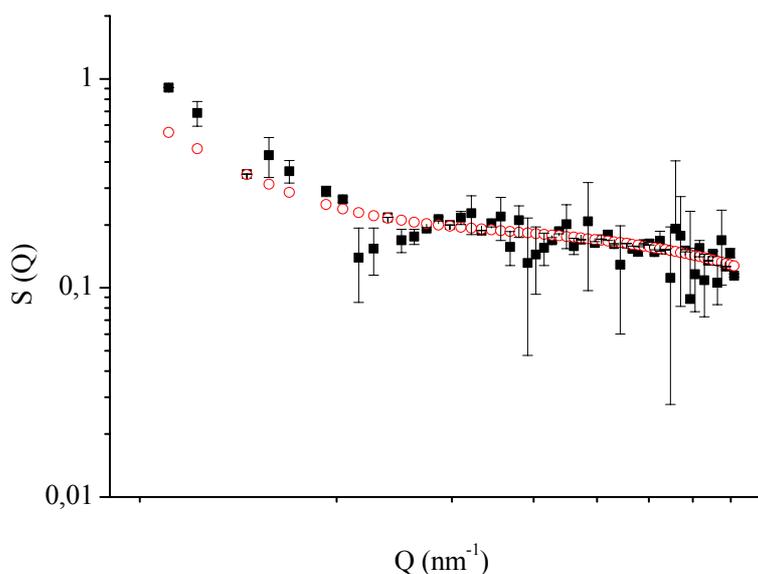


Figure A6-2 : Intensité de diffusion des neutrons aux petits angles pour l'échantillon 82HT20MP3 : Simulations réalisées à l'aide du programme GIFT (cercles vides). Résultats expérimentaux. (carrés pleins).

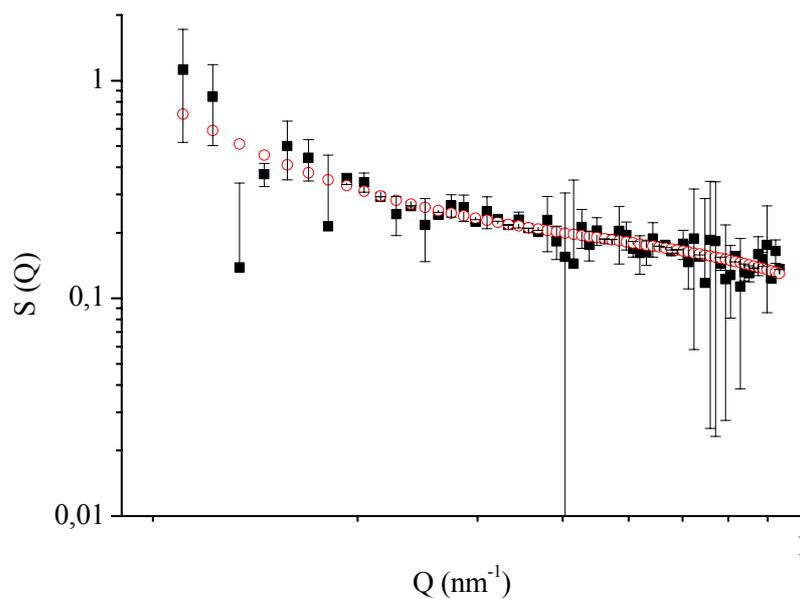


Figure A6-3 : Intensité de diffusion des neutrons aux petits angles pour l'échantillon 82HT20HP3b : Simulations réalisées à l'aide du programme GIFT (cercles vides). Résultats expérimentaux. (carrés pleins).

