

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

THESE

présentée par

NICOLAS CLARET

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Physique

**Elaboration de verres métalliques massifs à base de fer,
caractérisation des propriétés magnétiques et structurales**

Date de soutenance : 19 décembre 2002

Directeur de thèse : J.L. Soubeyroux

Composition du jury :

Président	M. Porteseil J.L.	Professeur à l'Université Joseph Fourier
Rapporteurs	M. Moreau J.M.	Professeur à l'Université de Savoie, Annecy
	M. Pelletier J.M.	Professeur à l'INSA de Lyon
Examineurs	M. Beaugnou E.	Maître de conférence à l'U.J.F.
	Mme. Gardel M.	Ingénieur
	M. Soubeyroux J.L.	Directeur de Recherche



Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au CRETA (Consortium de Recherches pour l'Emergence de Technologies Avancées) et au Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble. Je tiens donc à remercier Messieurs Pierre Pelloux-Gervais et Bernard Hébral qui se sont succédés en tant que directeur du CRETA, ainsi que Gérard Tourillon, directeur du Laboratoire de Cristallographie.

Je souhaite également remercier tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'être présents lors de la soutenance de cette thèse : merci à Monsieur Jean-Louis Porteseil, professeur à l'Université Joseph Fourier, pour avoir accepté de présider le jury de thèse, merci aussi à Messieurs Jean-Michel Moreau, professeur à l'Université de Savoie-Annecy, et Jean-Marc Pelletier, professeur à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté d'être les rapporteurs du manuscrit. Je remercie également Madame Martine Gardel, de la société Schneider Electric, Monsieur Eric Beaugnon, Maître de conférence à l'Université Joseph Fourier, et Monsieur Jean-Louis Soubeyroux, Directeur de Recherche, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Jean-Louis Soubeyroux pour avoir su me proposer un sujet de thèse original, très enrichissant et sur lequel j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Je tiens également à le remercier pour avoir suivi ce travail de recherche durant ces 3 années et pour m'avoir apporté une aide précieuse par ses nombreux conseils.

Je remercie aussi Martine Gardel pour sa collaboration et en particulier pour les analyses par microscopie électronique à balayage qu'elle a pu faire.

Luc Thomas, du LMO (Laboratoire de Magnétisme et Optique) de Versailles, a permis la caractérisation magnétique de nombreux échantillons par mesure d'hystérésis. Je tiens à le remercier pour ce travail.

Je voudrais aussi remercier Jacques Marcus, du LEPES (Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides), pour les facilités d'utilisation de la DSC qu'il m'a permis, ainsi que Sébastien Pairis, du Laboratoire de Cristallographie, pour son initiation à la microscopie électronique à balayage.

Je remercie également Eric Beaugnon pour son aide concernant tout ce qui touchait au domaine du magnétisme, que ce soit durant la thèse ou bien encore au moment de la rédaction du manuscrit.

Je tiens par ailleurs à remercier Pierre-Frédéric Sibeud pour sa disponibilité et pour son implication au sein du laboratoire, ce qui m'a permis de profiter d'outils de synthèse toujours en état et même améliorés, pour certains.

Enfin, je suis très reconnaissant envers l'ensemble des personnes du CRETA qui ont accepté de m'accorder une partie de leur temps pour me conseiller. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Table des matières

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I : GENERALITES.....	11
I-1 Principes de base de la formation d'un verre métallique.....	12
I-2 Critères de formation d'un verre métallique.....	15
I-2-a Choix des composés.....	16
I-2-b Paramètres "extérieurs".....	19
I-3 Evaluation de la capacité d'un alliage à former un verre métallique	21
I-4 Le processus de cristallisation.....	23
I-4-a Etude du phénomène.....	23
I-4-b Nanocristallisation du matériau	24
I-5 Différences entre les verres métalliques minces et massifs	25
I-6 Propriétés magnétiques	26
I-6-a Rappels.....	27
I-6-b Le cycle d'hystérésis.....	29
I-6-c Propriétés magnétiques des verres métalliques ferreux.....	31
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSES....	35
II-1 Méthodes expérimentales de synthèse	36
II-1-a Synthèse des alliages.....	36
II-1-b Formation des échantillons en ruban	43
II-1-c Formation des échantillons massifs	47
II-2 Techniques d'analyses.....	51
II-2-a Diffraction de rayons X.....	51
II-2-b Diffraction de neutrons	53
II-2-c Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	59
II-2-d Balance thermomagnétique.....	60
II-2-e Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	62
CHAPITRE III : ELABORATION D'ALLIAGES PAUVRES EN FER	67
III-1 Synthèse de rubans.....	68
III-1-a Intérêt des rubans pour notre étude.....	68
III-1-b Système d'alliages sélectionné	69
III-1-c Analyse par thermodiffraction neutronique	78
III-2 Synthèse d'échantillons massifs	81
III-2-a Cylindres de 5,5 mm de diamètre	81
III-2-b Cylindres de 3 mm de diamètre	90
III-3 Conclusion	92

CHAPITRE IV : ELABORATION D'ALLIAGES A BASE DE FER	
SYSTEME (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B	95
IV-1 Etat des connaissances	96
IV-2 Alliages du groupe Inoue	98
IV-2-a Fusion en creuset froid avec coulée simple	98
IV-2-b Fusion sous arc	102
IV-2-c Conclusion	104
IV-3 Alliages du groupe Chiriac	105
IV-3-a Synthèse de cylindres de 3 mm de diamètre par coulée avec aspiration	106
IV-3-b Synthèse de cylindres de 3 mm de diamètre par coulée par injection	114
IV-3-c Synthèse de plaque de 2,5 mm d'épaisseur	122
IV-3-d Synthèse de plaque de 2 mm d'épaisseur	123
IV-3-e Synthèse de plaque de 2 mm d'épaisseur par injection	127
IV-3-f Synthèse de rubans	132
IV-3-g Conclusion	141
CHAPITRE V : ELABORATION D'ALLIAGES A BASE DE FER	
NOUVELLES COMPOSITIONS	145
V-1 Etude de nouvelles compositions chimiques	146
V-1-a Compositions étudiées	146
V-1-b Caractérisations structurales par diffraction neutronique	148
V-1-c Caractérisations magnétiques par mesure d'hystérésis	153
V-1-d Conclusion	155
V-2 Etudes complémentaires des compositions sélectionnées	156
V-2-a Alliages Fe20 et Fe21	156
V-2-b Alliage Fe25	182
V-3 Fusion des alliages sous champ magnétique	192
V-3-a Intérêt de la fusion sous champ magnétique	192
V-3-b Expérimentations	195
CONCLUSION	201
ANNEXES	
Annexe 1	219
Annexe 2	221
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	225

INTRODUCTION

INTRODUCTION

C'est au cours de ses recherches relatives à l'effet de la vitesse de trempe sur les limites de solubilité des alliages binaires que P. Duwez ([Kle60]) a découvert, en 1960, les matériaux métalliques vitreux dans le système Au-Si. La matière à l'état amorphe était déjà connue depuis longtemps puisque c'est l'état structural des verres élaborés par refroidissement naturel de mélanges d'oxydes fondus, mais c'était la première fois qu'un tel état était obtenu par refroidissement de composés essentiellement métalliques comme $Au_{75}Si_{25}$.

Les propriétés de ces nouveaux matériaux ont rapidement été identifiées et leur originalité a incité un grand nombre de recherches fondamentales et appliquées. Il a ainsi été montré que ces alliages présentaient des particularités nouvelles par rapport aux matériaux cristallisés, notamment au niveau de la configuration atomique. Cela a permis l'apparition de diverses caractéristiques intéressantes, comme de bonnes propriétés mécaniques, physiques ou bien chimiques ([Che80], [Mat82], [Amo83] et [Rap93]) ainsi qu'une grande résistance à la corrosion, alors que cela n'avait encore jamais été obtenu avec des alliages cristallisés.

Plus récemment, certains verres métalliques ont suscité un grand intérêt en tant que précurseurs pour produire des matériaux nanocristallisés conservant une matrice vitreuse résiduelle. Cette cristallisation partielle d'un matériau qui était entièrement vitreux a ainsi permis d'améliorer les propriétés mécaniques ([Kim90] et [Che91]), magnétiques douces ([Yos88] et [Suz90]) ou magnétiques dures ([Cro84] et [Ino95]). Mais cela a également permis de créer des matériaux possédant de grandes capacités magnétostrictives en champ faible. Or, ni l'alliage cristallisé, ni le verre d'origine ne possédait de telles caractéristiques.

Ces résultats ont conduit à une augmentation sensible de l'intérêt porté aux alliages vitreux et nanocristallisés ces 3 dernières décennies. Les recherches ont notamment porté sur

des matériaux vitrifiables à des vitesses de refroidissement suffisamment faibles. A ce titre, les alliages Pd-Ni-P ([Bag73]) et Pd-Cu-Si ([Che74]) ont fait l'objet d'une attention particulière puisqu'ils pouvaient être vitrifiés en cylindres massifs par trempe à l'eau, avec un diamètre allant jusqu'à 3 mm pour le premier qui restera d'ailleurs comme la première élaboration d'un verre métallique massif.

Malgré tout, aucun autre système n'a pu être vitrifié en massif jusqu'à la fin des années 80, à cause des grandes vitesses de refroidissement, supérieures à 10^5 K.s^{-1} , qui étaient nécessaires à la formation de tels matériaux.

Mais depuis, un nombre important de systèmes donnant de tels verres avec des vitesses critiques de refroidissement inférieures à 10^3 K.s^{-1} , ont été trouvés. Les premiers systèmes possédant cette caractéristique ont été, dans l'ordre chronologique : Mg-Ln-TM ([Ino88] et [Ino89]), Ln-Al-TM ([Ino89-2] et [Ino90]), Zr-Al-TM ([Ino90-2] et [Ino93]), Zr-Ti-TM-Be ([Pek93]), Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM ([Ino95-2]) et enfin Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge) ([Ino95-3] et [Ino95-4]) en 1995 (Ln = lanthanide, TM = métal de transition).

On constate donc que 1995 représente une année charnière puisqu'elle marqua le début d'une succession de découvertes de nouveaux verres métalliques massifs à base de fer, de cobalt ou même de nickel, avec des vitesses de refroidissement inférieures à 10^3 K.s^{-1} , afin d'obtenir des matériaux ferromagnétiques massifs à température ambiante. Pourtant de nombreux travaux avaient déjà été menés, par le passé, au sujet des verres métalliques ferreux sans pour autant obtenir de massifs.

C'est ainsi que, depuis la première synthèse d'un verre à base de fer, en 1967 dans le système Fe-P-C ([Duw67]) à l'aide de la technique dite de "piston et enclume" où une goutte de l'alliage est écrasée entre 2 pistons en cuivre, un grand nombre de composés ferreux avaient été développés avec, dans l'ordre chronologique, les systèmes Fe-P-B ([Yam71]), (Fe,Co,Ni)-P-B [She74], (Fe,Co)-Si-B ([Kik75]), (Fe,Co,Ni)-(Cr,Mo,W)-C ([Ino78]), (Fe,Co,Ni)-Zr ([Nos80]), (Fe,Co,Ni)-Hf ([Ino80]) et (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B ([Ino80-2]) au début des années 80.

De plus, de bonnes propriétés magnétiques avaient été découvertes simultanément par 3 groupes de recherche en 1974, dans les systèmes Fe-P-C ([Fuj74]), Fe-P-B ([Ega74]) et (Fe,Co)-Si-B ([Kik75]). Les alliages vitreux (Fe,Co)-P-B et (Fe,Co)-Si-B ont même été utilisés industriellement en tant que matériaux magnétiques doux sous le nom de "METGLASS" ([Rap93] et [Mas91]).

Il n'y eut plus de nouveauté concernant la synthèse de tels matériaux durant les 15 années qui suivirent, de 1981 à 1995, hormis les alliages nanocristallins Fe-Si-B-Cu-Nb ("FINEMET") ([Yos88-2]) et Fe-(Zr,Nb)-B ("NANOPERM") ([Suz90]) qui ont été développés en tant que matériaux magnétiques doux, respectivement en 1988 et 1990.

Or, il est bien connu que tous les verres décrits précédemment nécessitent de très grandes vitesses de refroidissement, supérieures à 10^5 K.s^{-1} et n'ont donc été produits qu'en fils, feuilles minces ou en rubans d'épaisseur limitée à une cinquantaine de microns, à l'aide de dispositifs de trempes sur roue ([Che80], [Rap93] et [Met98]). Ceci a considérablement limité leur champ d'application et c'est pour cela que de nombreuses recherches ont été menées sur ces matériaux, espérant trouver de nouveaux alliages à base de fer, possédant une plus grande capacité à former un verre, tout en conservant ou même en améliorant leurs propriétés magnétiques douces.

Le système Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge) fut donc le premier à donner des verres métalliques massifs en barreaux atteignant les 2 mm de diamètre, en utilisant le procédé de coulée en lingotière de cuivre. Il a été découvert, par la suite, que de nombreux autres systèmes donnaient également de tels massifs ferromagnétiques. On pourra citer les principaux, par familles :

- (Fe,Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-B ([Ino97] et [Ino98]), (Fe,Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-(Mo,W)-B ([Ino97] et [Ino98]) et Co-Fe-(Zr,Nb,Ta)-B ([Ito00])
- Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) ([Ino97-2]), Fe-(Cr,Mo)-Ga-(P,C,B) ([She99]) et Fe-Ga-(P,C,B) ([She00])
- (Fe,Co)-Ln-B ([Ino99])

Les résultats obtenus avec ces familles d'alliages nous sont alors apparus comme étant particulièrement intéressants et prometteurs; une avancée au niveau de leurs principales propriétés étant même susceptible de donner naissance à des matériaux utilisables à l'état massif à l'échelle industrielle.

Il nous a donc semblé tout à fait opportun de mener un travail de recherche, sur ces verres métalliques massifs à base de fer, portant à la fois sur leurs propriétés de vitrification ainsi que sur leurs propriétés magnétiques douces. L'objectif étant alors de développer un système d'alliages permettant d'obtenir un matériau polyvalent en s'appuyant non seulement sur une grande capacité de vitrification et de bonnes propriétés magnétiques, mais aussi sur différentes propriétés caractéristiques de l'état vitreux, comme une importante résistance à la corrosion ou bien encore une bonne résistance à l'usure et une haute dureté.

Nous avons donc étudié différents systèmes en synthétisant des échantillons aussi bien sous forme de massifs que sous forme de rubans, et cela par différentes méthodes. Ces matériaux ont ensuite été caractérisés tant au niveau structural que magnétique, là encore, à l'aide de différentes techniques.

Le premier chapitre de ce manuscrit apportera les notions nécessaires à la compréhension de cette étude, alors que le second présentera les différentes méthodes expérimentales et techniques d'analyses qui ont été utilisées lors de ce travail. Enfin, les chapitres III, IV et V seront consacrés à la présentation des résultats, le premier traitant des alliages pauvres en fer alors que les deux autres présenteront les résultats obtenus avec des alliages à base de fer. Le chapitre IV traitera ainsi de la famille d'alliages conduisant actuellement aux résultats les plus prometteurs d'après la littérature et le chapitre V portera sur de nouvelles compositions chimiques n'ayant fait l'objet d'aucune étude.

CHAPITRE I

<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	11
<u>I-1 Principes de base de la formation d'un verre métallique</u>	12
<u>I-2 Critères de formation d'un verre métallique</u>	15
<u>I-2-a Choix des composés</u>	16
<u>I-2-b Paramètres "extérieurs"</u>	19
<u>I-3 Evaluation de la capacité d'un alliage à former un verre métallique</u>	21
<u>I-4 Le processus de cristallisation</u>	23
<u>I-4-a Etude du phénomène</u>	23
<u>I-4-b Nanocristallisation du matériau</u>	24
<u>I-5 Différences entre les verres métalliques minces et massifs</u>	25
<u>I-6 Propriétés magnétiques</u>	26
<u>I-6-a Rappels</u>	27
<u>I-6-b Le cycle d'hystérésis</u>	29
<u>I-6-c Propriétés magnétiques des verres métalliques ferreux</u>	31

CHAPITRE I : GENERALITES

Ce premier chapitre sera consacré à la présentation des notions de base concernant l'étude des verres métalliques. Après avoir rappelé le principe et les critères conduisant à la formation de ces matériaux, nous indiquerons comment se fait l'évaluation de la capacité d'un alliage à former un verre avant de décrire le processus de cristallisation. Enfin, nous donnerons les quelques différences existantes entre les verres métalliques minces et massifs (hormis leur taille) puis nous aborderons les notions magnétiques utilisées au cours de ce travail.

Avant toute chose, il est important de donner la définition d'un verre et celle d'un amorphe et surtout de souligner la distinction entre ces deux notions qui, dans de nombreux ouvrages consacrés au sujet, ont souvent été utilisées indifféremment.

Par définition, un verre est un solide qui ne cristallise pas durant son refroidissement depuis l'état liquide. En d'autres termes, un verre est un type d'amorphe particulier car obtenu uniquement par refroidissement du liquide en fusion. Les autres matériaux solides non cristallins sont, quant à eux, appelés amorphes, qu'ils aient été produits par évaporation sur substrat, par électrolyse, par transition depuis l'état cristallin ou par toute autre technique que celle de la trempe de l'alliage liquide.

La principale distinction au niveau des propriétés physiques de ces deux types de matériaux réside dans la présence d'une température de transition vitreuse (T_g) pour les verres (voir définition au paragraphe suivant).

I-1 Principes de base de la formation d'un verre métallique

Lorsque le liquide d'un alliage métallique est refroidi, deux événements peuvent se produire. Soit ce liquide cristallise à la température de fusion (T_f) lui correspondant, soit il reste liquide en dessous de T_f et entre alors dans un état appelé "surfusion", devenant de plus en plus visqueux au fur et à mesure que la température est abaissée. Si aucune cristallisation n'est déclenchée avant que la température ait atteint la valeur dite de température de transition vitreuse T_g , qui est la température en dessous de laquelle ce liquide sera figé, nous aurons alors formé un verre métallique. Il est important de noter à ce niveau que T_g n'est pas une caractéristique physique du matériau. Elle dépend de l'histoire thermique de celui-ci et il a été observé que plus la vitesse de refroidissement (R) était faible, plus T_g l'était également. De même, lorsque le verre est réchauffé, plus la montée en température est rapide, plus T_g sera élevée. D'un point de vue pratique, il est évident que cette température de transition vitreuse doit être la plus élevée possible et, dans tous les cas, supérieure à la température ambiante.

