

# Etude de la Relaxation Isochrone des Verres Métalliques à base de Zr- par mesure de diffraction de Rayons Synchrotron

M. A. YOUSFI <sup>a</sup>, K. HAJLAOUI <sup>b,c</sup>, Z. TOURKI<sup>a,b</sup> and A. R. YAVARI<sup>d</sup>

a. LMMP LAB-STI03, Université de Tunis, ESSTT 1008 Tunis, Tunisie

b. Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse, ENISO, Cité ibn Halon, 4003 Sousse, Tunisie

c. Laboratoire de Génie Mécanique LGM-MA05, ENIM, Av. Ibn El Jazzar, 5019 Monastir, Tunisie

d. LTPCM, Domaine Universitaire B.P 75 Saint Martin d'Hères 38402, France.

## Résumé :

La relaxation isochrone du verre métallique  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  à l'état brut et déformé est étudiée par des mesures in-situ du volume libre au cours d'un cycle de traitement thermique approprié. Les données expérimentales sont analysées en termes de modèle de volume libre pour identifier les paramètres physiques gouvernant le processus de relaxation structurale des verres métalliques. L'effet de la déformation et de la température sur l'énergie d'activation a été établi.

## Abstract :

Isochronal structural relaxation of  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  pre-strained and unstrained metallic glass has been studied using in-situ free volume measurements during suitable heating-cooling cycles. Experimental data are analyzed in terms of free volume model to identify physical parameters controlling the structural relaxation process in metallic glasses. Effect of deformation and temperature on activation energy change was also investigated.

**Mots clefs :** Relaxation Structural /verre métallique/ volume libre/ déformation

## 1 Introduction

Le développement de nouvelles compositions de verres métalliques sous forme massive d'épaisseur allant jusqu'aux dixièmes de cm [1] a permis d'identifier l'originalité de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques intéressantes. L'état vitreux massif des métaux avec de large domaine superplastique et bonne résistance à la cristallisation [2] a facilité l'étude expérimentale de la relaxation structurale. Cette dernière représente un facteur important pouvant changer notamment la plupart des propriétés de verre métallique et constitue, en conséquence, un phénomène physique important à étudier.

La relaxation structurale dans les verres métalliques est obtenue par retour du matériau de l'état vitreux, thermodynamiquement hors équilibre, à son état le plus stable par recuit. Ce passage progressif se produit macroscopiquement suite à des réarrangements atomiques induisant physiquement un rejet de volume libre d'excès à la surface de l'échantillon. Cette remise en ordre atomique dans la structure vitreuse produit un changement continu des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des verres métalliques tels que la densité, la viscosité, la dureté et de certaines constantes élastiques. Ainsi la plupart des études de la

relaxation utilisent la mesure de ces paramètres et leurs évolutions. Récemment des études de relaxation ont été réalisées par mesure de résistivité électrique, de densité [3,4], de viscosité [5]...etc. Cependant, le mécanisme microscopique de la relaxation structurale reste toujours loin d'être bien compris et la validité des modèles de relaxation proposés est désormais sujette de plusieurs discussions. Ceci est du en particulier aux difficultés expérimentales dans la mesure précise des grandeurs utilisées étant donné que ces dernières évoluent très sensiblement avec la relaxation structurale (viscosité, densité...).

Dans ce travail, une nouvelle méthode expérimentale est utilisée pour étudier la relaxation structurale des verres métalliques. Cette méthode exploite la forte puissance et précision des rayons synchrotron pour poursuivre le volume libre au cours de la relaxation isochrone. La confrontation des résultats expérimentaux aux modèles proposés permettra d'identifier les paramètres de relaxation structurale et discuter sa cinétique.