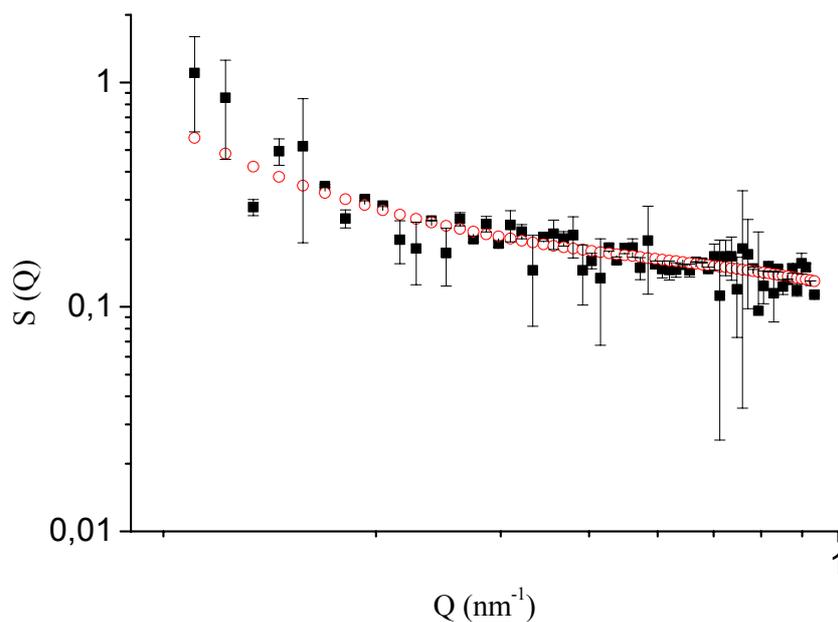


Figure A6-4 : Intensité de diffusion des neutrons aux petits angles pour l'échantillon 82NT20MP2a : Simulations réalisées à l'aide du programme GIFT (cercles vides). Résultats expérimentaux. (carrés pleins).

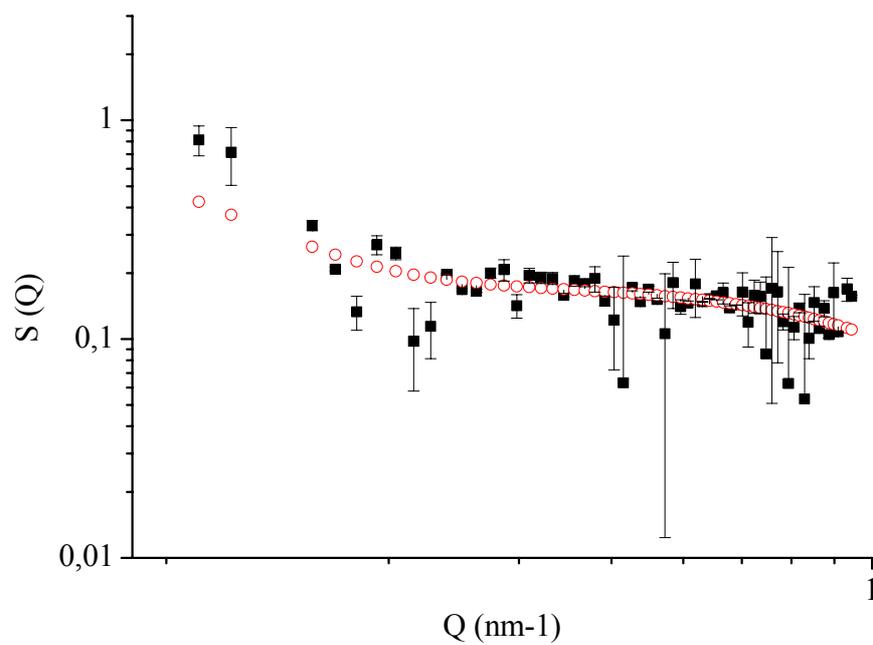


Figure A6-5 : Intensité de diffusion des neutrons aux petits angles pour l'échantillon 82NT40MP2a : Simulations réalisées à l'aide du programme GIFT (cercles vides). Résultats expérimentaux. (carrés pleins).