Nous voyons donc bien que la stabilisation de l'alliage liquide en dessous de sa température de fusion sera un paramètre essentiel pour la formation de verres métalliques. En effet, seule une telle stabilisation thermique du liquide en surfusion contre la cristallisation associée à une vitesse de refroidissement suffisamment élevée pourra conduire à la solidification de l'alliage dans une configuration atomique désordonnée. Or, cette stabilisation dépend de la composition chimique du matériau et plus cette stabilisation sera importante, moins la vitesse critique de refroidissement (R_c) devra être élevée. Si la synthèse de tels matériaux requiert généralement de très grandes vitesses de refroidissement, c'est dans le but de supprimer ou de ralentir les nucléations cristallines et leur croissance, avant d'arriver à une température inférieure à T_g .

Contrairement aux alliages cristallins, cet état solide est thermodynamiquement métastable. Sa structure est souvent considérée comme étant proche de celle du liquide à un instant donné : c'est en quelque sorte une "photographie instantanée" de la structure du liquide. Cet état est donc caractérisé par une absence totale d'ordre à longue distance et de périodicité. Toutefois, il existe un ordre à courte distance dans les verres, au niveau des

premiers voisins. Pour donner une idée de ce que représente un ordre à courte distance uniquement, nous pouvons regarder, à titre indicatif, sur la figure I-1, la structure, en 2 dimensions, d'un verre imaginaire en comparaison de la structure qu'il aurait dans l'état cristallin. L'ordre à courte distance se limite ici aux premiers voisins puisque les atomes (a) en noir, sont tous liés à 3 atomes (b) en blanc, et que chaque atome (b) est lui-même lié à 2 atomes (a). L'ordre s'arrête là puisqu'il n'y a plus aucune similitude quant au positionnement des seconds voisins et les liaisons n'ont aucun angle fixe formant par-là même des polyèdres de toutes tailles. Il est toutefois important de bien noter la limite de ressemblance entre la structure de cet alliage binaire en 2 dimensions et les structures que peuvent avoir les verres métalliques à nombreux composés et ayant 3 dimensions dont il sera l'objet dans cet ouvrage.

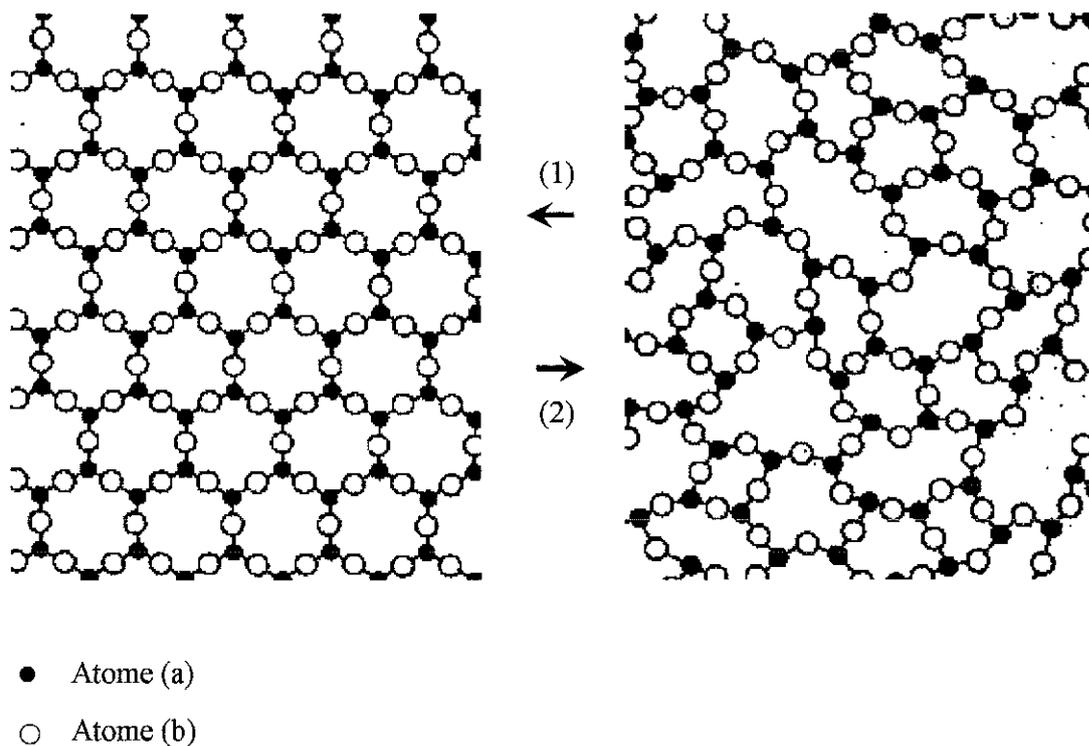


Figure I-1 : Comparaison entre la structure cristalline (1) et la structure vitreuse (2), en 2 dimensions, d'un alliage binaire imaginaire.

Par ailleurs, à la différence des liquides à température ambiante, il n'existe pas de déplacement atomique dans de tels matériaux. Les atomes peuvent néanmoins vibrer, plus ou moins harmoniquement, autour de leurs sites désordonnés d'équilibre, si bien que la dynamique du verre est caractéristique d'un solide. Le manque de modèles structuraux précis provient de ce désordre atomique qui empêche toute description absolue comme pour les composés cristallins. La structure d'un cristal parfait est entièrement décrite par la position des atomes à l'intérieur d'une cellule unitaire et par les symétries de translation permettant de reproduire cette cellule dans l'espace. Une description totale de la structure du verre nécessiterait la détermination des coordonnées de chaque atome dans le composé, tâche bien entendu impossible et qui ne permettrait en aucun cas de connaître la structure d'un autre verre.

La particularité d'une telle solidification d'un liquide, sans réarrangement des atomes en réseaux cristallins, peut être également caractérisée en traçant la variation du volume de l'alliage en fonction de la température (voir figure I-2). Le processus de cristallisation par refroidissement est accompagné par un changement brutal de ce volume à T_f alors que la formation d'un verre métallique est simplement caractérisée par une diminution graduelle de la pente de la courbe à partir de T_{g1} pour une vitesse R_1 . Si le refroidissement s'effectue à une vitesse R_2 inférieure à R_1 alors cela donnera une autre courbe avec T_{g2} inférieure à T_{g1} . Des comportements similaires sont observés lorsque ce sont l'entropie (S) et l'enthalpie (H) qui sont tracées en fonction de la température.

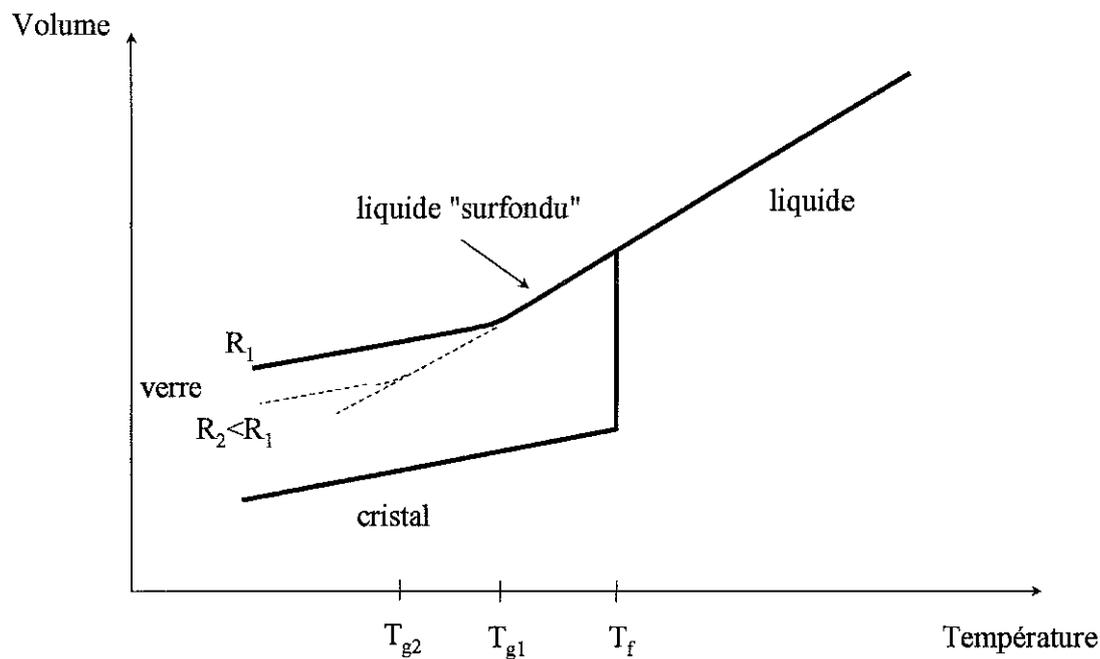


Figure I-2 : Schéma du changement de volume en fonction de la température lors de la formation d'un verre métallique. Le changement de volume accompagnant la cristallisation est également montré.

I-2 Critères de formation d'un verre métallique

Il n'existe, à priori, aucune raison empêchant la formation d'un verre pour un composé donné. Le problème réside, en fait, au niveau de la vitesse de refroidissement qu'il est nécessaire d'appliquer pour figer le liquide avant qu'il ne cristallise et, selon le choix du composé, celle-ci peut s'avérer "hors d'atteinte". En effet, les moyens techniques de trempe ne permettent pas aujourd'hui d'atteindre des vitesses supérieures à 10^6 K.s^{-1} , vitesses nettement inférieures, par exemple, à celles obtenue lors d'évaporation sur substrat. Il est donc primordial de bien choisir la composition chimique de l'alliage à vitrifier mais également de

prendre un certain nombre de précautions par rapport à des paramètres étrangers au choix du matériau afin d'abaisser au maximum la valeur de R_c et donc d'augmenter au maximum la taille de l'échantillon (t_{max}) qui croît lorsque R_c décroît.

I-2-a Choix des composés

Aucune théorie complète n'existe à ce jour concernant la capacité de tel ou tel alliage à former un verre métallique avec une vitesse critique de refroidissement suffisamment basse. Les critères de sélection qui conduisent au choix d'un composé reposent, pour l'essentiel, sur l'existence de règles empiriques s'étant affinées au fil du temps avec une situation actuelle inspirée notamment des travaux de H. J. Fecht (voir par exemple [Fec95]). A. Inoue a énoncé cela en parlant des "3 règles empiriques pour la formation d'un verre métallique" (voir par exemple [Ino93]). Celles-ci sont :

- (1) l'alliage doit être composé d'au moins 3 éléments,
- (2) les principaux éléments de cet alliage doivent avoir une différence de taille atomique d'au moins 12% entre eux,
- (3) ces principaux éléments doivent posséder une enthalpie de formation négative.

Ces règles sont non seulement le résultat d'un grand nombre de données expérimentales mais elles peuvent également être vues sous un aspect plus théorique. En effet, plusieurs modèles ont, jusqu'ici, été proposés pour décrire la formation des verres et la capacité à former de tels verres. Ces modèles reposent sur des critères thermodynamiques, cinétiques et structuraux.

Tout d'abord, d'un point de vue thermodynamique, un alliage aura une meilleure capacité à former un verre si l'énergie libre $\Delta G(T)$ de transformation de la phase liquide en solide est faible. Or, en se basant sur la relation $\Delta G = \Delta H_f - T \cdot \Delta S_f$ de l'énergie libre de Gibbs, une faible valeur de ΔG sera obtenue pour un ΔH_f faible et un ΔS_f important (ΔH_f représente l'enthalpie de fusion et ΔS_f l'entropie de fusion). On peut espérer obtenir un grand ΔS_f dans le cas de systèmes d'alliages multicomposés étant donné que cette valeur est proportionnelle au nombre d'états microscopiques. De plus, la multiplication de composés de tailles différentes conduit à une augmentation de la densité de compactage de la structure atomique, ce qui est

favorable à une diminution de ΔH_f . Ceci est cohérent avec le fait qu'une grande capacité à former un verre nécessite un composé ayant au moins 3 éléments de tailles suffisamment différentes.

Ensuite, ce problème peut être regardé par le biais d'une approche plutôt basée sur la cinétique de cristallisation, tout en conservant l'aspect thermodynamique que nous venons de voir. Ainsi, il a été montré ([Dav75]) que la fréquence de nucléations homogènes (I_h) et la vitesse de croissance de la phase cristalline (U) pouvaient être exprimées sous la forme :

$$I_h = N_0 \cdot v \cdot \exp\left(\frac{-1,024}{T_r^3 \cdot \Delta T_r^2}\right)$$

$$U = f \cdot v \cdot a_0 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta H_f^m \cdot \Delta T_r}{R \cdot T}\right)\right)$$

où a_0 est le diamètre atomique, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, ΔH_f^m l'enthalpie molaire de fusion, N_0 la concentration volumique moyenne d'atomes,

$T_r = \frac{T}{T_f}$ la température réduite, $\Delta T_r = \frac{(T_f - T)}{T_f}$ le domaine de surfusion réduit, f la

proportion de sites à l'interface cristal/liquide où les atomes peuvent être préférentiellement ajoutés ou enlevés et v la fréquence de transport aux interfaces noyau/liquide et cristal/liquide.

Celle-ci étant reliée à la viscosité du liquide η par l'intermédiaire de la relation : $v = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot a_0^3 \cdot \eta}$

où $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann. De plus, $f = 1$ pour les matériaux possédant une faible entropie de fusion (ΔS_f^m) et $f \approx 0,2 \cdot \Delta T_r$ pour les matériaux à grande ΔS_f^m . Nous voyons donc que, conformément à ce qui a été dit dans le paragraphe précédent, plus ΔS_f^m sera grande et plus ΔH_f^m sera faible, plus les valeurs de I_h et de U seront faibles, indiquant par conséquent une cristallisation rendue très difficile et donc une meilleure capacité à former un verre. Nous constatons aussi qu'une autre valeur possède un rôle prédominant : il s'agit de la viscosité du liquide. Plus celle-ci est importante est plus I_h et U sont abaissées. L'évaluation de η doit être considérée d'un point de vue structural et non plus cinétique.

En effet, la combinaison d'importantes différences de tailles atomiques avec des enthalpies de formation négatives laisse espérer une augmentation de la densité du

compactage aléatoire de la structure atomique dans le liquide en surfusion (et donc une diminution du volume libre) ainsi qu'une forte attraction entre premiers voisins des principales espèces atomiques. Cela permet d'atteindre une importante énergie interfaciale liquide/solide compliquant considérablement les germinations et cela permet également de rendre plus difficile les réarrangements atomiques à longue distance en raison d'une diminution de la diffusivité atomique et donc d'une augmentation de la viscosité du liquide. Cette augmentation de viscosité est évidemment aussi présente dans l'état liquide au-dessus de T_f , ce qui a pour conséquence d'accroître la stabilité thermique de ce liquide. La nucléation et la croissance des phases cristallines sont ainsi rendues beaucoup plus difficile, comme cela est résumé sur la figure I-3. Le respect de ces règles entraîne ainsi une hausse de T_g car la structure solide se fige à plus haute température, mais surtout T_f est significativement abaissée à cause de l'augmentation de la stabilité thermique du liquide.

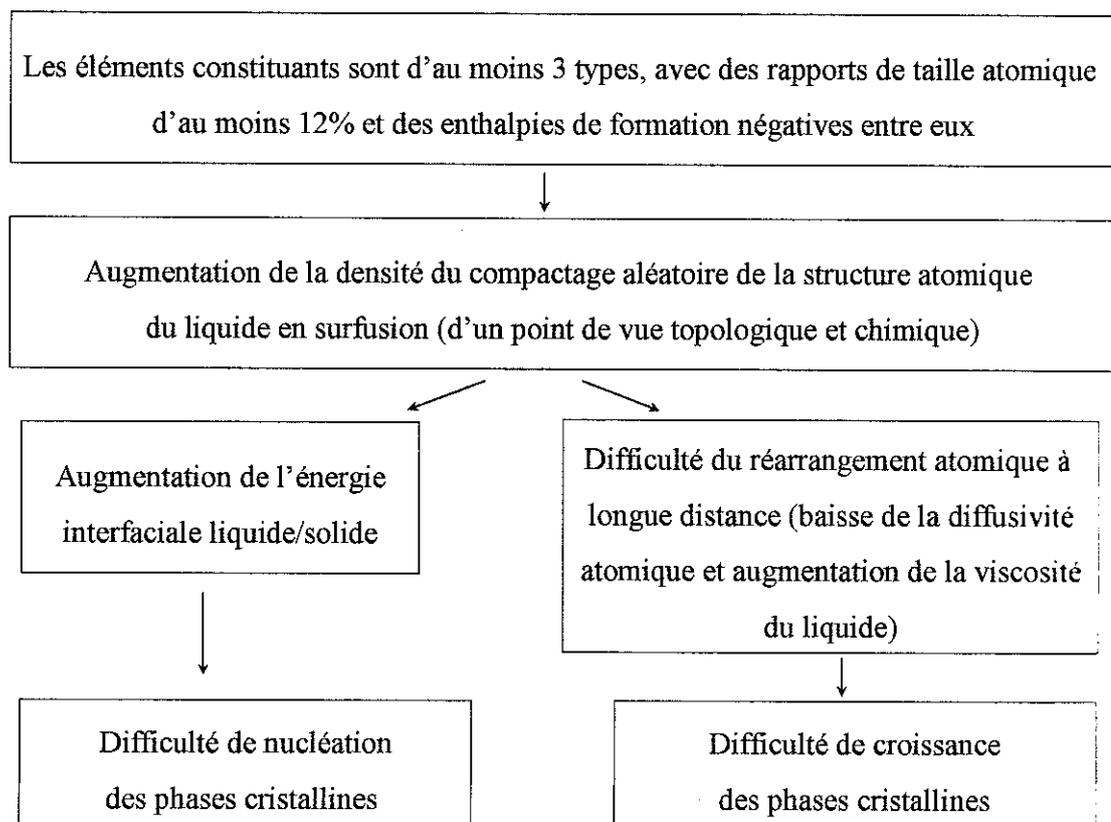


Figure I-3 : Schéma de la capacité à former un verre métallique pour certains systèmes d'alliages.

Cela se traduit par un choix d'alliages ayant une composition proche de celle d'un eutectique profond caractérisé par une très grande stabilité thermique de l'état liquide contre la cristallisation et, par conséquent, une température de fusion nettement abaissée.