## 2 Procédures expérimentales

Des échantillons de verres métalliques de composition  $Zr_{57} Nb_5 Al_{10} Cu_{15.4} Ni_{12.6}$  sous forme de ruban ont été élaborés au sein de laboratoire de thermodynamique et physico-chimie métallurgique à Grenoble par la méthode de melt-spinning. La méthode expérimentale consiste à chauffer un échantillon de verre métallique jusqu'à une température au dessus de sa température de transition vitreuse  $T_g$ , refroidir jusqu'à l'ambiante et réchauffer de nouveau jusqu'à la cristallisation. La vitesse de chauffage et refroidissement au cours de ce cycle thermique est constante égale à 40K/min.

Tout au long de ce cycle, l'échantillon est exposé en continue à un faisceau de rayon synchrotron permettant l'acquisition in-situ du spectre en transmission de l'échantillon. Cette expérience a été réalisée dans les lignes ID11 et ID15 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les diverses conditions expérimentales de cette expérience sont bien détaillées dans les références [7-9].

## 3 Résultats expérimentaux et analyses

Typiquement, les résultats obtenus sont une succession de spectres de diffraction de rayons-X en transmission obtenue par acquisition continue au cours des cycles thermiques ainsi proposé. L'intensité diffractée se présente sous formes d'anneaux concentriques comme en microscope électronique en transmission (FIG1.a). L'intégration de ces anneaux donne l'intensité en transmission  $I$  en fonction du vecteur d'onde  $Q$  ( $\text{Å}^{-1}$ ), et ceci pour chaque température. La figure 1.b montre un exemple de spectre de diffraction de ruban amorphe  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  correspondant à différentes températures. D'après cette figure, le profil de diffraction change avec la température, particulièrement la position du premier maximum d'intensité diffractée  $Q_{\max}$ . Elle se déplace vers des valeurs plus petites quand la température augmente. Pour analyser ces résultats de diffraction, nous suivrons comme le cas des travaux antérieurs [8,9] le raisonnement de Ehrenfest [11]. La relation d'Ehrenfest est obtenue de la formule de Debye pour  $I(Q)$  et le carré du facteur de structure  $F(Q)^2$  proportionnel à  $(\sin Q \cdot a / Q \cdot a)$  pour une distance interatomique moyenne "a".

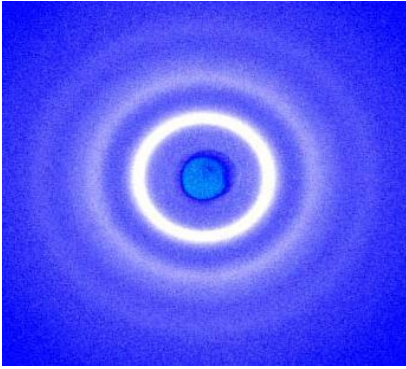


FIG. 1.a – Image diffractée (en transmission) de l’alliage amorphe  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  montrant les anneaux de la structure amorphe

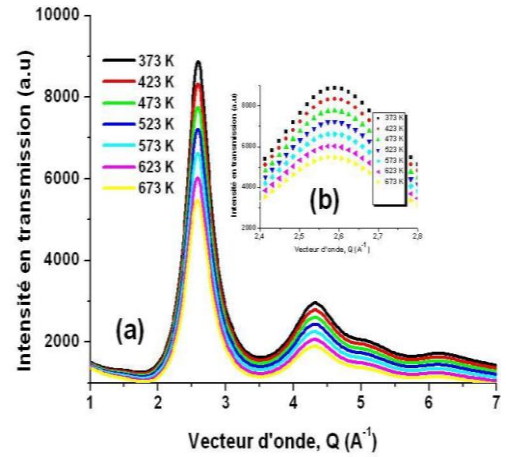


FIG. 1.b – Spectres de diffraction en transmission à différentes températures de l’alliage  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ , (b) variation de la position des maxima de premier halo avec la température