## ANNEXE A7 : Dévitrification des échantillons Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>

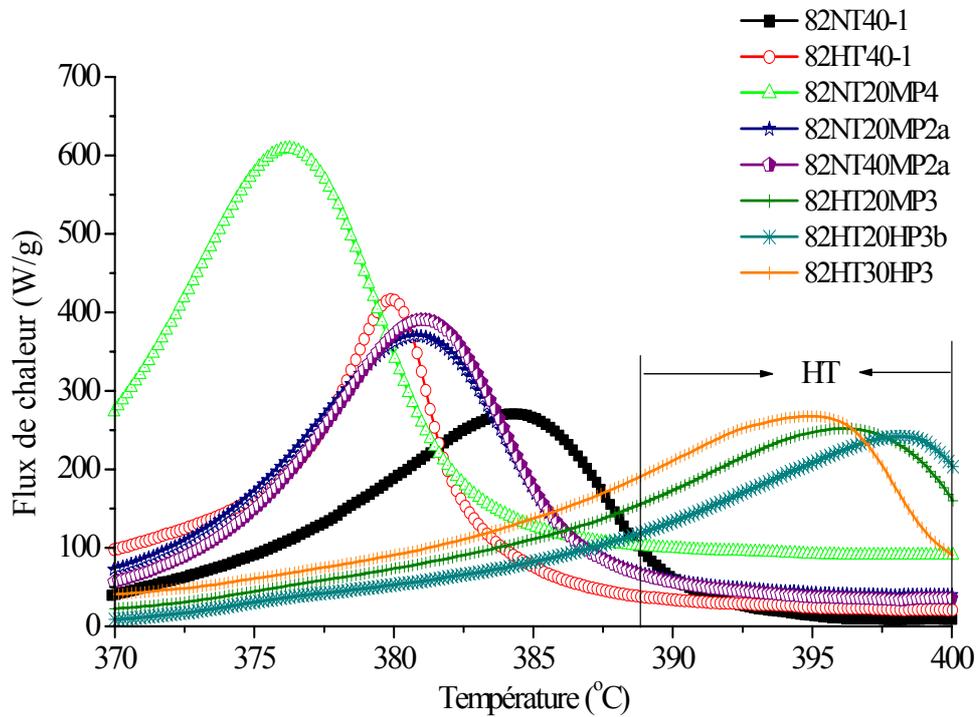


Figure A7-1 : Graphes obtenus par calorimétrie pour 8 échantillons différents. Le domaine « HT » indique les pics de cristallisation correspondant aux échantillons ayant subi un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.

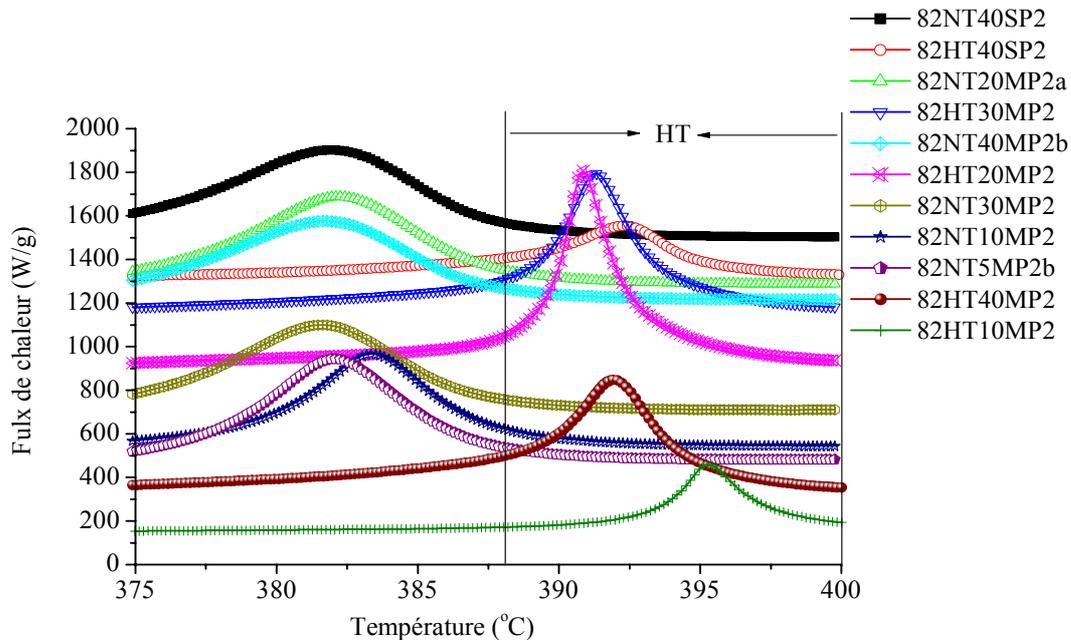
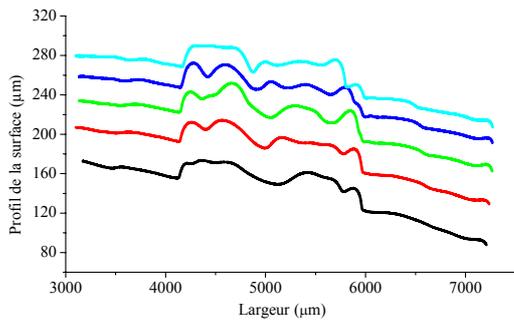


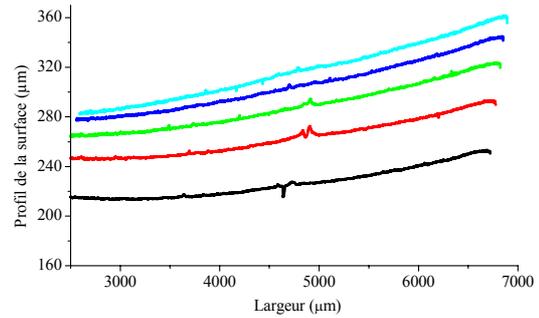
Figure A7-2 : Graphes obtenus par calorimétrie pour 8 échantillons différents. Le domaine « HT » indique les pics de cristallisation correspondant aux échantillons ayant subi un traitement thermique du liquide précurseur avant la trempe.