Concrètement, le choix des éléments et de leur quantité respective, peut se faire non seulement à l'aide d'une classification périodique afin d'obtenir les tailles des différents atomes, mais aussi en se basant sur les diagrammes de phases des composés en question. Il s'agit des diagrammes binaires essentiellement étant donné que les diagrammes ternaires et supérieurs sont assez limités. Cela permet de voir s'il y a des rapports de composition, entre les principaux éléments de l'alliage, pour lesquels il existe un eutectique profond. Ceci laissant espérer une enthalpie de formation, depuis l'état liquide, très négative pour ces deux espèces atomiques et donc une grande stabilité thermique de ce liquide pour cette composition là. De plus, si la réaction de cristallisation se produit avec la formation de deux phases ayant des compositions éloignées de la composition eutectique, cela pourrait être le signe d'une très faible solubilité à l'état solide des deux éléments, et donc d'une nécessité de réarrangement atomique conséquent. C'est pourquoi, dans la formule chimique complète de l'alliage, le rapport entre deux composés présentant une telle caractéristique tendra à être respecté au maximum.

I-2-b Paramètres "extérieurs"

En plus des critères précédemment cités, d'autres paramètres essentiels, ayant peu de rapport avec le choix de l'alliage, doivent être pris en compte. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe I-1, le but à atteindre pour former un verre est de supprimer ou de ralentir les nucléations cristallines et leur croissance, avant d'arriver à une température inférieure à T_g . Or, ces nucléations néfastes pour l'obtention d'un verre sont de nature aussi bien homogène qu'hétérogène. Si les nucléations homogènes sont liées au choix de l'alliage, ce n'est que très peu le cas pour les nucléations hétérogènes.

Ainsi, un important facteur limitant la formation de verres métalliques est la présence d'impuretés dans le mélange en fusion, agissant alors comme centres de nucléations hétérogènes pour la cristallisation ([Tur50]). Une étude récente a porté sur l'effet très négatif

des impuretés d'oxygène sur la vitesse critique de refroidissement (R_c) ([Lin97]). Ainsi, Lin a expliqué que la présence d'oxygène induisait la nucléation d'une phase oxydée ayant une faible teneur en oxygène avant même d'avoir atteint T_f , et que ces impuretés augmentaient la température de liquidus de cette phase conduisant progressivement à des nucléations à plus haute température, ce qui avait pour conséquence de catalyser la nucléation hétérogène des autres phases cristallines, avec pour résultat la cristallisation complète du liquide. Un autre exemple de l'effet néfaste des impuretés d'oxygène avait été découvert lors de travaux réalisés sur l'alliage Pd-Ni-P [Kui84]. Il avait été remarqué qu'un traitement par flux de B_2O_3 de cet alliage ayant pour but de capter ces impuretés, permettait une augmentation de l'épaisseur maximale de la phase vitreuse en supprimant les nucléations hétérogènes, la vitesse limite de refroidissement étant alors abaissée.

Un autre facteur pouvant avoir une grande influence sur le processus de nucléation, est la présence de contacts entre le liquide et une surface. La première des raisons pour lesquelles le contact avec une surface est néfaste à la formation de verres est que celle-ci n'est généralement pas portée à la même température que le liquide en surfusion et est donc plus froide que celui-ci, ce qui conduit à un abaissement de la température du liquide à sa proximité pouvant entraîner l'apparition de germes par cet effet. Mais ces surfaces peuvent aussi avoir un impact négatif soit parce qu'elles contiennent des impuretés d'oxygène (nous retrouvons alors le cas décrit au-dessus), soit parce qu'elles provoquent des ségrégations sélectives des éléments créant des gradients de concentration à proximité de la surface favorisant ainsi la nucléation des différentes phases ([Kös79] et [Her80]) et augmentant R_c de cette manière.

Il existe un autre paramètre pouvant gêner la formation de verres. Il s'agit de la présence de noyau cristallin à l'intérieur même du liquide en fusion. Il peut, en effet, arriver que certains "résidus" cristallins ne fondent pas lors du passage dans l'état liquide, si l'alliage n'est porté qu'à une température légèrement supérieure à T_f . Ces noyaux résiduels peuvent alors agir comme de puissants sites de cristallisation lors du refroidissement, compliquant ainsi grandement la vitrification du matériau. La solution pour éliminer ces noyaux "parasites" est simplement de surchauffer le liquide, autrement dit, de le porter à une température significativement supérieure à T_f afin de détruire tout noyau persistant ou bien d'effectuer plusieurs cycles de fusion-solidification afin d'être certain que tous les éléments sont bien fondus et bien mélangés à l'intérieur du liquide.

Si ces nucléations hétérogènes sont évitées et les éventuels noyaux résiduels éliminés, alors la vitesse de refroidissement minimale nécessaire pour la formation d'un verre, sera déterminée uniquement par le taux de nucléations homogènes de l'alliage. Ceci implique, par conséquent, d'une part une pureté de matériau très élevée avec une atmosphère de travail également très pure, ainsi qu'un choix judicieux de la technique de fusion et de refroidissement afin de limiter au maximum les nucléations hétérogènes au contact des parois des appareils. Mais cela implique d'autre part une grande attention par rapport à la "pureté" du liquide en fusion en appliquant plusieurs cycles de fusion-solidification afin d'obtenir un liquide homogène et sans résidu cristallin.

I-3 Evaluation de la capacité d'un alliage à former un verre métallique

Le respect des critères cités dans la partie I-2 est donc favorable à l'augmentation de la capacité de l'alliage à former un verre étant donné que la cristallisation se trouve considérablement gênée. Mais pour évaluer cette capacité de vitrification, le simple fait de savoir que les critères précités sont respectés, ne suffit pas. La "mesure" de cette capacité se fait donc en évaluant un certain nombre de critères.

Un de ces critères utilisés est la température réduite de transition vitreuse $T_{rg} = \frac{T_g}{T_f}$. Ce

sont les travaux de Turnbull sur les nucléations cristallines depuis l'état liquide qui nous ont appris que T_{rg} était un paramètre clé dans l'appréhension de la formation de verres métalliques. En effet, le taux de nucléations homogènes dans le liquide en surfusion est fortement lié à ce paramètre sans dimension. Il est supposé que si celui-ci atteint une valeur d'au moins 2/3, alors l'alliage présentera une grande capacité à former un verre. Autrement dit, plus T_{rg} est proche de 1, c'est-à-dire plus la température de transition vitreuse est proche de la température de fusion et plus la viscosité est grande, dès l'entrée en surfusion à T_f , plus l'alliage sera prédisposé à former un verre et par conséquent, l'alliage pourra être coulé plus

lentement sans que la cristallisation ne se déclenche. C'est notamment le cas lorsque nous choisissons un alliage ayant une composition proche de celle d'un eutectique profond avec une température de fusion abaissée. Une des limites de ce critère, souvent appelé "critère de Turnbull", est que celui-ci ne tient compte que des nucléations homogènes, or, nous venons de voir que les nucléations hétérogènes pouvaient avoir une influence prépondérante sur la vitesse de refroidissement critique. Ce critère doit donc plutôt être vu comme une condition nécessaire mais pas suffisante pour obtenir des alliages à grande capacité de vitrification.

Un autre critère permettant d'évaluer la capacité d'un alliage à former un verre métallique est donné en mesurant l'intervalle en température de la région du liquide surfondu $\Delta T_x = T_x - T_g$ où T_x est la température de cristallisation (dont nous parlerons dans le paragraphe I-4). Plus cette valeur est grande, plus la capacité à vitrifier sera grande. Cette estimation repose simplement sur le fait que plus ΔT_x est grand, plus la cristallisation se produit à une température élevée par rapport à la transition vitreuse lorsque le verre est recuit. Autrement dit, plus ΔT_x est grand, plus le liquide en surfusion est stable thermiquement, entraînant une grande résistance contre la cristallisation, aussi bien dans le cas du processus de recristallisation (voir paragraphe I-4) que lors d'une trempe, ce qui permet donc de former un verre avec une vitesse de refroidissement d'autant plus faible.

Il est important de remarquer que ces critères permettent d'estimer la capacité de vitrification d'un alliage "à posteriori". Une fois le verre obtenu pour un certain alliage, il est alors possible de connaître le potentiel que celui-ci a pour la vitrification. Ceci nous permet de savoir si la vitesse de refroidissement à utiliser peut être abaissée, s'il est possible d'augmenter la taille maximale de l'échantillon et s'il est utile de poursuivre les investigations sur cette famille de composés avec l'espoir de trouver une formule encore plus prometteuse.

I-4 Le processus de cristallisation

I-4-a Etude du phénomène

Lorsqu'un verre métallique est chauffé, à partir d'une certaine température il se produit un phénomène irréversible appelé "relaxation structurale" du matériau. Celle-ci se caractérise, entre autre, par une diminution de la chaleur spécifique, ainsi que par une diminution du volume libre présent dans le matériau. Ce phénomène qui se produit avant d'avoir atteint T_g est probablement dû à la disparition d'un certain nombre de "défauts" résultant de la trempe et à une augmentation de l'ordre topologique et chimique à courte distance par l'intermédiaire d'un réarrangement atomique. Si nous continuons à chauffer le matériau, arrivé à la température de transition vitreuse T_g , le verre solide repasse dans l'état de liquide en surfusion. Son volume libre et sa chaleur spécifique se remettent à augmenter avec la température et si nous poursuivons le chauffage, le matériau finit par cristalliser à une température T_x appelée température de cristallisation. Cette température n'est pas une donnée fixe, elle dépend de la vitesse de chauffage, plus la montée en température est rapide, plus T_x est grande. Par ailleurs, à partir du moment où nous stabilisons la température au-dessus de T_g , la cristallisation finit toujours par se déclencher. Le temps qui s'écoulera avant que cela ne se produise sera d'autant plus grand que la température à laquelle est porté le matériau sera proche de T_g . Ensuite, si la température est toujours augmentée, le matériau qui est maintenant cristallisé, atteint sa température de fusion T_f et repasse donc dans l'état liquide.

Dans tous les cas, la transition de l'état vitreux à l'état de liquide en surfusion s'accompagne d'une réaction endothermique alors que la cristallisation est caractérisée, quant à elle, par une ou plusieurs réactions exothermiques, selon le nombre d'étapes la composant. Une ou plusieurs réactions endothermiques se produisent également lors de la fusion du matériau.

Le nombre d'étapes marquant la cristallisation peut être une donnée très enrichissante. En effet, si la structure cristalline est composée de plusieurs phases et que le nombre de réactions exothermiques est inférieur à ce nombre de phases, soit certaines de ces phases précipitent naturellement à des températures très proches, soit une ou plusieurs précipitations sont retardées et ont finalement lieu à une température plus élevée à laquelle la réaction de

crystallisation "se débloque" entraînant la formation simultanée de plusieurs phases qui n'arrivaient pas à se réorganiser. Etant donné que la cristallisation requiert une redistribution à longue échelle des éléments constituant les différentes phases, si le liquide en surfusion possède une grande stabilité thermique, la décomposition de celui-ci en plusieurs phases peut être rendue, effectivement, très difficile et causer le retardement de cette réaction de cristallisation.

Si, au contraire, la montée en température est arrêtée avant d'avoir atteint T_x ou si la température n'est pas maintenue suffisamment longtemps au-dessus de T_g pour que la cristallisation soit quand même déclenchée, le matériau reprendra alors son état vitreux en dessous de T_g mais avec une structure atomique ayant évolué suite à la relaxation structurale irréversible qu'il a subie. A la suite d'un tel processus, certaines propriétés du verre peuvent se trouver nettement modifiées. C'est notamment le cas des propriétés magnétiques.

Lors d'une nouvelle montée en température, non seulement la relaxation structurale, qui a déjà eu lieu et qui est irréversible, ne se reproduira pas, mais il a été remarqué que pour certains alliages la cristallisation se déclenchait à une température inférieure à ce qu'elle aurait été sans un premier chauffage. Cela s'explique par le fait que la cristallisation s'appuie alors sur des nucléations qui ont été créées lors de cette première montée en température.

I-4-b Nanocristallisation du matériau

Ces nucléations qui sont créées lors d'une montée en température au-dessus de T_g sans déclenchement de cristallisation complète, peuvent conduire à la création d'une catégorie de matériaux très importante : les alliages nanocristallisés. En effet, un traitement de recuit de cristallisation parfaitement contrôlé, appliqué à un verre permettra la nucléation de germes et la croissance de ceux-ci jusqu'à une taille généralement comprise entre 5 et 20 nanomètres, donnant ainsi lieu à une structure mixte où une matrice vitreuse enrobe des grains cristallins. La taille moyenne des grains décroît avec la concentration en élément inhibiteur et croît, au contraire, avec la température de recuit. Il est par ailleurs bien évident que ce phénomène est irréversible, une fois les nanocristaux créés, il est impossible de retourner à un état complètement vitreux.

Les matériaux ainsi obtenus présenteront des propriétés pouvant être très différentes de celles que pouvait avoir la matrice vitreuse seule, et cela dans le bon ou le mauvais sens. Ainsi, des variations au niveau des propriétés mécaniques et magnétiques sont généralement attendues. A titre d'exemple, dans certains alliages à base de fer, un tel recuit du matériau permet d'obtenir des nanocristallites de fer qui débouchent notamment sur une augmentation de l'aimantation à saturation. Mais cette nanocristallisation a un autre impact sur l'alliage, négatif celui-là, puisque qu'elle le fragilise.

I-5 Différences entre les verres métalliques minces et massifs

Tout d'abord, rappelons la définition d'un verre métallique "massif" : il s'agit d'un verre métallique ayant une épaisseur d'au moins 1 mm dans chacune de ses 3 dimensions.

La grande majorité de ce qui a été dit précédemment est valable aussi bien pour les verres métalliques minces que pour les massifs. Néanmoins, il existe un certain nombre de différences.

Tout d'abord, étant donné que les verres minces sont obtenus sous forme de rubans n'excédant pas 250 μm et les verres massifs sous forme soit de cylindres soit de plaquettes ayant au moins 1 mm d'épaisseur, il est évident que les techniques de production ne seront pas les mêmes. Nous verrons dans le chapitre II que les premiers sont produits par trempe sur roue, alors que pour les seconds, plusieurs techniques ont été utilisées avec notamment la coulée simple, la coulée par aspiration ou l'injection à l'intérieur de lingotières.

Une autre différence réside dans le fait que la formation d'un verre massif est rendue nettement plus difficile à cause de la quantité de chaleur qu'il est nécessaire d'extraire du matériau pour le figer dans l'état vitreux. La vitesse critique de refroidissement est la même dans les deux cas mais lorsqu'un cylindre, par exemple, est refroidi, il faut arriver à atteindre cette vitesse en tout point de celui-ci et notamment en son centre. Or, il est évident que pour atteindre R_c au niveau de l'axe de ce cylindre, il est nécessaire d'avoir une très grande capacité

d'extraction de la chaleur, autrement dit, la technique utilisée devra permettre un refroidissement rapide et maintenir un gradient thermique élevé afin que le flux de chaleur extraite soit suffisamment grand.

Le refroidissement des rubans est beaucoup plus "brutal" que celui des massifs. En effet, les rubans ne sont en contact avec la roue permettant de les refroidir que très brièvement alors que les massifs restent en contact continu avec la lingotière dans laquelle ils sont coulés. Ceci a pour conséquence de donner une structure pour les rubans qui est généralement beaucoup plus "frustrée" que celle des massifs, elle est beaucoup moins "relâchée". Le phénomène de relaxation vu dans le paragraphe I-4 y est donc d'autant plus sensible.

Nous pourrions encore noter que certaines propriétés mécaniques et magnétiques peuvent être différentes entre un ruban et un massif d'une même composition d'alliage mais ces changements doivent être abordés familles par familles et aucune "loi" générale ne peut être énoncée à ce sujet.

I-6 Propriétés magnétiques

Les matériaux vitreux peuvent présenter, au même titre que les solides cristallins, des propriétés magnétiques particulièrement intéressantes et utiles dans des dispositifs destinés à une application industrielle. Cela peut s'expliquer par le fait que le magnétisme est associé aux interactions entre proches voisins, or, l'ordre à courte distance des atomes est également présent dans l'état vitreux, comme nous l'avons vu dans la partie I-1.

I-6-a Rappels

Un certain nombre de notions magnétiques seront employées au cours de cette étude. Nous rappellerons donc brièvement celles qui pourront nous être utiles. Pour décrire les propriétés magnétiques des verres métalliques, nous nous baserons essentiellement sur les valeurs obtenues en faisant subir un cycle d'hystérésis (voir paragraphe I-6-b) au matériau et en mesurant sa température d'ordre magnétique à l'aide d'une balance thermomagnétique.

L'aimantation \vec{M} d'un matériau isotrope à réponse linéaire placé dans un champ magnétique \vec{H} peut s'exprimer en fonction de ce champ magnétique appliqué, loin de la saturation, selon l'équation :

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

où χ , valeur sans unité, est la susceptibilité magnétique du matériau. M et H s'expriment en $A.m^{-1}$. Lorsque $\chi > 0$ nous sommes en présence d'un matériau paramagnétique, mais si $\chi < 0$, alors il s'agit d'un matériau diamagnétique.

Nous savons, par ailleurs, que l'induction magnétique \vec{B} qui est à l'intérieur de ce matériau d'aimantation \vec{M} placé dans un champ magnétique \vec{H} se déduit par la relation (dans le système SI) :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

où μ_0 , la perméabilité du vide, est une constante valant $4.\pi.10^{-7} H.m^{-1}$. B s'exprime en Tesla (T). Cette équation est valable en tout point de l'espace, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du matériau.

La densité volumique d'énergie magnétique E d'un matériau placé dans un champ magnétique \vec{H} , s'exprime comme :

$$E = - \int_0^{B_a} M \cdot dB = - \mu_0 \int_0^{H_a} M \cdot dH$$

où B_a et H_a sont respectivement l'induction magnétique appliquée et le champ magnétique appliqué. E s'exprime en $T.A.m^{-1}$. Cette énergie permet à l'aimantation, qui provient des interactions d'échanges entre les moments magnétiques atomiques, d'augmenter

progressivement avec \vec{H} pour atteindre sa valeur maximale \vec{M}_s , valeur à laquelle tous ces moments magnétiques atomiques sont alignés dans la même direction que \vec{H} .

Nous savons également que la polarisation magnétique \vec{J} s'exprime en fonction de l'aimantation comme :

$$\vec{J} = \mu_0 \vec{M}$$

J s'exprime en Tesla (T).

En remplaçant \vec{M} dans la définition de l'induction magnétique \vec{B} par son expression en fonction de \vec{H} , nous obtenons :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H})$$

$$\Leftrightarrow \vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}$$

$$\Leftrightarrow \vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$$

$$\Leftrightarrow \vec{B} = \mu \vec{H}$$

où μ , qui s'exprime en H.m^{-1} , est la perméabilité magnétique du matériau et $\mu_r = 1 + \chi$ est la perméabilité magnétique relative du matériau (elle est sans unité).