La dérivée “Q.a” de  $(\sin Q.a)/Q.a$  égale à zéro livre alors une succession de maxima dont le premier est à  $Q_{max} = 4\pi \sin \theta_m / \lambda = 1.23 (2\pi/a)$ . C’est la dite ‘relation d’Ehrenfest’ qui livre la distance interatomique moyenne “a”. La variation avec la température de  $Q_{max}(T)$  serait alors inversement proportionnelle à la distance interatomique moyenne “a”. Il s’en suit que  $(Q_{max}(T))^3$  se mesurera avec le coefficient volumique de dilatation thermique de la structure, selon l’équation [8]:

$$\{Q_{max}(T^0) / Q_{max}(T)\}^3 = \{V(T)/V(T^0)\} = \{1 + \alpha_{th}(T-T^0)\} \tag{1}$$

Où  $\alpha_{th}$  est le coefficient volumique de dilatation thermique et  $T^0$  est une température de référence. La référence [8] donne plus de détail sur l’approche physique menant à l’équation 1.

Ainsi des mesures précises des changements de  $Q_{max}$  au cours du cycle adopté peuvent parvenir à la mesure directe du changement de volume libre dans l’échantillon. La figure 2 présente la variation du volume spécifique  $V(T)/V(T^0)$  en fonction de la température pour des rubans de l’échantillon  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  brut d’élaboration. Finalement, le volume libre dégagé à la surface de l’échantillon au cours de la relaxation par chauffage isochrone sera déduit par différence entre le volume spécifique de l’échantillon du premier et du second chauffage (voir FIG 2). Quantitativement, le volume libre dégagé fonction de la température peut être calculé à l’aide de l’équation suivante:

$$\Delta V_f(T) = \{[V(T)/V(T^0)](up1) - [V(T)/V(T^0)](up2)\} / [V(T)/V(T^0)](up2) \tag{2}$$

Où  $[V(T)/V(T^0)](up1)$  et  $[V(T)/V(T^0)](up2)$  sont les volumes réduits à une température T pendant le premier et le second chauffage. La figure 3 montre l’évolution de volume libre d’excès  $\Delta V_f$  en fonction de la température au cours de la relaxation isochrone, mesuré par diffraction-X dans des rubans de verres métalliques  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  avant et après déformation par broyage mécanique intense.

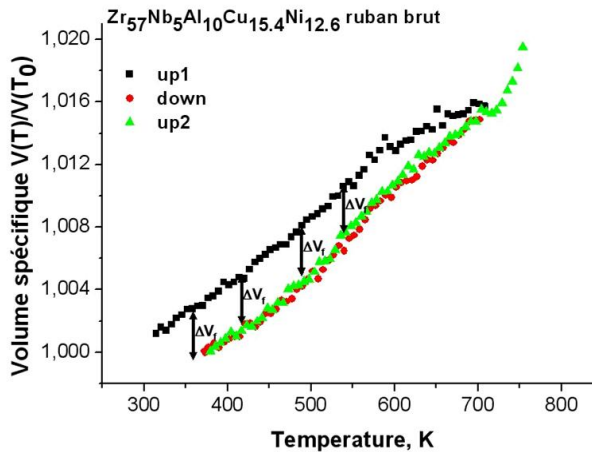


FIG.2 – Variation de volume spécifique réduit en fonction de la température au cours d'un cycle chauffage-refroidissement pour un ruban de verres métallique. up1, up2 désignent le premier et le second chauffage et down le refroidissement

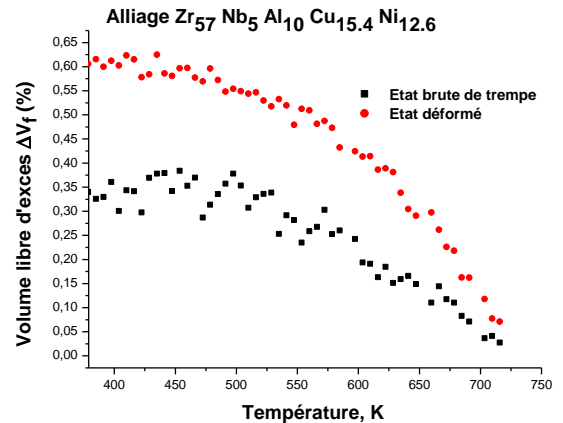


FIG.3 – Volume libre d'excès en fonction de la température au cours de la relaxation isochrone des rubans amorphes de l'alliage  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  avant et après déformation plastique.