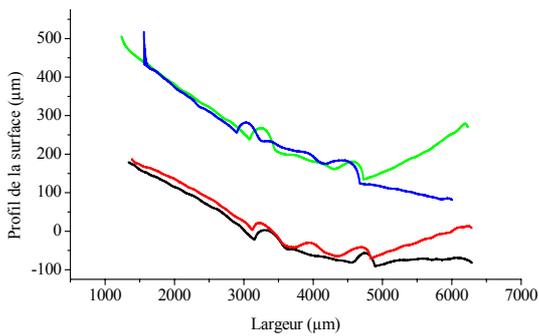
## ANNEXE A8 : Profilométrie



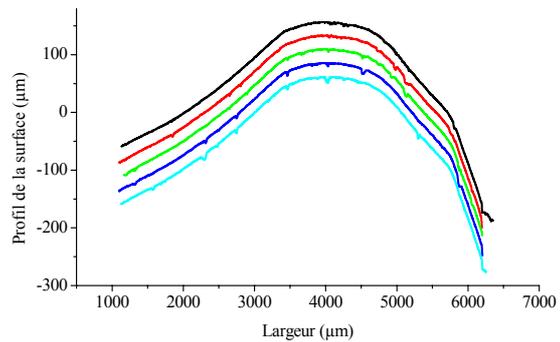
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure A8-1: Profil mesuré face roue (b) et (d) et face libre (a) et (c) pour les échantillons 82NT30MP2 (a) et (b) et 82HT30MP2 (c) et (d) ayant les mêmes conditions de préparation, sauf l'existence (HT) ou pas (NT) d'un traitement thermique du liquide avant trempe.