Nous pouvons noter que si le matériau placé sous le champ \vec{H} est soumis à l'influence de son propre champ démagnétisant (\vec{H}_d), alors le champ magnétique (\vec{H}_i) réellement subit par l'alliage sera inférieur en norme à \vec{H} et vaudra :

$$\vec{H}_i = \vec{H} + \vec{H}_d$$

L'induction magnétique s'exprime alors en fonction de \vec{H}_i selon $\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}_i$, mais peut également être donné en fonction du champ magnétique appliqué \vec{H} (voir calcul en annexe 1) :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_a \vec{H}$$

où $\mu_a = \frac{\mu_r}{1 + N(\mu_r - 1)}$ est la perméabilité magnétique apparente avec N le coefficient de champ démagnétisant. Cette notion, qui est sans unité, a été introduite afin de pouvoir exprimer directement l'induction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué.

Nous pouvons noter, par ailleurs, que des approximations peuvent être faites dans des cas particuliers :

- si $\mu_r \gg 1$ alors : $\mu_a \cong \frac{1}{N + \frac{1}{\mu_r}}$
- si, en plus, $N \cdot \mu_r \gg 1$ alors : $\mu_a \cong \frac{1}{N}$

Enfin, nous utiliserons une autre grandeur caractéristique des matériaux ferromagnétique : la température de Curie (T_c). C'est la température au-dessus de laquelle l'agitation thermique devient suffisamment grande pour faire passer l'alliage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique.

I-6-b Le cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est un processus irréversible d'aimantation et de désaimantation du matériau par application d'un champ magnétique externe. L'alliage est caractérisé, le long de ce cycle, par plusieurs grandeurs magnétiques qui sont reportées sur la figure I-4 : l'aimantation à saturation ($M_s = \frac{J_s}{\mu_0}$), l'aimantation rémanente ($M_r = \frac{J_r}{\mu_0}$) qui est l'aimantation résiduelle en champ nul, l'équivalent (B_r) pour l'induction magnétique, le champ coercitif (H_c) qui est le champ magnétique inverse à appliquer pour annuler l'aimantation, l'équivalent (H_{cb}) pour annuler l'induction magnétique et enfin le produit énergétique maximum $(BH)_{\max}$ qui est proportionnel à l'énergie stockée dans le matériau.

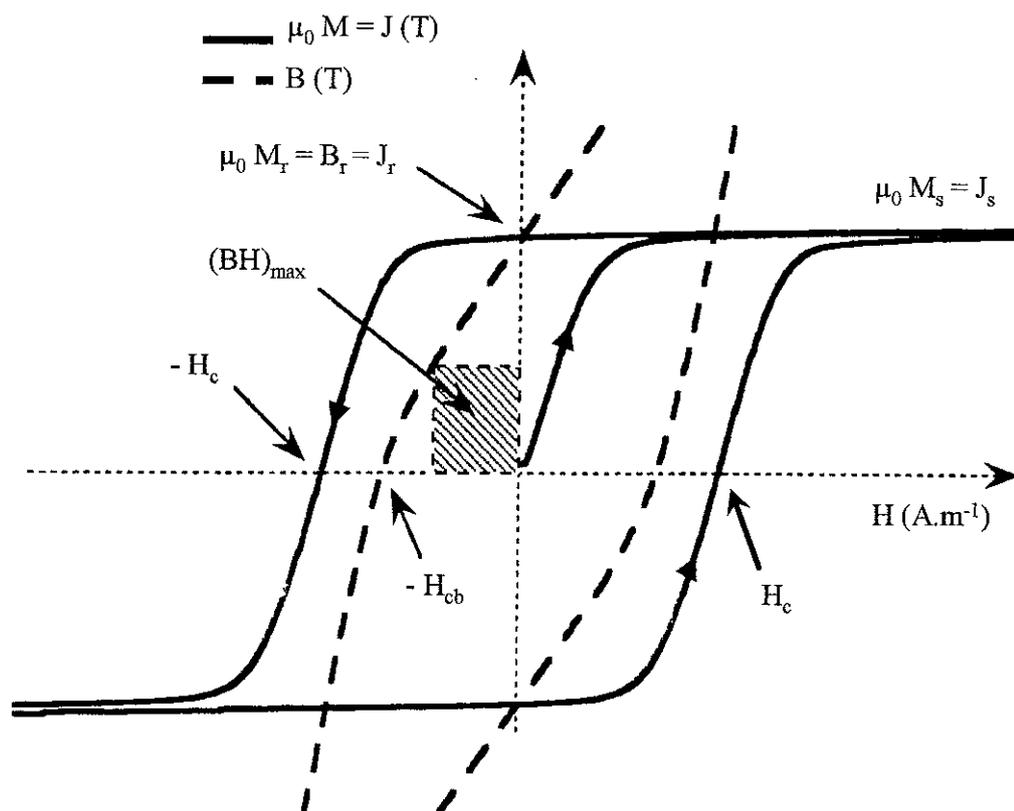


Figure I-4 : Cycles d'hystérésis $\mu_0.M(H)$ et $B(H)$ (N.B. : ces cycles sont plutôt caractéristiques de matériaux magnétiques durs, avec une valeur M_r proche de M_s).

Dans le premier quadrant ($M.H > 0$), le matériau reçoit de l'énergie magnétique pour s'aimanter, jusqu'à atteindre M_s . Il conserve une partie de cette énergie lorsque le champ magnétique redevient nul (l'aimantation vaut $M_r = \frac{B_r}{\mu_0}$) d'où la notion d'irréversibilité. Dans le second quadrant ($M.H < 0$), le matériau restitue l'énergie au milieu extérieur (jusqu'à ce que M redevienne nul lorsque H atteint H_c). Le produit énergétique maximum $(BH)_{max}$ fourni par le matériau et qui est une caractéristique essentielle de celui-ci, est d'autant plus élevé que H_c et B_r sont grands, et donc que la forme du cycle sur le deuxième quadrant est la plus rectangulaire possible. Les matériaux nous intéressant dans cette étude sont des matériaux magnétiques doux, c'est à dire qu'ils ont des valeurs de H_c et de M_r très faible et l'optimisation de ces alliages se fait notamment en diminuant encore ces valeurs afin d'obtenir un $(BH)_{max}$ le plus petit possible et donc des pertes par hystérésis les plus faibles possible.

I-6-c Propriétés magnétiques des verres métalliques ferreux

Les matériaux vitreux à base de fer présentent tout d'abord la particularité d'avoir une faible anisotropie magnétique, il n'y a donc pas de réelle direction de facile aimantation. Ensuite, ils possèdent d'intéressantes propriétés magnétiques douces, caractérisées par un faible champ coercitif et de faibles pertes électromagnétiques. De plus, suivant leurs compositions, ces alliages ont des polarisations à saturation J_s comprises entre 0,5 et 1,7 T. Un traitement thermique du matériau peut entraîner une modification plus ou moins importante de ces propriétés, comme cela a été dit dans le paragraphe I-4. Cela est d'autant plus vrai si ce recuit conduit à une nanocristallisation de l'alliage.

Les propriétés magnétiques sont également très sensibles à la composition chimique de l'alliage. Il a ainsi été remarqué que l'addition d'éléments non-métaux dans la composition de l'alliage vitreux s'accompagnait, en général, d'une diminution de la polarisation à saturation. Cet effet est dû en premier lieu aux modifications de l'environnement local des atomes porteurs d'un moment magnétique et donc des forces d'échanges. De plus, la présence de non-métaux a une action plus directe, qui est celle de diminuer le nombre de porteurs de moments magnétiques par unité de volume. La nécessité, pour obtenir des structures vitreuses, d'utiliser des alliages dont la teneur en non-métaux est d'environ 15 à 25 % a pour conséquence de limiter J_s . L'introduction de non-métaux agit également sur la valeur de la température de Curie mais pour certains alliages (comme ceux à base de cobalt), cela augmente T_c alors que pour d'autre cela la diminue. Ceci illustre bien la difficulté d'interprétation des évolutions des différents paramètres magnétiques (J_s , T_c , H_c , etc.) en fonction de la nature des éléments ajoutés et enlevés à l'alliage.

Il est rarement possible d'améliorer les propriétés magnétiques en même temps que les autres propriétés et il est même souvent impossible d'améliorer certaines caractéristiques magnétiques d'un alliage sans en détériorer d'autres. Il faut donc souvent faire un choix pour privilégier tel ou tel aspect de ces verres métalliques selon l'application qu'il doit en être faite.

CHAPITRE II

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSES.....	35
II-1 Méthodes expérimentales de synthèse.....	36
II-1-a Synthèse des alliages.....	36
II-1-b Formation des échantillons en ruban	43
II-1-c Formation des échantillons massifs	47
II-2 Techniques d'analyses.....	51
II-2-a Diffraction de rayons X.....	51
II-2-b Diffraction de neutrons	53
II-2-c Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	59
II-2-d Balance thermomagnétique.....	60
II-2-e Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	62

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSES

Les méthodes expérimentales utilisées pour la production des alliages massifs et des rubans sont bien entendu différentes. Pour la synthèse des rubans, nous avons utilisé un dispositif de trempe sur roue avec la technique du flot planaire. Pour les massifs, nous nous sommes servis de plusieurs techniques de formation en lingotière : la coulée simple (par gravité), la coulée avec aspiration et l'injection. Mais dans un premier temps, nous avons synthétisé les alliages à partir des différents éléments le composant. Pour cela, nous nous sommes servis d'un dispositif de fusion par induction magnétique en creuset froid permettant des fusions propres et rapides. Certaines étant réalisées, en même temps, sous champ magnétique afin d'augmenter les températures de fusion.

La caractérisation des échantillons produits, qu'ils le soient sous forme de rubans ou de massifs, a été réalisée à l'aide de diverses techniques. Les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons nous ont permis de savoir si l'échantillon était vitreux et, dans le cas contraire, d'identifier les phases ayant cristallisées. Des diagrammes de thermodiffraction neutronique nous ont également permis de suivre l'évolution structurale de nos matériaux lors d'un cycle thermique. La calorimétrie différentielle à balayage a aussi été très utilisée pour toutes les informations qu'elle peut fournir, comme les valeurs de T_g , T_x , T_f ou le nombre de réactions de cristallisation. La balance thermomagnétique nous a permis de suivre l'évolution de l'ordre magnétique du matériau au cours d'un cycle thermique, nous donnant ainsi accès aux températures de Curie des différentes phases présentes. Enfin, l'utilisation du microscope électronique à balayage nous a donné diverses informations topologiques, de contraste et de composition chimique.

II-1 Méthodes expérimentales de synthèse

II-1-a Synthèse des alliages

(1) Principe du chauffage par induction

Un solénoïde, parcouru par un courant alternatif de pulsation $\omega = 2.\pi.f$ où f est la fréquence de travail, crée une induction magnétique variable $\vec{B}(\omega)$. Le creuset sectorisé en cuivre dans lequel est placé la charge conductrice et qui se trouve à l'intérieur du solénoïde, est pénétré par cette induction sur une épaisseur δ (appelée épaisseur de peau électromagnétique). Des courants induits, appelés courants de Foucault, apparaissent alors à l'intérieur de chaque secteur, sur cette épaisseur δ . La sectorisation du creuset empêche l'écrantage de l'induction magnétique par celui-ci. En effet, si nous admettons en première approche que le courant inducteur (I_{ind}) et le courant circulant sur la partie externe des secteurs (I_{ext}) ont un effet qui se compense, la charge est alors principalement sensible au courant circulant sur la partie interne des secteurs (I_{int}). L'induction magnétique liée à I_{int} génère donc, à son tour, des courants induits à l'intérieur de la charge sur une épaisseur δ' (voir figure II-1). Conformément à la loi de Lenz, ces courants induits tendent à annuler les variations de flux magnétique engendrées dans le matériau par le courant I_{int} , ils sont donc de sens opposé à ceux-ci. Ce sont les courants de Foucault apparaissant à l'intérieur du matériau qui provoquent son chauffage par effet Joule. L'épaisseur de peau dépend de la nature du matériau et de la fréquence utilisée :

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi.\mu.\sigma.f}}$$

où μ est la perméabilité magnétique du matériau et σ sa conductivité électrique. La forme de la charge chauffée n'a donc aucune influence sur la valeur de δ .

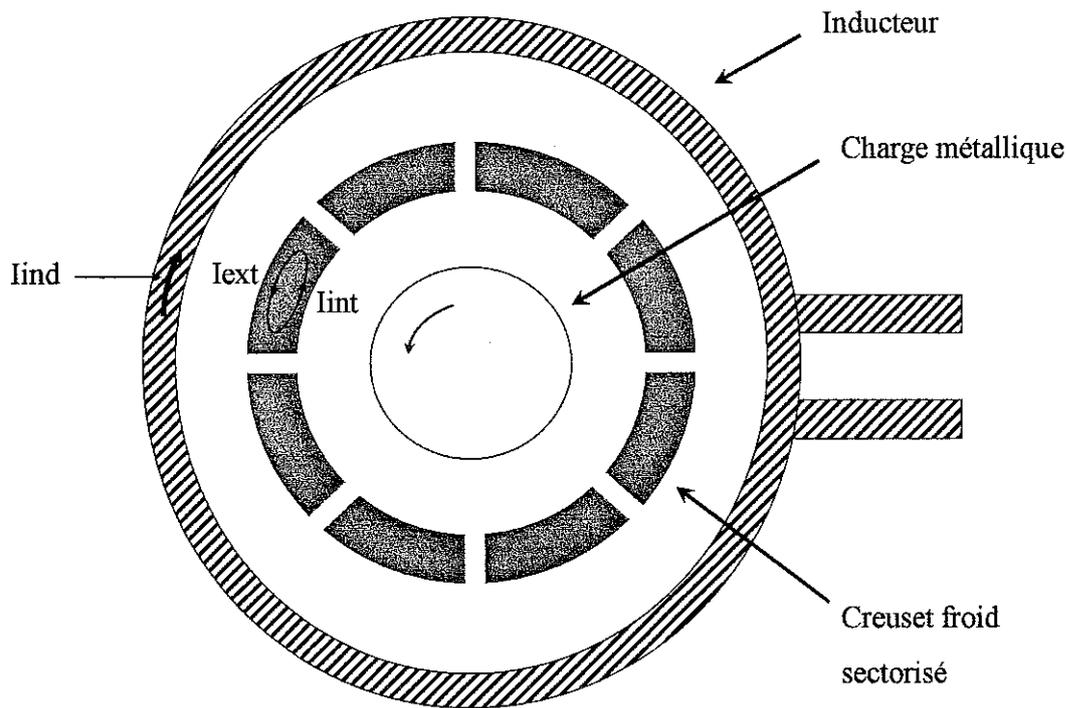


Figure II-1 : Schéma du principe de fusion par induction en creuset froid (vue de dessus).

La solidification de l'alliage s'obtient simplement en diminuant plus ou moins rapidement la puissance du générateur, ce qui a pour conséquence de plaquer le liquide au fond du creuset contre les parois froides qui lui retirent ainsi sa chaleur. L'échantillon se solidifie alors en quelques secondes en présence de gradients thermiques radiaux, perpendiculaires aux parois du creuset.

L'intérêt d'une telle technique de fusion est multiple. Le chauffage par induction est tout d'abord un moyen de fusion rapide car la chaleur est directement produite au sein du matériau.

De plus, la présence d'une induction magnétique et de courants induits donne naissance à des forces de Laplace exprimées par :

$$\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B}$$

où \vec{j} est la densité de courants induits.

Ces forces peuvent être exprimées en fonction de l'induction magnétique :

$$\vec{F} = \frac{1}{\mu} (\vec{B} \cdot \vec{\nabla} \vec{B}) - \vec{\nabla} \left(\frac{B^2}{2\mu} \right)$$

Nous voyons donc apparaître deux termes bien distincts :

- un terme irrotationnel, $-\vec{\nabla} \left(\frac{B^2}{2\mu} \right)$, assimilable à une pression magnétique qui aura tendance, étant donné la forme des secteurs, à modeler l'échantillon en forme de boule et à contrebalancer l'action de la pesanteur limitant ainsi la surface de contact avec le creuset.
- un terme rotationnel, $\frac{1}{\mu} (\vec{B} \cdot \vec{\nabla} \vec{B})$, qui provoque un brassage électromagnétique au sein de l'échantillon liquide, ce qui permet une bonne homogénéisation lors de la fusion.

Enfin, les risques de pollution du matériau par le creuset sont limités par le faible échauffement de celui-ci et par la surface de contact réduite due à la mise en boule de l'échantillon.

Dans des conditions de fusion idéales, le liquide est donc soumis à des forces électromagnétiques qui le modèlent en boule. Cependant, en pratique, nous observons une agitation importante du liquide, pour les matériaux étudiés, lorsque la température est suffisamment élevée par rapport à la température de fusion de l'alliage ou lorsque la puissance du générateur est montée à une valeur importante. Cette agitation totalement erratique est évidemment particulièrement gênante, le liquide peut se coller contre les parois du creuset et donc se refroidir, se solidifier partiellement avant de se détacher et de fondre à nouveau, et ainsi de suite.

(2) Dispositifs expérimentaux

- Fusion sans champ

Les différents composés sont placés dans un creuset hémisphérique en cuivre. La fusion est réalisée sous gaz neutre d'argon de haute pureté, en surpression. Ceci est non seulement indispensable pour éviter l'oxydation des alliages, mais l'argon permet également d'améliorer les échanges thermiques. Plusieurs pompages primaires suivis de rinçages à l'argon sont effectués avant de commencer la fusion. De plus, un préchauffage à une température inférieure aux températures de fusion des divers composés, est effectué en laissant le pompage se poursuivre afin d'évacuer les impuretés qui pourraient être libérées lors de ce dégazage. Le dispositif de la fusion par induction en creuset froid est montré sur la figure II-2.