Lorsque la température est relativement faible, le volume libre demeure quasi-constant puisque à cette température la relaxation n'est pas suffisamment activée. Au delà d'une certaine valeur de température le volume libre diminue progressivement suivant une cinétique qui paraît dépendante de la température et de la déformation. Il semble que la relaxation structurale évolue plus rapidement après déformation plastique et en présence d'un volume libre d'excès accru [9].

#### 4 Modèles de relaxation et identification paramétrique

Le modèle de volume libre, introduit par Cohen et Turnbull [12,13] pour décrire la diffusion atomique dans les structures amorphes (liquide et verre), a été souvent repris par de nombreux auteurs pour expliquer le mécanisme microscopique de relaxation structurale [14-17]. Il se repose sur la mobilité atomique produite par un nombre de sauts atomiques responsables de l'écoulement visqueux. Ce saut atomique nécessite la présence d'un flux de défauts (ou de concentration de défaut  $C_f$ ) formé après redistribution du volume libre dans le métal. Il a été établi [14] à partir des mesures de viscosité que l'annihilation de volume libre (et donc de la concentration de défaut  $C_f$ ) au cours de la relaxation suit une cinétique de second ordre :

$$(dC_f/dt) = -k C_f^2; \quad C_f(t = 0) = C_{f,0} \quad (3)$$

$C_f = \exp(-\gamma v^*/v_f)$ ,  $k(T) = C_r \exp(-Q_r/RT)$ ,  $Q_r$  est l'énergie d'activation,  $C_r$  est la fréquence de saut atomique,  $v^*$  est de l'ordre du volume atomique,  $v_f$  est le volume libre moyen par atome et  $\gamma$  est un facteur géométrique. A l'approche de l'équilibre thermodynamique, au voisinage de la température de transition vitreuse  $T_g$ , un deuxième terme de création de volume libre devrait apparaître  $C_{f,eq} \approx \exp(-B/(T-T_0))$ , dans l'équation 3 [18] ( $B$  et  $T_0$  sont deux paramètres physiques du modèle). Les difficultés pratiques dans la mesure du volume libre créée au voisinage de  $T_g$  laisse apparaître plusieurs formes dérivant de l'équation 3, soient [18, 19] :

$$\frac{dC_f}{dt} = -k_r (C_f - C_{f,eq})^2 \quad (4)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = -k_r C_f (C_f - C_{f,eq}) \quad (5)$$

Remplaçons  $C_f$  et  $C_{f,eq}$  par leur expression dans les équations 3, 4 et 5 et considérons le changement de variable  $dC_f/dt = (dC_f/dT).(dT/dt) = q.(dC_f/dT)$  ( $q$  est le taux de chauffage) on obtient une nouvelle formulation impliquant directement l'évolution du volume libre réduit  $x = (v_f/v^*)$  en fonction de la température, soit les trois modèles :

$$\frac{dx}{dT} = -\frac{C_r}{q*\gamma} * \exp\left(-\frac{Q_r}{R*T}\right) * x^2 * \exp\left(-\frac{\gamma}{x}\right) \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dT} = -\frac{C_r}{q*\gamma} * \exp\left(-\frac{Q_r}{R*T}\right) * x^2 * \exp\left(\frac{\gamma}{x}\right) * \left(\exp\left(-\frac{\gamma}{x}\right) - \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right)\right)^2 \quad (7)$$

$$\frac{dx}{dT} = -\frac{C_r}{q*\gamma} * \exp\left(-\frac{Q_r}{R*T}\right) * x^2 * \left(\exp\left(-\frac{\gamma}{x}\right) - \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right)\right) \quad (8)$$