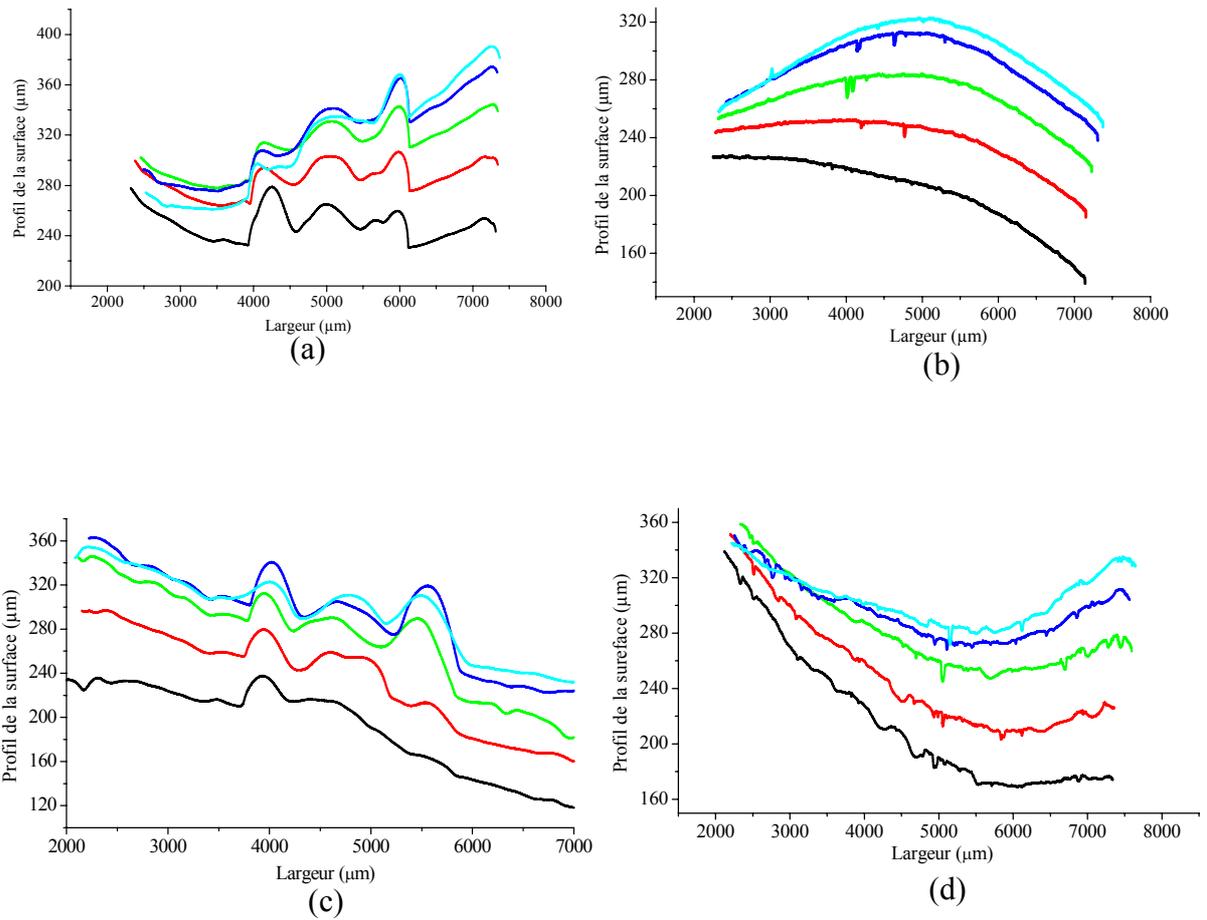


Figure A8-2: Profil mesuré face roue (b) et (d) et face libre (a) et (c) pour les échantillons 82NT20MP2b (a) et (b) et 82HT20MP2 (c) et (d) ayant les mêmes conditions de préparation, sauf l'existence (HT) ou pas (NT) d'un traitement thermique du liquide avant trempe.