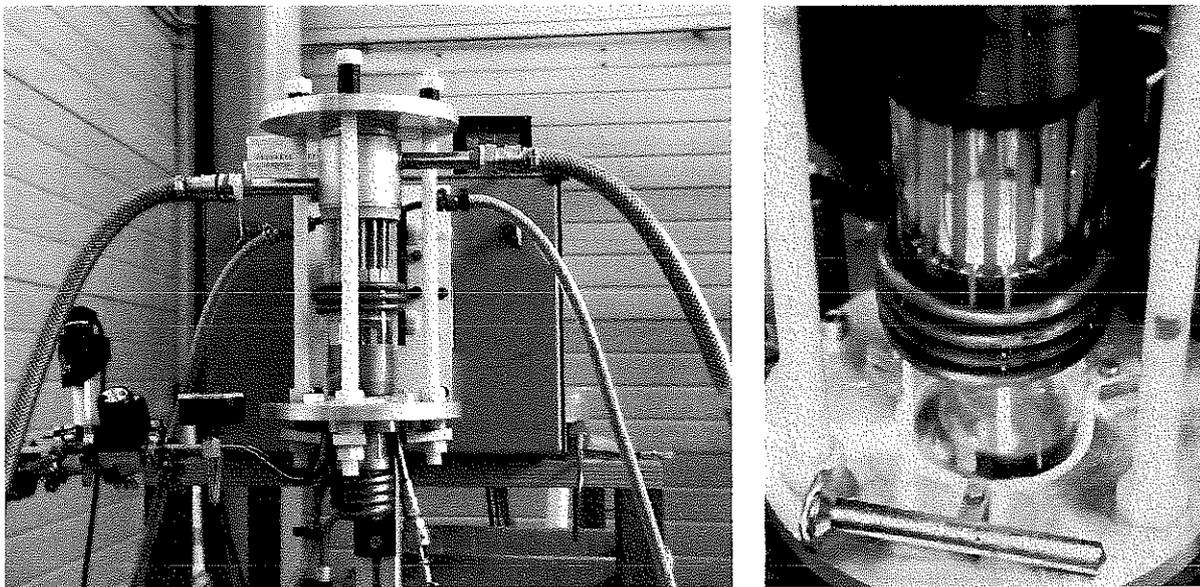


Figure II-2 : Photos du dispositif de fusion par induction magnétique en creuset froid.

Plusieurs dispositifs de fusion par induction ont été utilisés au cours de notre étude. Le plus utilisé est relié à un générateur aperiodique ayant une puissance maximale $W_{\max} = 25 \text{ kW}$

avec une fréquence d'utilisation $f = 118$ kHz. Entre 30 et 50 grammes d'alliage peuvent être fondus à la fois. C'est aussi depuis ce creuset qu'ont été réalisées les coulées simples et les coulées avec aspiration (voir paragraphe II-1-b). Nous nous sommes également servi d'un creuset acceptant une charge maximale supérieure à 50 grammes. Celui-ci est relié à un générateur apériodique possédant les caractéristiques suivantes : $W_{\max} = 100$ kW et $f = 32$ kHz. Enfin, un troisième creuset a été à notre disposition : celui livré avec la machine de trempe sur roue (voir paragraphe II-1-c). Les caractéristiques du générateur apériodique lui étant relié sont : $W_{\max} = 50$ kW et $f = 220$ kHz. L'ensemble des générateurs et transformateurs utilisés par ces équipements a été fabriqué par l'entreprise Celes.

La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre pointant sur le matériau par l'intermédiaire d'un miroir. L'intérêt principal d'un tel instrument réside dans l'absence de tout contact avec le corps dont nous cherchons à déterminer la température. Le pyromètre utilisé permet de mesurer les températures entre 550 °C et 2000 °C (pour plus de détails sur cette technique, se référer à [Cab90]). L'étalonnage de l'appareil est effectué par rapport au principal élément composant l'échantillon, celui-ci étant le fer pour la plus grande partie de cette étude. Le signal reçu par le pyromètre est ensuite transmis à un enregistreur papier nous permettant de suivre l'évolution de la température tout au long de l'expérience.

- Fusion sous champ

La fusion se produit de manière identique à ce qui vient d'être décrit, mais le creuset de fusion est installé, cette fois-ci, à l'intérieur d'une bobine supraconductrice pouvant atteindre en son centre un champ magnétique de 8 Tesla (voir figure II-3). Le matériau est donc soumis à l'action d'un champ magnétique statique en plus du chauffage inductif produit par le creuset froid. La bobine dont le trou de champ vertical est cylindrique et mesure 120 mm de diamètre, fonctionne à la température de l'hélium liquide et a été fabriquée par la société Oxford. Une chemise en cuivre refroidie par circulation interne d'eau constitue l'enceinte dans lequel sont disposés le creuset et les spires inductives. Cette chemise d'eau permet d'étancher le dispositif de fusion et donc de travailler sous atmosphère contrôlée, elle permet également d'isoler le cryostat d'hélium du rayonnement thermique du matériau

chauffé, et enfin, elle écrante le signal haute fréquence qui pourrait induire des courants de Foucault à l'intérieur de la bobine.

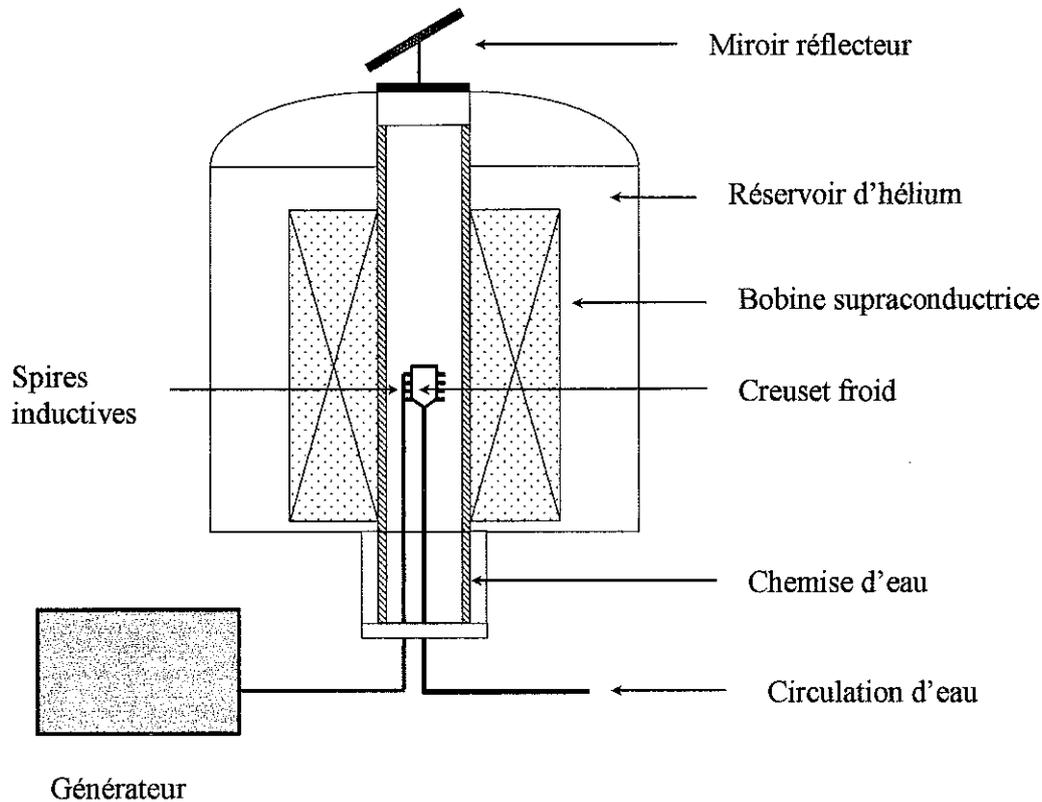


Figure II-3 : Schéma du dispositif de fusion par induction sous champ magnétique.

Le protocole de pompage primaire, rinçage à l'argon et dégazage est le même que celui utilisé sans champ. La fusion est également réalisée sous argon en surpression. La mesure et l'enregistrement papier de la température sont fait avec le même dispositif que précédemment.

La position du creuset peut être ajustée à la hauteur souhaitée selon la force magnétique que nous voulons appliquer à l'échantillon. Les composantes verticales et radiales de la force \vec{F} s'expriment en fonction des valeurs du champ et de ses dérivées par rapport à la

position du matériau dans le trou de champ. Si nous considérons un échantillon situé sur l'axe vertical de ce trou de champ, où seule une composante verticale de l'induction B_z existe, alors la force verticale F_z s'écrit :

$$F_z = \mu_0 \chi H_z \frac{dH_z}{dz}$$

Il faut toutefois faire particulièrement attention à ce que la force à laquelle est soumis le matériau ne soit pas trop importante, lorsque celle-ci est dirigée vers le haut, car dans le cas contraire, si cette valeur devient supérieure à la valeur de la pesanteur, alors l'échantillon sera soulevé hors du creuset et éventuellement éjecté contre les parois de la chemise d'eau si les forces radiales sont centrifuges. Un schéma simplifié des forces magnétiques s'exerçant sur un matériau paramagnétique à l'intérieur de la bobine est représenté sur la figure II-4.

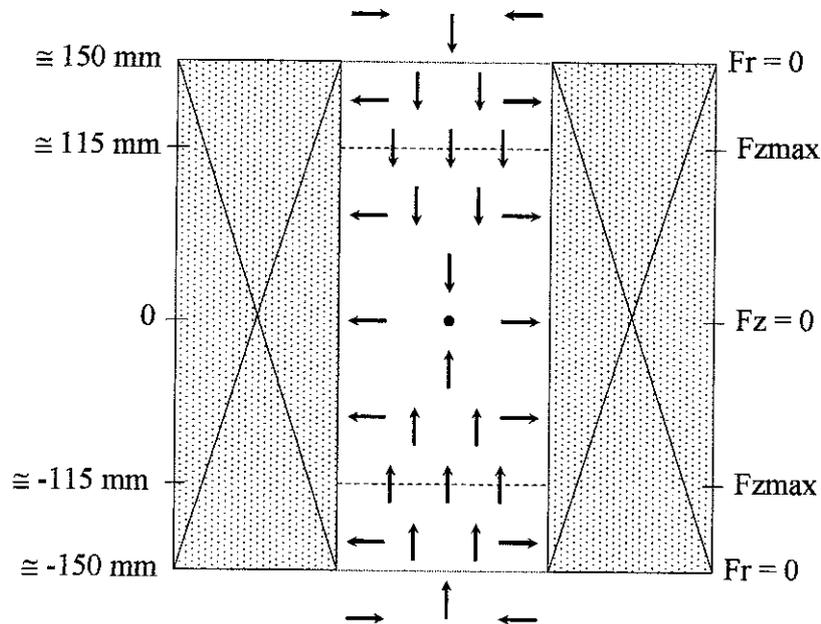


Figure II-4 : Schéma simplifié des forces magnétiques s'exerçant sur un matériau paramagnétique à l'intérieur de la bobine.

L'intérêt de travailler sous champ magnétique pour réaliser les fusions est tout d'abord de diminuer le contact entre le matériau paramagnétique (lorsqu'il est en fusion), voire ferromagnétique lorsque la température est suffisamment basse, et le creuset froid à un niveau où le champ crée une force dirigée vers le haut pour ces matériaux. Le second point intéressant lorsque cette technique est utilisée est que celle-ci peut également permettre une stabilisation du matériau en fusion qui a tendance à s'agiter violemment lorsque la température ou la puissance employée devient trop importante dans le cas des fusions sans champ.

II-1-b Formation des échantillons en ruban

La formation des rubans a été obtenue en utilisant un dispositif de trempe sur roue fabriqué par la société Schneider (voir figure II-5), le générateur aperiodique est de marque Celes ($W_{\max} = 50 \text{ kW}$ et $f = 220 \text{ kHz}$). Cette technique de trempe sur roue a été mise au point spécialement pour la formation d'alliages vitreux. Elle permet d'atteindre des vitesses de refroidissement très élevées, généralement évaluées à quelque 10^6 K.s^{-1} .

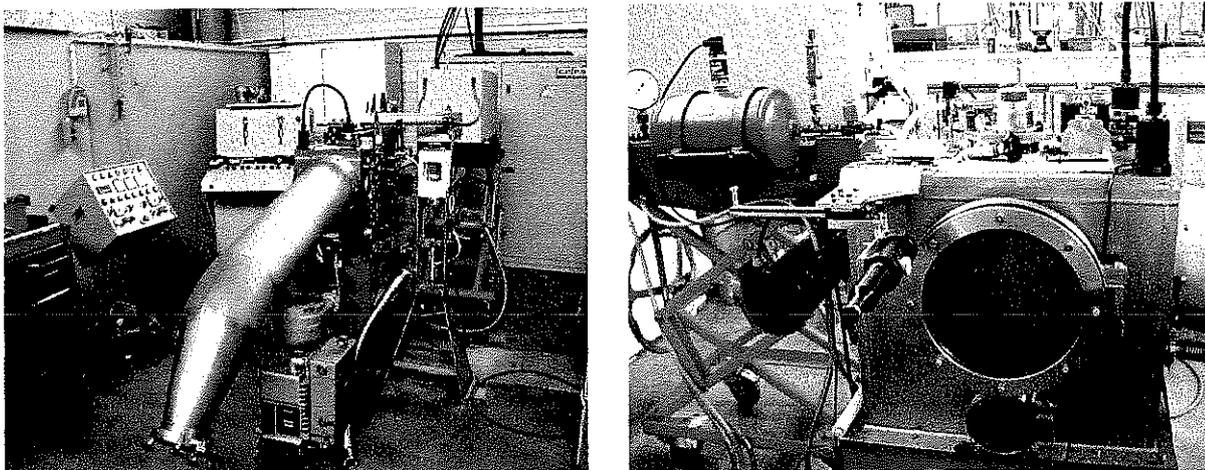


Figure II-5 : Photos du dispositif de trempe sur roue.

Deux procédés peuvent être utilisés pour former des rubans continus :

- le procédé du jet libre (melt spinning en anglais) consiste à éjecter l'alliage fondu par une buse à extrémité circulaire de 0,1 à 1 mm de diamètre sur une roue tournant à quelques millimètres de l'orifice de la buse. La pression d'éjection est de 0,4 à 0,6 MPa et la vitesse de la roue est comprise entre 10 et 30 m.s⁻¹. Bien que très simple à mettre en œuvre, ce procédé présente quelques inconvénients majeurs : la largeur des rubans est limitée (10 à 30 μm), les instabilités du jet liquide entraînent un manque de contrôle de la morphologie de ces rubans et la flaque créée au contact de la roue est beaucoup plus épaisse que le ruban qui en sort, occasionnant ainsi une grande dégradation des échanges thermiques.
- le procédé d'écoulement planaire à flux laminaire (planar flow casting en anglais) qui sera utilisé au cours de cette étude. Il se caractérise par l'utilisation d'une buse dont l'extrémité forme une fente rectangulaire de longueur et de largeur variable (les buses que nous avons utilisées mesuraient 7 mm de longueur et 0,5 mm de largeur). La faible distance buse-roue (0,6 mm la plupart du temps) élimine pratiquement les problèmes d'instabilités, étant donné qu'il n'existe plus de jet libre. De plus, la faible épaisseur de la flaque liquide améliore les échanges thermiques avec la roue. La vitesse de trempe approche alors 10⁶ K.s⁻¹ au niveau de cette flaque. La largeur du ruban étant fixée par la longueur de la fente d'éjection, seule l'épaisseur varie selon les autres paramètres de réglage.

L'optimisation des caractéristiques du ruban résulte d'un compromis complexe entre les paramètres de la coulée : température de l'alliage fondu, pression d'éjection, distance buse-roue, nature et vitesse de rotation de la roue. Le degré de pureté de l'alliage initial joue un rôle important car les impuretés modifient notablement la viscosité du liquide. Par ailleurs, la composition et la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte d'élaboration interviennent au niveau de la mouillabilité et des échanges thermiques entre le liquide et la roue.

L'épaisseur des rubans, qui dépend des paramètres de la synthèse, ne dépasse pas généralement 250 μm. Cette épaisseur est d'autant plus importante que le liquide injecté est visqueux. Nous pouvons noter que dans le cas des alliages sur lesquels nous avons travaillé, la valeur de la pression d'injection n'avait aucune influence sur l'épaisseur des rubans. La largeur du ruban, déterminée par la largeur de la fente de la busé utilisée, reste constante sur

une grande longueur pouvant atteindre plusieurs mètres. Les rubans ainsi produits ont également la particularité de présenter une forte dissymétrie de forme entre la face en contact avec la roue et la face externe. Cette dernière est généralement très brillante alors que la face interne est mate avec une rugosité due à la présence de bulles de gaz piégées à l'interface avec le substrat et à la qualité de surface de la roue (voir figure II-6).

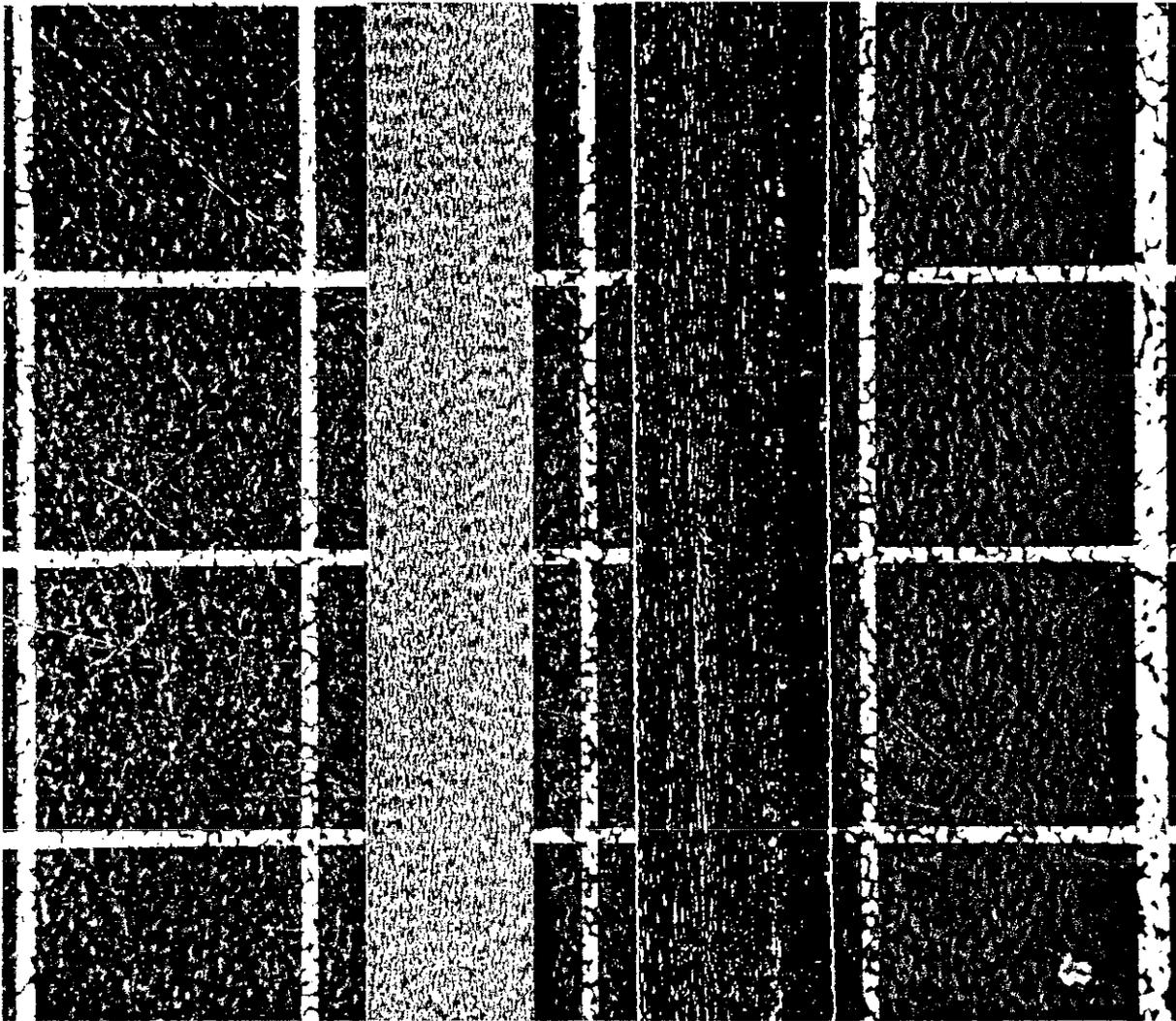


Figure II-6 : Photo d'un morceau de ruban face interne à gauche et face externe à droite (le côté des carreaux mesure 10 mm)

La vitesse de trempe dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de la conductivité thermique de celui-ci et de la qualité du contact thermique entre l'échantillon et la roue.