Ces différentes équations incluent différents paramètres physiques tels que  $Q_r$ ,  $B$ ,  $T_0$ ,  $C_r$  et  $\gamma$ . L'identification de ses paramètres s'effectue par ajustement de ces modèles aux mesures expérimentales de volume libre réduit au cours des essais de relaxation. Cette identification est réalisée sous Matlab en exploitant ses différentes options. Les figures 4(a) et 4(b) représentent l'évolution numérique et expérimentale de volume libre réduit au cours de la relaxation isochrone du verre  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  pour l'état brut de trempe et déformé. Le tableau.1et 2 récapitule les paramètres physiques d'ajustement (fitting parameter).

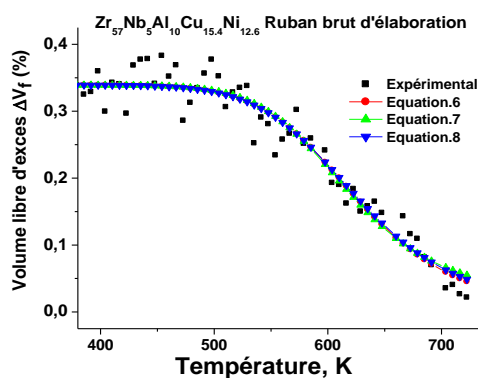


FIG.4.a – Volume libre d'excès mesuré et calculé à partir des équations au cours de la relaxation isochrone de l'alliage  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  brut de trempe

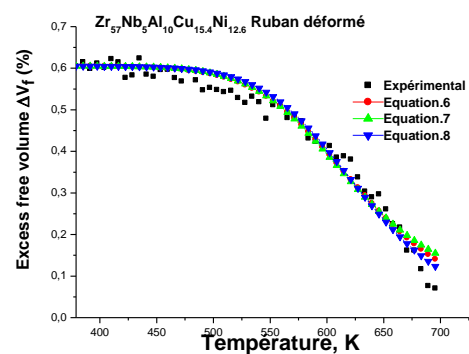


FIG.4.b – Volume libre d'excès mesuré et calculé à partir des équations au cours de la relaxation isochrone de l'alliage  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  après déformation par broyage mécanique

## 5 Discussion

Les allures numériques obtenues par résolution des équations 6, 7, et 8 (modèles) produisent bien les points

Tab.1- Paramètres identifiés par les 3 modèles

Echantillons	Zr <sub>57</sub> Nb <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>15.4</sub> Ni <sub>12.6</sub> brut		
	Modèle1	Modèle2	Modèle3
C <sub>r</sub> (s <sup>-1</sup> )	10 <sup>4</sup>	1767 . 10 <sup>3</sup>	1767 . 10 <sup>3</sup>
Q <sub>r</sub> (KJ/mol)	66.2	76.8	76.8
γ (entre 0 et 1)	0.039	0.17	0.17
T <sub>0</sub> (K)	-----	379	379
B (K)	-----	5952	5952

Tab.2- Paramètres identifiés par les 3 modèles

Echantillons	Zr <sub>57</sub> Nb <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>15.4</sub> Ni <sub>12.6</sub> déformé		
	Modèle1	Modèle2	Modèle3
C <sub>r</sub> (s <sup>-1</sup> )	10 <sup>4</sup>	53 . 10 <sup>3</sup>	53 . 10 <sup>3</sup>
Q <sub>r</sub> (KJ/mol)	59.5	65.06	65.06
γ (entre 0 et 1)	0.022	0.17	0.17
T <sub>0</sub> (K)	-----	376	376
B (K)	-----	5229	5229