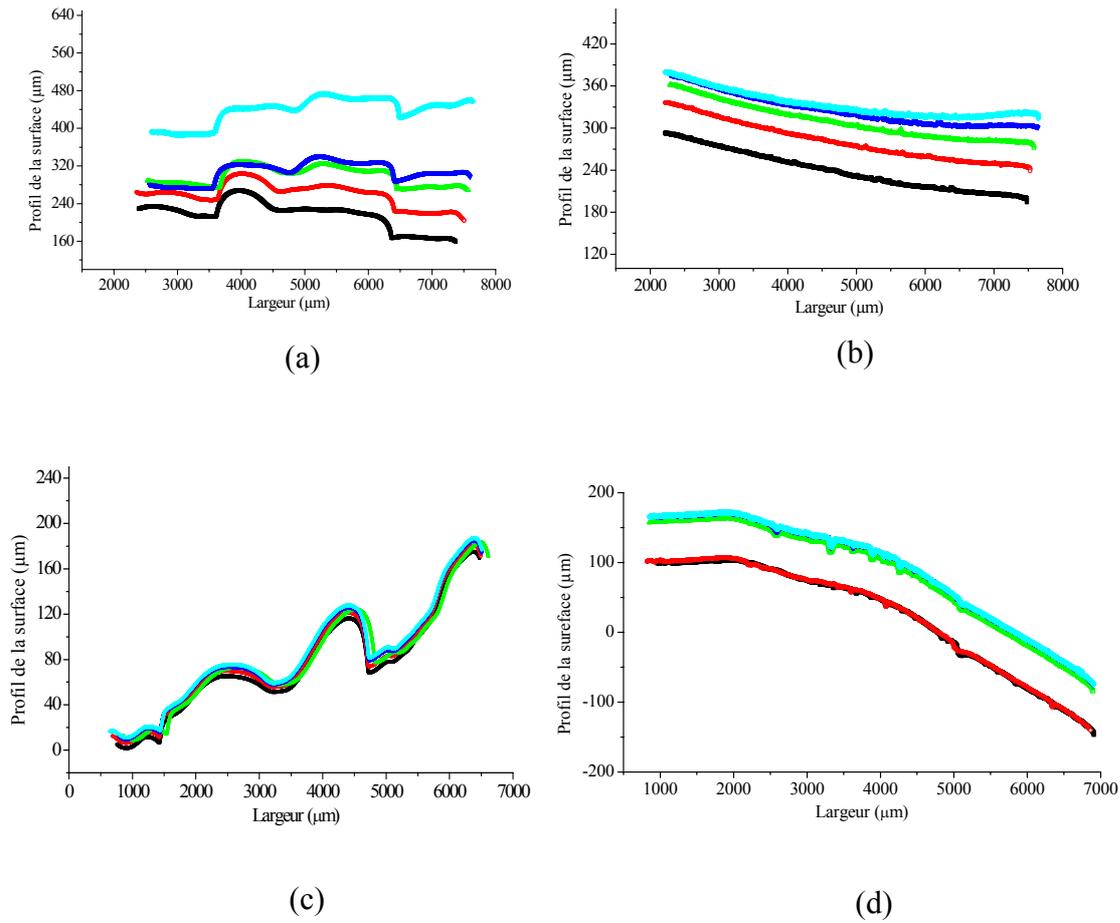


Figure A8-3: Profil mesuré face roue (b) et (d) et face libre (a) et (c) pour les échantillons 82NT10MP2 (a) et (b) et 82HT10MP2 (c) et (d) ayant les mêmes conditions de préparation, sauf l'existence (HT) ou pas (NT) d'un traitement thermique du liquide avant trempe.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Gerhard WILDE, Professeur, Universität Münster, Allemagne**

**Monsieur Gérard LE CAER, Directeur de Recherche, Université de Rennes1, Rennes**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame BAO Cuimin**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude sur la définition du terme "amorphe" par l'analyse comparative de rubans de  
Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> en termes de production, structure, microstructure, qualité et propriétés  
mécaniques"**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

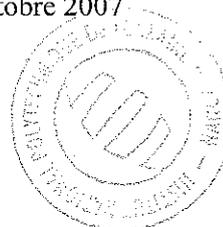
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Science et ingénierie des matériaux »

Fait à Vandoeuvre, le 08 octobre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Pour le Président  
Le Vice-Président,

**Jacques JARAY**





---

**RESUME en français**

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

Le but de l'étude est une interrogation, dans le cas d'un alliage particulier, sur les termes « amorphe » et « verre métallique » en fonction des deux directions de référence ci-dessus (l'échelle et la technique). Cette étude comporte une analyse précise des conditions de préparation d'échantillons amorphes de mêmes compositions. Des techniques complémentaires de détection de leurs différences, en particulier à l'échelle de la structure et de la microstructure ont été utilisées. Des échantillons  $Pd_{82}Si_{18}$  d'épaisseurs différentes ont été produits par solidification ultra rapide sur roue, avec différents paramètres, tels que la vitesse de rotation de la roue, la pression du gaz d'éjection, les dimensions de l'orifice d'éjection, la température de trempe et l'existence ou non d'un traitement thermique du liquide avant la trempe, etc. Les échantillons ont été ensuite analysés avec plusieurs techniques, telles que la diffraction des rayons X et des neutrons, la diffusion des neutrons aux petits angles, la microscopie électronique à transmission, la calorimétrie, les essais mécaniques, la fractographie par microscopie électronique à balayage.

---

**TITRE en anglais**

*Investigation on the definition of the term "amorphous" by the comparative study of  $Pd_{82}Si_{18}$  ribbons in terms of production, structure, microstructure, quality and mechanical properties.*

---

**RESUME en anglais**

*Since their discovery, an important research work has been developed on the production, the structure, the microstructure, the properties and the applications of amorphous metallic alloys. However, the question of what is exactly meant by the term "amorphous" is not considered in most of the reported studies. As a matter of fact, there exist no real glasses representing a perfect disorder, as there exist no real crystals with a perfectly ordered structure. It is thus difficult to give a precise definition without giving the limitations in scale and in detection of this non-crystallinity.*

*The aim the study is an interrogation, in the case of a specific alloy, on the terms "amorphous" and "metallic glasses" as a function of the two directions of reference given above (the scale and the technique). This study thus contains a precise analysis of the conditions of synthesis of amorphous samples of similar compositions. Furthermore, complementary detection techniques of their differences at the scale of the structure and microstructure have been used. Samples of  $Pd_{82}Si_{18}$  of different thickness have been produced by melt-spinning with different parameters, such as the rotation speed of the wheel, the pressure of the gas, the dimensions of the nozzle, the quenching temperature and the existence or not of a heat treatment of the melt before quench. The samples have been analysed by various techniques such as diffraction of standard X rays and of neutrons, small angle neutrons scattering, transmission electron microscopy, calorimetry, mechanical tests and fractography by scanning electron microscopy.*

---

**DISCIPLINE** : Science et Ingénierie des Matériaux

---

**MOTS-CLES** :

Verres métalliques, amorphes métalliques, trempe sur roue, structure, microstructure, qualité, propriétés mécaniques, liquide précurseur.

---

**INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE** :

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, UMR7584, Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.