L'alliage, préalablement formé à l'aide de la technique de fusion par induction magnétique, est à nouveau fondu par cette même technique, à l'intérieur de la buse qui est elle-même placée à l'intérieur d'un creuset en cuivre refroidi à l'eau et entouré du bobinage comme pour les dispositifs vus dans le paragraphe II-1-a. Ce dispositif de fusion est placé juste au-dessus de la roue (la distance buse-roue étant réglée selon son choix, en pratique de 0,1 à 2 mm), sans aucune séparation étanche avec l'enceinte (voir figure II-7). L'atmosphère est donc la même à l'intérieur du creuset et de l'enceinte. Ils ont tous les deux subi des cycles de vides primaires suivis de rinçages à l'argon avant d'être placés sous atmosphère d'argon. Lorsque l'alliage est correctement fondu, l'injection se fait en ouvrant la vanne d'un réservoir d'argon en surpression, placée au-dessus du creuset et qui conduit à l'injection du matériau liquide par la buse par différence de pression entre le creuset et l'enceinte.

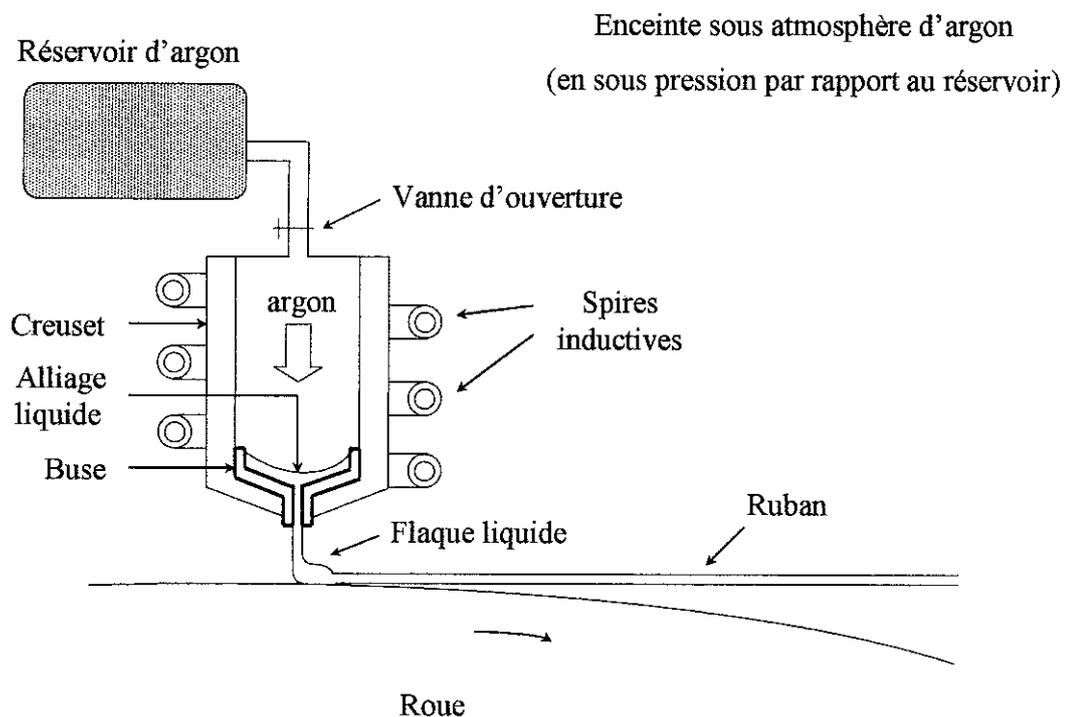


Figure II-7 : Schéma du dispositif de trempe sur roue.

La qualité de l'état de surface de la roue est primordiale pour obtenir des rubans les plus homogènes possibles. C'est pour cette raison que chaque utilisation de l'instrument doit être précédée d'un nettoyage et d'un polissage léger mais très minutieux de la roue.

II-1-c Formation des échantillons massifs

La formation d'échantillons massifs a été faite en utilisant plusieurs techniques de formation en lingotière : la coulée simple, la coulée avec aspiration et l'injection.

La coulée simple et la coulée avec aspiration ont été réalisées en utilisant le dispositif de fusion par induction en creuset froid qui fonctionne à la fréquence $f = 118$ kHz avec $W_{\max} = 25$ kW. Les différents éléments de l'alliage ont donc été fondus ensemble par cette technique pour former une boule liquide homogène. Le fond du creuset possède une ouverture que vient boucher un doigt amovible en cuivre, refroidi par circulation interne d'eau. Lorsque nous estimons que l'alliage est correctement fondu et homogénéisé, nous retirons le doigt et coupons instantanément la circulation de courant dans l'inducteur afin que l'échantillon ne soit plus soumis à la force qui avait tendance à contrebalancer la pesanteur. Le liquide s'écoule alors par l'ouverture du fond du creuset et tombe dans une lingotière en cuivre placée directement sous le creuset (voir figure II-8). Cette lingotière est elle-même insérée à l'intérieur d'un porte-lingotière, lui aussi en cuivre, parcouru par une circulation interne d'eau en forme de solénoïde.

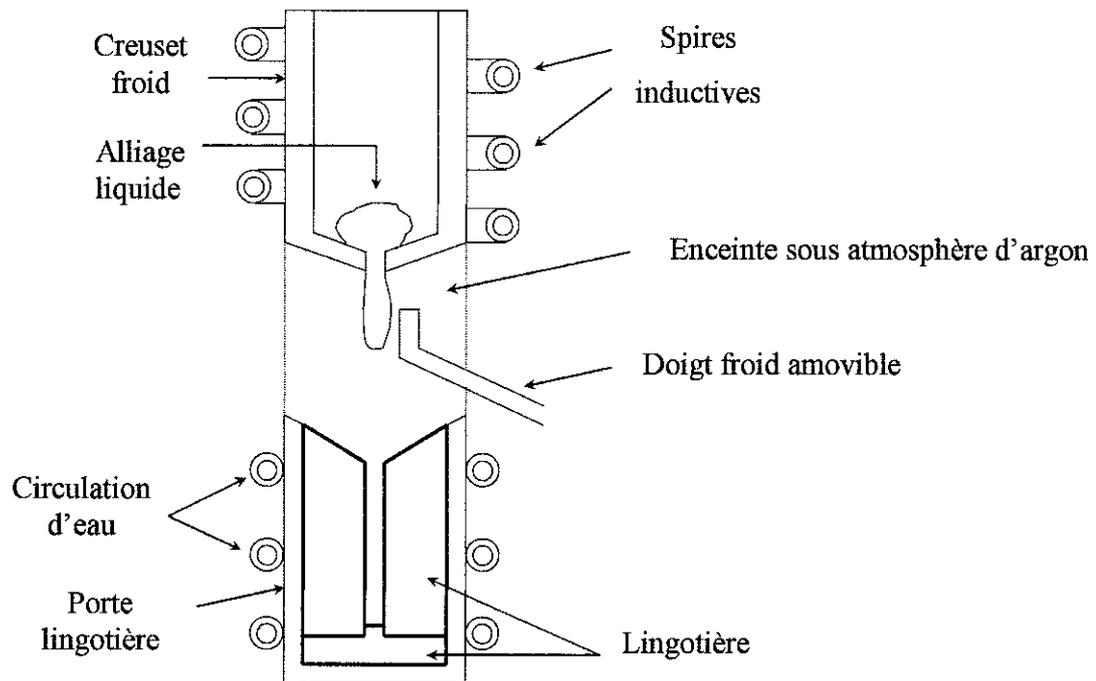


Figure II-8 : Schéma d'une coulée en lingotière.

Des lingotières permettant d'obtenir des matériaux de formes diverses peuvent être utilisées, la seule restriction étant qu'elles soient de forme extérieure cylindrique avec un diamètre de 30 mm et une hauteur de 100 mm. Nous possédons, au laboratoire, deux types de lingotières : les premières permettent d'obtenir des échantillons cylindriques de diamètre allant de 3 à 18 mm, pour une hauteur maximale légèrement inférieure à 80 mm; les secondes permettent de former des plaques d'épaisseur de 2 et 4 mm pour une largeur de 30 mm et une hauteur de 50 mm (voir figure II-9). Le creuset et le porte-lingotière sont placés dans une enceinte étanche, à l'intérieure de laquelle un vide primaire peut être obtenu et où une atmosphère contrôlée d'argon peut être établie afin d'éviter une oxydation des alliages et afin d'améliorer les échanges thermiques, comme cela a été dit dans le paragraphe II-1-a.

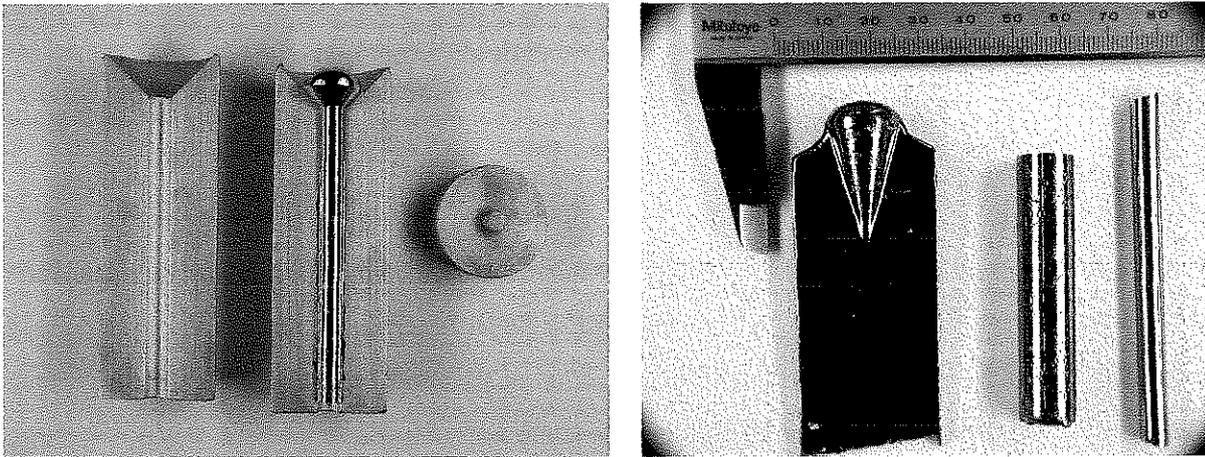


Figure II-9 : Photos d'échantillons de formes différentes.

Le refroidissement se fait avec un gradient thermique respectivement radial ou perpendiculaire au plan de la plaque, selon que la lingotière utilisée forme un cylindre ou une plaque. Il est aussi important de noter que le haut de l'échantillon n'est pas refroidi aussi rapidement que le reste du cylindre ou de la plaque. En effet, pour obtenir une fusion de bonne qualité, nous utilisons généralement des échantillons d'au moins 30 grammes, permettant un chauffage suffisamment efficace. Or, les lingotières utilisées n'acceptant pas une telle quantité de matière en leur intérieur, la masse coulée en excès reste dans le cône de réception de la lingotière et n'est donc que très peu refroidie, ce qui empêche un abaissement rapide de la température au niveau de la partie supérieure de l'échantillon.

La coulée par aspiration s'effectue avec le même dispositif que la coulée simple avec pour unique différence le fait que le porte-lingotière et les lingotières utilisées (uniquement cylindriques dans ce cas) sont percés en leur fond afin de pouvoir insérer un tube relié à une pompe par un tuyau. Lorsque le matériau est correctement fondu et que nous nous apprêtons à le couler, nous ouvrons alors la vanne entre la pompe et le tube arrivant au fond du creuset et retirons immédiatement le doigt ce qui permet d'aspirer rapidement le liquide au fond de la lingotière. En effet, l'aspiration se faisant principalement par l'espace libre entre les deux parties de la lingotière, là où le liquide tombe, lorsque celui-ci arrive au sommet de l'espace cylindrique, il bouche la liaison entre l'intérieur de la lingotière et le reste de l'enceinte, le

pompage se fait alors uniquement dans cet espace cylindrique et attire rapidement le liquide vers le bas de la lingotière augmentant ainsi la vitesse de refroidissement.

La coulée par injection ne se réalise pas à l'aide du même dispositif que les deux précédentes techniques. En effet, celle-ci s'effectue en utilisant le dispositif de creuset froid inductif et d'injection de la trempe sur roue, vu dans le paragraphe II-1-b. La différence avec une trempe sur roue réside dans le fait que la roue est remplacée par un porte-lingotière identique à celui utilisé pour les techniques de coulée décrites ci-dessus. Les mêmes lingotières sont d'ailleurs utilisées. Pour que ce porte-lingotière puisse être refroidi par eau, une arrivée et une sortie d'eau ont été rajoutées sur l'enceinte du dispositif. L'alliage est donc fondu dans le creuset froid inductif puis est injecté dans la lingotière lorsque la vanne du réservoir d'argon en surpression est ouverte. L'injection ne se fait plus au travers d'une buse à ouverture rectangulaire mais avec une buse ayant une petite ouverture circulaire de l'ordre d'1 mm de diamètre. Le liquide arrive donc directement au fond de la lingotière (à condition que la buse ait été correctement placée juste au-dessus de l'espace libre entre les deux parties de la lingotière), ce qui permet d'augmenter encore plus la vitesse de refroidissement.

II-2 Techniques d'analyses

II-2-a Diffraction de rayons X

C'est la technique d'analyse de base pour les matériaux vitreux, la première que nous utilisons après avoir formé chaque échantillon afin de savoir si celui-ci est un verre ou non. Les diagrammes de diffraction représentent l'intensité des pics de diffraction des photons en fonction de l'angle de diffraction de Bragg (2θ). La position angulaire des raies diffractées ou l'absence de telles raies remplacées par une large "bosse de diffraction" nous renseigne sur la structure atomique du composé.

(1) Rappels généraux

Les principes de diffraction, basés sur la loi de Bragg ($n \cdot \lambda_0 = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl}$) sont décrits dans de nombreux ouvrages [Gui57, Cul78 et Ebe97] et ne seront pas repris ici.

Nous rappellerons simplement que le principe de l'interaction des rayons X avec la matière découle des lois fondamentales de l'électromagnétisme. Un électron recevant une onde électromagnétique est soumis à un champ électrique alternatif, il oscille et rayonne comme une antenne : il émet à son tour une onde électromagnétique. Si celle-ci a la même fréquence que l'onde incidente, nous parlons d'émission cohérente ou diffusion Rayleigh. Tous les phénomènes de diffraction étudiés sont dus à la diffusion cohérente des rayons X. Si l'onde diffusée a une fréquence différente, nous parlons alors d'émission incohérente, l'onde incidente (ou le photon qui lui est associé) a échangé de l'énergie avec l'électron, c'est l'effet Compton.

Pour évaluer l'intensité diffractée par un cristal, il est nécessaire d'introduire une notion caractéristique du phénomène de diffraction : le facteur de structure du cristal, qui s'exprime, pour une maille, selon la relation :

$$F(\vec{K}) = \sum_j^{\text{maille}} f_j \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j) \cdot \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda_0})$$

où \vec{r}_j est le vecteur de position de l'atome j dans la maille à laquelle il appartient. $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ est appelé vecteur de diffusion, $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ étant le vecteur d'onde incident avec λ_0 la longueur d'onde incidente. $\vec{r}_j(x,y,z)$ est repéré dans l'espace direct alors que $\vec{K}(h,k,l)$ est repéré dans l'espace réciproque. Le dernier terme de l'expression, appelé facteur de Debye-Waller rend compte de l'agitation thermique, avec B_j qui est une constante différente pour chaque atome j .

L'intensité diffractée, qui est la grandeur que nous mesurons, s'écrit alors en fonction de $F(\vec{K})$ selon la relation :

$$I(\vec{K}) \propto |F(\vec{K})|^2$$

Un calcul plus détaillé de l'intensité diffractée par un cristal est disponible en annexe 2.

(2) Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un diffractomètre à poudre θ - 2θ de la société Philips, doté d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1\alpha 2} = 1,54 \text{ \AA}$) et équipé d'un monochromateur arrière en graphite éliminant toute radiation de fluorescence. L'acquisition des données se fait pas à pas par un compteur et est contrôlée par le programme MACGONIO (développé au Laboratoire de Cristallographie) qui permet de piloter le détecteur sur un domaine angulaire qui s'étend de $2\theta = 5^\circ$ à $2\theta = 110^\circ$. Le fichier résultat contient l'intensité des raies diffractées en fonction de l'angle de Bragg 2θ . L'identification des phases formées se fait à l'aide du logiciel DIFFRACT AT de Siemens qui permet la comparaison entre le diffractogramme obtenu et les fiches J.C.P.D.S. [Int93].