expérimentaux lors des essais de relaxation. Les paramètres obtenus par identification (Tab.1 et 2) sont comparables à ceux trouvés par de nombreux auteurs utilisant d'autres mesures de relaxation [14,16,17]. Ainsi, la cinétique de relaxation isochrone obéit globalement à une loi de second ordre. La différence dans l'expression de ces modèles est au niveau du terme de production de volume libre C<sub>r,eq</sub> et la validité d'une telle expression nécessite des mesures de volume libre entre T<sub>g</sub> (température de transition vitreuse) et T<sub>x</sub> (température de cristallisation). Dans nos essais, les mesures ont été réalisées à des températures bien inférieure à T<sub>g</sub>. A cette plage de température C<sub>r,eq</sub> devient négligeable devant C<sub>r</sub> et donc tous les modèles se rassemblent à une même expression similaire à l'équation 2. Ce qui explique la similitude des allures numériques. L'analyse des valeurs des paramètres de relaxation récapitulées dans les tableaux 1 et 2 montre que l'échantillon déformé présente une énergie d'activation moyennement plus faible que celles de l'échantillon brut de trempe. Cet effet est du à l'augmentation de la concentration de volume libre par déformation [9]. La relaxation structurale des verres métalliques est activée par la température (activation thermique) et la présence d'une distribution de volume libre favorable (effet structural).

## 6 Conclusion

La cinétique de relaxation du verre métallique Zr<sub>57</sub>Nb<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub> a été étudiée à travers des mesures de volume libre au cours d'un cycle de traitement thermique approprié. Les résultats obtenus montrent que :

- La relaxation structurale des verres métalliques se produit suite à un réarrangement atomique menant à l'annihilation de volume libre suivant une cinétique qui dépend de la température et l'état structural de l'échantillon.
- La déformation de l'échantillon accélère le processus de relaxation par diminution de son énergie d'activation. Ainsi, les modèles de relaxation structurale doivent inclure à la fois l'effet de déformation et la température.

## Références

- [1]InoueA,ZhangW,ZhangT,KurosakaK,ActaMater.49:2645:2001.
- [2]R.Busch,W.L.Johnson,Appl.Phys.Lett.72.2695,1998.
- [3]O.Haruyama,H. Sakagami, N. Nishiyama,A.Inoue,Mater.SciandEng.A449,497,2007
- [4]S.V. Khonik, L.D. Kaverin, N.P. Kobelev, et al, J. of Non-Crys. Sol. 354 , 3896,2008
- [5]P.A. Duine, J. Sietsma and A. van den Beukel, Mater. Sci. Engng A,1991
- [6]C.A.Volkert, F. Spaepen, Mater. Sci. Engng A97, 449,1988
- [7] Khalil Hajlaoui, Thèse de doctorat, (2005)

- [8] Yavari A.R, Le Moulec, Inoue A, Nishiyama N, N. Lupu et al, Acta Mater. 53:1619: (2005).
- [9] K. Hajlaoui, T. Benameur, G. Vaughan, A.R. Yavari, Scripta Materialia, pp 843-848, (2004)
- [10] Yavari A.R, Nikolov N, Nishiyama N, Zhang T, Inoue A et al G. Mater. Sci. Eng A. 375:709: (2004).
- [11] Guinier A 'Theorie et Technique de la Radiocristallographie'. Dunod: (1964).
- [12] Cohen M.H, Turnbull D, Nature. 189:131: (1961).
- [13] Cohen M.H, Turnbull D, J. Chem. Phys. 31:1164 (1959).
- [14] C.A. Volkert and F. Spaepen. Acta. Mater; 37:1355-1362, (1989)
- [15] A.I. Taub, F. Spaepen. Acta. Mater; 28:1781-1788, (1980)
- [16] A. Van Den Beukel, J. Sietsma. Acta. Mater; 38:383, (1990).
- [17] P.A. Duine, J. Sietsma, A. Van Den Beukel. Acta. Mater; 40:743, (1992).
- [18] S.S. Tsao and F. Spaepen. Acta. Mater; 33: 881, (1985)