II-2-b Diffraction de neutrons

L'amplitude des rayons X diffusés par un atome est proportionnelle au nombre de ses électrons. Il est donc très difficile de mettre en évidence les atomes légers et de les positionner lorsqu'ils sont accompagnés d'atomes lourds. De plus, il est impossible de distinguer des atomes de numéros atomiques voisins comme ceux du fer et du cobalt par exemple. Enfin, la diffraction de rayons X est une technique de caractérisation surfacique, elle permet de sonder la matière sur une profondeur de 1 à 10 μm pour une anode de cuivre classique. C'est pourquoi, bien qu'étant beaucoup plus lourde à mettre en œuvre, la diffraction neutronique a été utilisée en complémentarité de celle-ci car elle permet d'apporter un certain nombre d'informations complémentaires. En effet, la diffraction des neutrons n'étant pas proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome, cette technique permet de dépasser les limites citées précédemment.

(1) Rappels généraux

- Production des neutrons

Produit dans un réacteur nucléaire, le neutron est émis au cours d'une réaction de fission nucléaire de noyaux d'atomes tels que l'uranium 235. Sa vitesse est alors très grande et son énergie cinétique très élevée. Comme à toute particule en mouvement, nous pouvons lui associer une onde dont la longueur est régie par l'équation de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{m.v}$$

où $h = 6,626.10^{-34}$ J.s est la constante de Planck, v la vitesse du neutron et m sa masse.

Au cours de son passage dans un modérateur (graphite ou eau lourde), le neutron subit un grand nombre de chocs induisant une diminution de son énergie cinétique. En assimilant

ce flux neutronique à un gaz parfait, la vitesse quadratique moyenne du neutron peut être reliée à la température T (exprimée en Kelvin) du milieu ralentisseur par la relation :

$$E = \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

La longueur d'onde associée au faisceau neutronique est alors :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3m \cdot k_B \cdot T}}$$

Toutefois, la distribution des vitesses suit une loi de Maxwell et le spectre des neutrons émis est par conséquent polychromatique. Cette dispersion énergétique (ou chromatique) est assez importante, la largeur à mi-hauteur de la distribution des longueurs d'onde étant de plusieurs Å. L'utilisation en diffractométrie nécessite donc un monochromateur pour sélectionner une longueur d'onde plus étroite.

- Caractéristiques de la diffusion des neutrons thermiques

Les neutrons thermiques (ceux qui sont utilisés pour la diffractométrie) sont diffusés sous l'effet des forces nucléaires et des moments magnétiques des atomes. En ne considérant que le premier processus, l'interaction se fait entre le neutron et les noyaux des échantillons mesurés. Vis-à-vis des neutrons thermiques, la matière peut être considérée comme une distribution de points diffusants.

Si l'on excepte les matériaux magnétiques, l'amplitude de diffusion atomique pour les neutrons thermiques est égale à l'amplitude diffusée par le noyau. Cette amplitude qui est caractérisée par la longueur de diffusion b (également appelée longueur de Fermi), présente des caractères particuliers qui la différencient des amplitudes de diffusion atomiques pour les rayons X :

- l'amplitude ne varie pas avec l'angle de diffusion, car le noyau est ponctuel à l'échelle de la longueur d'onde. Les pics de diffraction sont donc accessibles même aux grands angles.

- l'amplitude ne présente pas de corrélation avec le numéro atomique et varie peu dans l'ensemble, mais elle peut être très différente pour 2 éléments voisins (par exemple pour S et Cl ou pour Mn et Fe) et pour l'hydrogène elle est du même ordre que pour les autres éléments. Cette technique permet ainsi de distinguer clairement certains éléments légers même lorsqu'ils sont entourés d'éléments beaucoup plus lourds.

- l'amplitude varie avec l'état isotopique de l'atome (par exemple entre C^{12} et C^{13} ou entre H^1 et H^2).

Par ailleurs, le fait que le neutron ne possède pas de charge électrique, le conduit à avoir des interactions très faibles avec la matière, ce qui lui permet de pénétrer profondément à l'intérieur de celle-ci. La diffraction neutronique est donc une technique volumique, c'est à dire que l'échantillon est caractérisé sur plusieurs cm^3 , et non plus seulement en surface comme c'est le cas avec les rayons X.

Ces caractères, complémentaires de ceux des rayons X, conditionnent leurs applications à la détermination des structures cristallographiques.

De plus, le neutron qui est une particule de charge nulle ayant une masse $m = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg, possède également un spin $I = \frac{1}{2}$. Par conséquent, il a aussi un moment magnétique $m_n = 1,913 \mu_{Bv}$, où μ_{Bv} est le magnéton de Bohr nucléaire avec $\mu_{Bv} = \frac{\mu_B}{1826}$ où μ_B est le magnéton de Bohr électronique. Si les atomes possèdent des moments magnétiques, il y a alors interaction entre les moments magnétiques des neutrons et des électrons, ce qui permet une détermination de la structure magnétique du matériau.

- Intensité diffractée

Lors d'une expérience de diffraction neutronique, nous mesurons le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée. La diffusion totale est, comme nous l'avons dit précédemment, la somme d'une diffusion nucléaire et d'une diffusion magnétique sans qu'il y ait interférence entre les deux lorsque les neutrons ne sont pas polarisés. Il est donc possible de déterminer la structure nucléaire et la structure magnétique simultanément.

Diffusion nucléaire :

Comme pour la diffraction des rayons X, la notion de facteur de structure du cristal existe aussi mais dans le cas de la diffraction neutronique, la maille est caractérisée par deux $F(\vec{K})$ différents. Le premier caractéristique de la diffusion nucléaire et s'appelant facteur de structure nucléaire, s'écrit :

$$F_N(\vec{K}) = \sum_j^{\text{maille}} \langle b_j \rangle \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j) \cdot \exp(-W_j)$$

où $\langle b_j \rangle$ est appelée la longueur de diffusion de l'atome j moyennée sur tous les isotopes et où $\exp(-W_j)$ est le facteur de Debye-Waller. Les valeurs des longueurs de diffusion atomique peuvent être trouvées, par exemple, dans [Sea92]. Les autres notions sont identiques à celles qui ont été employées pour la diffraction des rayons X, dans le paragraphe II-2-a.

Diffusion magnétique :

En dessous de la température d'ordre magnétique (T_0), l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments magnétiques portés par certains atomes du cristal donne lieu à une diffraction d'origine magnétique. Le second facteur de structure utilisé est donc le facteur de structure magnétique qui s'écrit :

$$F_M(\vec{K}) = \sum_j^{\text{maille}} \frac{r_0 \cdot m_n \cdot f_j(\vec{K})}{2} m_j^+ \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j)$$

où $r_0 = \frac{e^2}{m_e \cdot c}$ est le rayon classique de l'électron, e et m_e étant la charge et la masse de l'électron, m_j^\perp est la projection de m_j le moment magnétique de l'atome j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{K} et $f_j(\vec{K})$ est le facteur de forme magnétique correspondant à la transformée de Fourier de la répartition spatiale de la densité électronique magnétique qui traduit le fait que l'amplitude de l'interaction entre les neutrons et les spins des électrons est une fonction variable de \vec{K} . Ce terme est calculé de manière théorique et est tabulé pour les différents éléments [Bro88].

Les diffusions nucléaire et magnétique étant indépendantes, l'intensité diffractée par un faisceau de neutrons non polarisés est la somme des deux contributions et nous obtenons alors :

$$I(\vec{K}) \propto |F_N(\vec{K})|^2 + |F_M(\vec{K})|^2$$

(2) Dispositif expérimental

Les diagrammes de diffraction neutronique et de thermodiffraction ont été réalisés sur la ligne D1B de l'Institut Laue Langevin (I.L.L.) de Grenoble.

Le diffractomètre de la ligne D1B, schématisé sur la figure II-10, est un diffractomètre 2-axes à haut flux puisque trois monochromateurs en graphite pyrolytique focalisent le faisceau au niveau de l'échantillon fournissant ainsi un flux de $6,5 \cdot 10^6$ neutrons.cm⁻², et pour lequel nous avons utilisé la longueur d'onde $\lambda = 2,52$ Å. Sur ce même diffractomètre, il aurait également été possible d'utiliser un monochromateur en germanium pour travailler avec une longueur d'onde de 1,28 Å, mais avec un flux de $0,4 \cdot 10^6$ neutrons.cm⁻². La détection est assurée par un multidétecteur linéaire courbe qui comprend 400 cellules actives couvrant un domaine angulaire $2\theta = 80^\circ$, et donc avec une séparation angulaire de $0,2^\circ$ en 2θ .

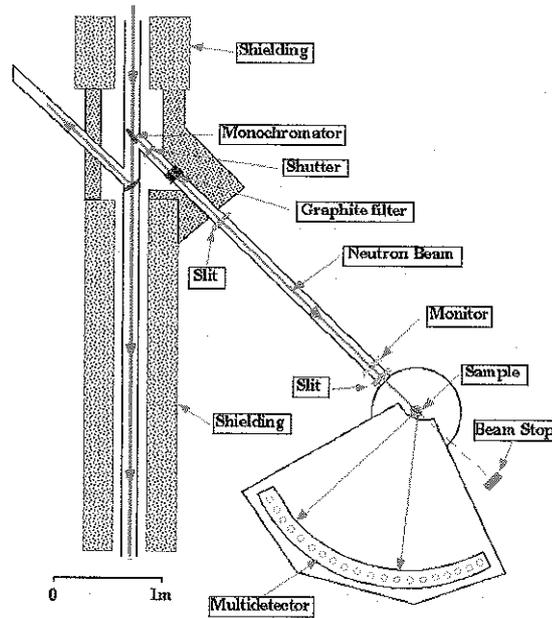


Figure II-10 : Schéma du diffractomètre de la ligne D1B (ILL, Grenoble).

Cet instrument peut également être équipé d'un four (voir figure II-11) permettant l'enregistrement de spectres de thermodiffraction jusqu'à 800 K. L'acquisition de diagrammes de diffraction lors d'un traitement thermique peut être faite toutes les 3 ou 5 minutes.

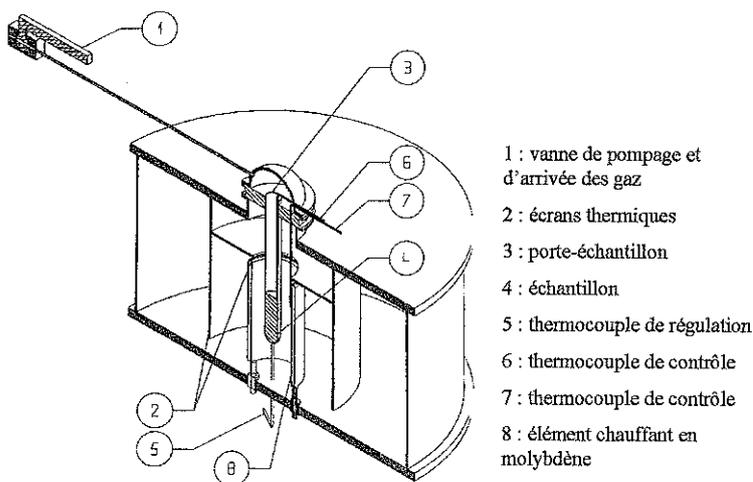


Figure II-11 : Schéma du four pouvant équiper le diffractomètre de la ligne D1B.

II-2-c Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Cet appareil est particulièrement adapté pour suivre l'évolution d'un verre subissant une cristallisation. Il est appelé Calorimètre Différentiel à Balayage ou Differential Scanning Calorimeter (DSC) en anglais. Nous avons utilisé un dispositif de marque Netzsch DSC 404 S (voir figure II-12). Le principe de mesure d'un tel dispositif est basé sur le fait que de nombreux matériaux présentent des réactions endo ou exothermique lors d'un cycle thermique. Il permet ainsi de caractériser les changements d'état et les transitions de phases se produisant dans le matériau au cours du traitement thermique. Cela nous permet, notamment, d'obtenir T_g , T_x , T_f ainsi que le nombre de réactions exothermiques composant la cristallisation.

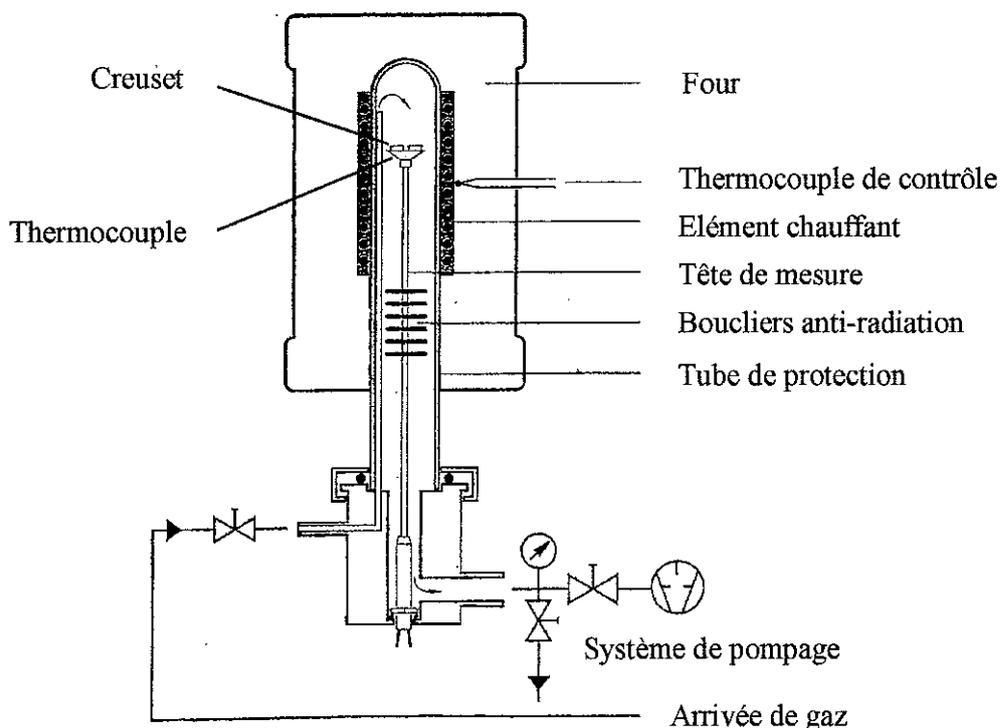


Figure II-12 : Schéma du Calorimètre Différentiel à Balayage.

Le dispositif expérimental est composé d'une tête de mesure comportant deux emplacements pour les creusets contenant l'échantillon pour l'un et servant de référence pour l'autre, le tout étant enfermé hermétiquement à l'intérieur d'un four dont la température est contrôlée à l'aide de thermocouples. Le protocole de préparation de la mesure est composé de plusieurs pompages primaires suivis de rinçages à l'argon. La mesure s'effectue sous flux d'argon. Dans la région homogène en température, du four, le creuset contenant l'échantillon à analyser est chauffé de la même manière (selon un programme élaboré par l'opérateur) et en même temps que le creuset référence et la différence de température entre les deux est mesurée par l'intermédiaire de thermocouples. Le creuset référence étant inerte, cela nous permet de mesurer les échanges de chaleur (qu'ils soient positifs ou négatifs) entre l'échantillon et le milieu dans lequel il est, nous permettant ainsi d'accéder aux valeurs citées au-dessus.

II-2-d Balance thermomagnétique

Cette technique nous permet de suivre l'évolution de l'ordre magnétique du matériau au cours d'un cycle thermique de chauffage-refroidissement. Nous avons utilisé l'installation construite au Laboratoire de Cristallographie qui est une balance de type Faraday, schématisée sur la figure II-13.

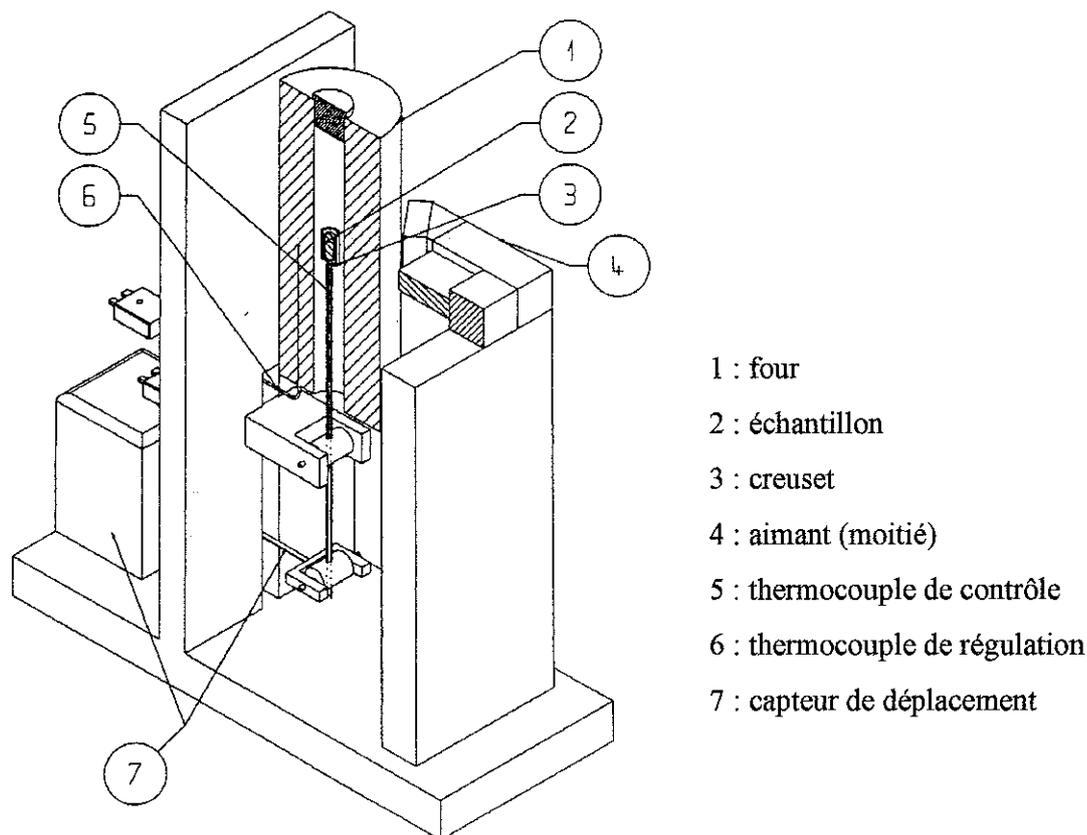


Figure II-13 : Schéma de la balance thermomagnétique.

L'échantillon est placé dans un porte-échantillon à l'intérieur d'un four se trouvant dans l'entrefer d'un aimant dont la forme géométrique permet d'obtenir un gradient de champ magnétique constant. Il est alors soumis à une force magnétique $\vec{F} = \mu_0 \cdot \vec{M} \cdot \vec{\nabla} \vec{H}$ où \vec{M} est l'aimantation de l'échantillon et \vec{H} le champ magnétique. Un détecteur enregistre le déplacement de l'échantillon sous l'action de cette force, qui est directement proportionnelle à l'aimantation du composé. Le four permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 900 °C, les vitesses de montée et de descente en température étant typiquement de 5 à 10 °C par minute. Afin d'éviter tout risque d'oxydation tout en permettant un bon échange thermique, les échantillons sont scellés à l'intérieur d'ampoules de quartz, sous atmosphère d'argon.

Une telle mesure nous donne notamment la température de Curie des phases formées et nous permet d'identifier les différentes phases ferromagnétiques qui se forment lors de la

crystallisation puis leur éventuelle évolution lors du refroidissement. En effet, en température croissante, l'aimantation présente une forte diminution lorsque la température atteint la T_c de chacune des phases ferromagnétiques contenues dans le matériau étudié et vice versa lors de la descente en température. De plus lorsqu'une phase ferromagnétique apparaît ou disparaît lors du cycle thermique, l'aimantation peut subir d'importantes variations selon la température à laquelle cela se produit.

II-2-e Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur le microscope JEOL 840 A du Laboratoire de Cristallographie.

Cet instrument nous a permis d'obtenir plusieurs types d'analyses. Tout d'abord, l'interaction du faisceau électronique avec le matériau se caractérise par l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces électrons sont collectés à l'aide de détecteurs, le signal obtenu est visualisé sur un écran cathodique et des images peuvent en être extraites par l'intermédiaire d'un ordinateur étant relié au microscope. Les électrons secondaires ainsi détectés et qui proviennent d'interactions inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de la matière, sont de faible énergie, ils ne sondent le matériau qu'en surface (de l'ordre de 1 à 10 nm selon le matériau étudié), donnant ainsi des images topologiques de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, provenant d'interactions élastiques sur une profondeur de 100 à 500 nm, donnent quant à eux une visualisation du contraste chimique et donc de la composition du matériau, étant donné que le nombre d'électrons détectés est proportionnel au numéro atomique des éléments : les différents niveaux de gris des images sont caractéristiques des masses relatives des différentes phases observées. De cette façon, plus une phase contient des atomes lourds, plus elle apparaît claire. Ensuite, cet instrument nous a également permis de réaliser des analyses plus quantitatives par l'intermédiaire de la technique de microanalyse X. Ici, nous utilisons le fait que l'interaction entre le faisceau d'électrons et le matériau produit également une émission de rayons X. Un processus d'excitation-déexcitation conduit les atomes de la matière à émettre des rayons X qui ont une

énergie caractéristique de la nature de l'atome les ayant émis. L'étude de ces rayonnements permet une analyse de la composition chimique de l'échantillon, en nature et en quantité.

Cet instrument autorise un grossissement de 10 à 100 000 et la résolution des analyses avec électrons secondaires et rétrodiffusés est de 3 à 50 nm. Nous pouvons toutefois noter que cette technique s'applique très mal à la détection des éléments les plus légers.

Pour une description plus détaillée des analyses par microscopie électronique à balayage, se reporter, par exemple, à [Ebe97].

CHAPITRE III

CHAPITRE III : ELABORATION D'ALLIAGES PAUVRES EN FER	67
III-1 Synthèse de rubans	68
III-1-a Intérêt des rubans pour notre étude	68
III-1-b Système d'alliages sélectionné	69
III-1-c Analyse par thermodiffraction neutronique	78
III-2 Synthèse d'échantillons massifs	81
III-2-a Cylindres de 5,5 mm de diamètre	81
III-2-b Cylindres de 3 mm de diamètre	90
III-3 Conclusion	92

CHAPITRE III : ELABORATION D'ALLIAGES PAUVRES EN FER

La première partie de ce travail a consisté à prendre pour point de départ des compositions d'alliages n'étant pas majoritairement à base de fer, mais contenant des matériaux majoritairement à base de zirconium dans lesquels les éléments 3 d étaient des matériaux peu magnétiques (Cu et Ni). L'avantage de ces compositions était d'être connues pour être facilement vitrifiables jusqu'à plusieurs millimètres de diamètre. La famille à partir de laquelle nous avons mené notre travail est une famille qui a été étudiée et caractérisée au laboratoire, faisant l'objet de plusieurs publications (se référer, par exemple, à [Sou01] et [Sou02]). Dans ces compositions connues, nous avons alors remplacé le nickel par du fer. L'objectif d'une telle approche était d'obtenir des composés vitreux d'épaisseur assez conséquente (plus de 5 mm de diamètre dans le cas d'échantillons cylindriques), qui auraient conservé d'excellentes propriétés mécaniques, à l'image de leur famille d'origine, mais tout en laissant apparaître des propriétés magnétiques nouvelles. Au cours de ce travail, ces compositions ont été synthétisées à la fois sous forme de rubans et sous forme d'échantillons massifs.

III-1 Synthèse de rubans

III-1-a Intérêt des rubans pour notre étude

Nous avons donc commencé cette étude par l'élaboration de rubans. En effet, même si leur production n'est pas la finalité première de ce travail, celle-ci nous fournissait de nombreuses indications sur le potentiel que ces différents alliages pouvaient avoir pour la vitrification : il est ainsi possible de savoir si telle ou telle formule chimique donne un matériau présentant une importante résistance à la cristallisation.

L'estimation du potentiel à former un verre massif peut se faire à l'aide de plusieurs données qui sont :

- l'épaisseur maximale sur laquelle le ruban peut être produit à l'état de verre. Il est bien évident que plus cette épaisseur est importante, plus le diamètre des massifs le sera aussi.
- la température réduite de transition vitreuse T_{rg} .
- l'intervalle en température de la région du liquide surfondu ΔT_x .

Les valeurs de T_f , T_x et T_g nécessaires à la détermination des deux derniers critères cités s'obtiennent à l'aide de mesures de DSC.

En fonction des valeurs ainsi obtenues, nous pouvons donc nous faire une idée sur l'attention qu'il faudra porter à telle ou telle formule et s'il est utile de poursuivre les investigations sur cette famille de composés pour les produire sous forme massive.

Nous avons vu dans le chapitre I, que la température de transition vitreuse dépendait de la vitesse de refroidissement appliquée. Nous avons également vu, dans ce même chapitre, que la structure d'un ruban était moins "relâchée" que celle d'un massif, or il n'est pas inconcevable que cela puisse avoir une influence sur la température de cristallisation. Nous

pourrions alors nous demander s'il était bienvenu d'utiliser des critères comme T_{rg} et ΔT_x , établis à partir de valeurs qui pourraient être différentes, dans le cas des rubans, de ce qu'elles sont pour les échantillons massifs. En fait, il est communément admis et observé que, pour les matériaux composant cette étude, les différences de T_g et de T_x entre les rubans et les massifs sont très faibles et peuvent donc être négligées.

A cela, nous pouvons également ajouter que dans le cas des cylindres de 3 mm de diamètre (forme d'échantillon qui sera la plus utilisée au cours de ce travail), il est difficile d'obtenir un diagramme de diffraction de rayons X de bonne qualité, la surface d'analyse étant très faible. Il faudrait alors avoir accès à des sources ponctuelles de grande intensité (synchrotron, anode tournante) ou avoir recourt à la diffraction neutronique qui permet de s'affranchir de ce problème. Malheureusement, l'accès à de telles techniques étant très limité, il est totalement impossible d'utiliser cet instrument en remplacement d'un dispositif de diffraction de rayons X de routine de laboratoire. L'énorme avantage des rubans, de ce point de vue là, repose sur le fait que ceux-ci sont produits sur de grandes largeurs (7 à 8 mm) et sur des longueurs nettement supérieures à ce qui est nécessaire, ce qui facilite donc nettement leur analyse X.

III-1-b Système d'alliages sélectionné

La famille de formules choisie provient, comme nous l'avons dit précédemment, des travaux effectués sur les alliages majoritairement à base de zirconium. Nous nous sommes donc intéressé à des formules appartenant au système $Zr_{65-x-y}Ti_xCu_{23}Fe_{12}Al_y$ avec $x \in [2,5 - 7,5]$ et $y \in [7,5 - 15,5]$ où les quantités de titane et d'aluminium ont été modifiées afin d'analyser l'influence que cela pouvait avoir sur la capacité de vitrification des alliages. Les compositions des échantillons ayant été étudiés, sont représentées sur la figure III-1.

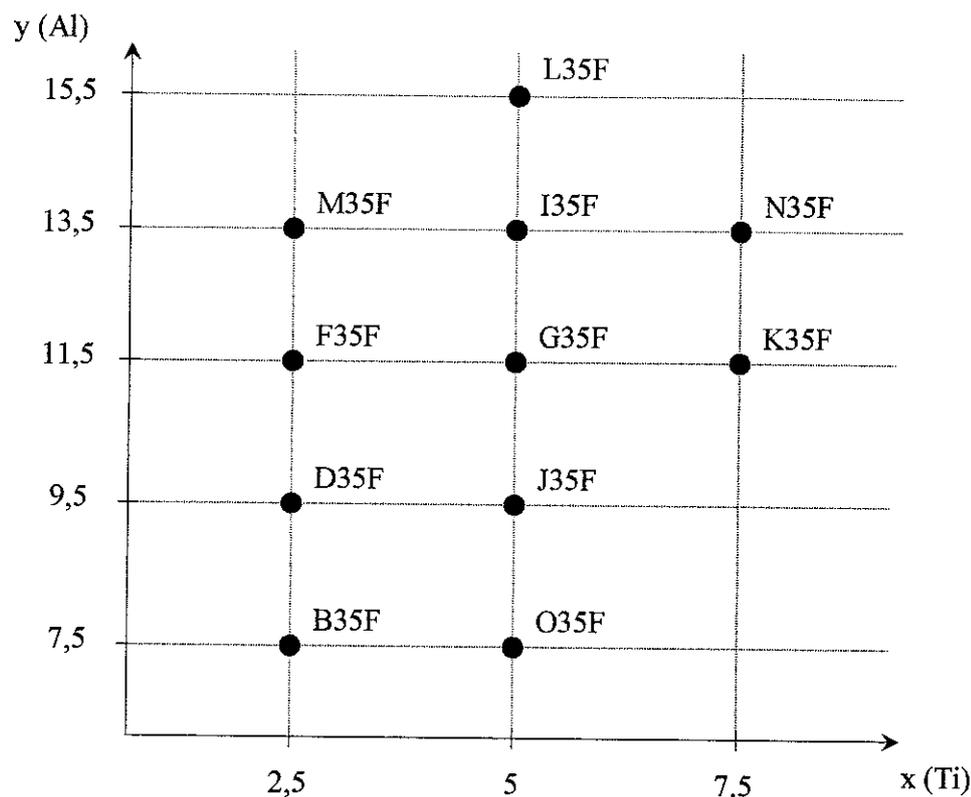


Figure III-1 : Compositions des alliages étudiés et nomenclature.

Des rubans ont donc été produits par trempe sur roue, après avoir formé l'alliage par fusion inductive dans le creuset froid, pour évaluer la capacité des différentes formules à former un verre. Cette estimation s'est faite en comparant les valeurs de Δx obtenues pour chaque composition, sachant que les différents rubans ont été obtenus avec des conditions expérimentales identiques.

La vitesse de roue utilisée a été de 19 m.s^{-1} , ce qui a conduit à une épaisseur de ruban d'approximativement $60 \mu\text{m}$, équivalente pour l'ensemble des composés testés. Les premiers échantillons formés ont été ceux correspondant aux formules B35F, O35F, D35F, J35F, F35F et G35F.

Les analyses par diffraction de rayons X ont confirmé que l'ensemble de ces échantillons était vitreux comme nous pouvons le voir avec l'exemple du diagramme de

diffraction de l'échantillon F35F représenté sur la figure III-2. Les diagrammes de diffraction de rayons X ont tous été réalisés en analysant un domaine angulaire en 2θ allant de 10° à 90° avec un pas de $0,04^\circ$.

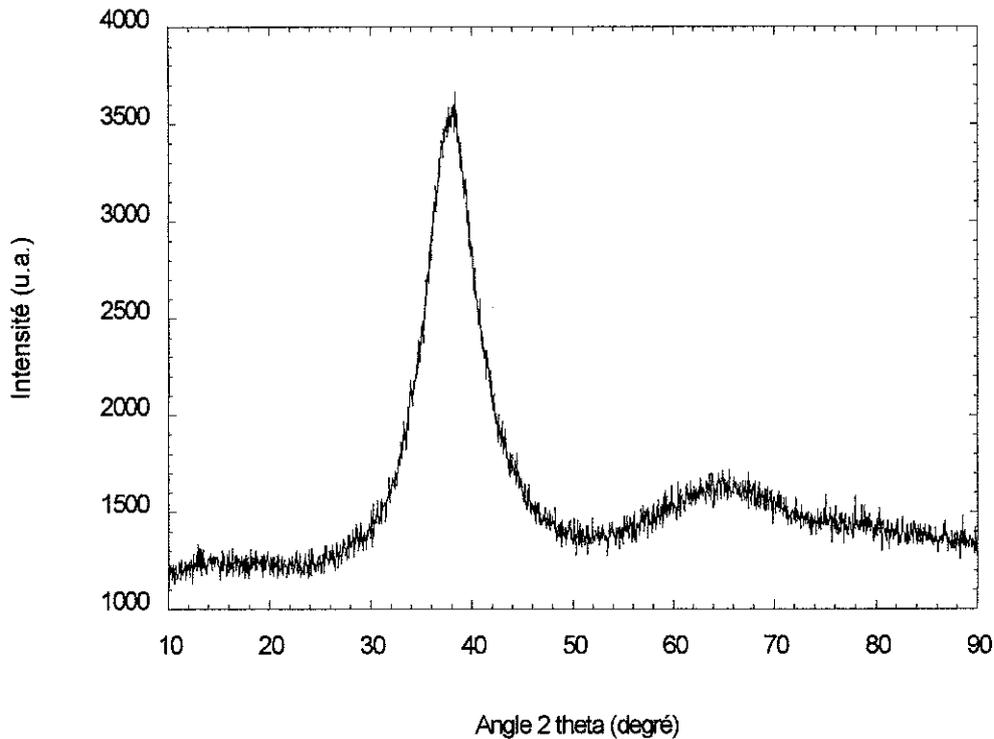


Figure III-2 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon F35F en ruban.

Les températures de transition vitreuse et de cristallisation ont ensuite été mesurées à l'aide du calorimètre différentiel à balayage pour la totalité des échantillons. Nous pouvons voir un exemple de ces mesures sur la figure III-3, qui représente le diagramme de DSC de l'échantillon J35F. L'ensemble de ces caractérisations a été réalisé avec une vitesse de chauffage de 5° par minute. Nous pouvons aussi noter que pour celles-ci, les rubans doivent être découpés en petits carrés dont nous remplissons ensuite le creuset en alumine de 5 mm de diamètre utilisé avec cet appareil.

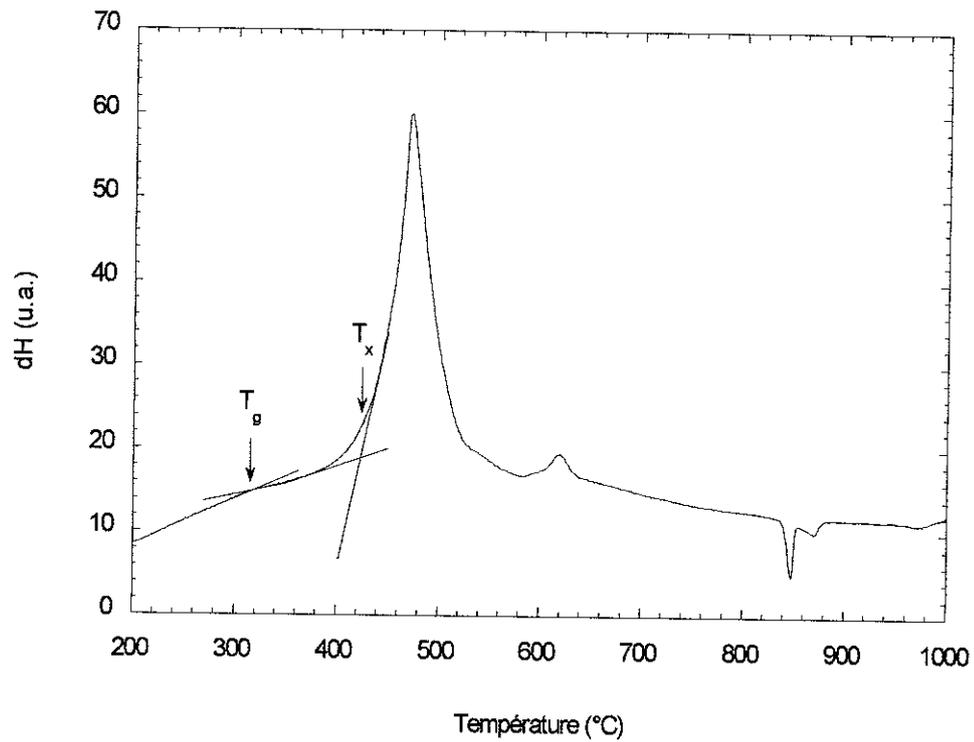


Figure III-3 : Diagramme de DSC de l'échantillon J35F en ruban.

De là, nous avons pu en déduire les valeurs de Δx de chacun, comme nous pouvons le voir dans le tableau III-1.

Echantillons	T_g (°C)	T_x (°C)	$\Delta x (= T_x - T_g)$
B35F	335	424	89
D35F	322	426	104
F35F	370	480	110
G35F	320	437	117
J35F	315	424	109
O35F	326	425	99

Tableau III-1 : Valeurs de T_g , T_x et Δx pour les 6 premières compositions étudiées.

Nous constatons alors clairement que Δx augmente lorsque le pourcentage en titane augmente et encore plus lorsque le pourcentage en aluminium croit. Cela nous conduit donc à tester de nouvelles compositions plus riches en titane, en aluminium ou bien des deux à la fois. C'est ainsi que les échantillons M35F, I35F, N35F, K35F et L35F ont été produits, en conservant toujours des conditions expérimentales identiques à celles utilisées précédemment. L'analyse par diffraction de rayons X nous a permis de constater que, cette fois-ci, la nature structurale de ces composés était différente d'une formule à une autre et alors même que l'épaisseur des rubans est restée constante et égale à 60 μm . En effet, si l'échantillon I35F est parfaitement vitreux, ce n'est pas le cas des 4 autres.

Tout d'abord, comme nous pouvons le constater sur la figure III-4, le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon K35F montre l'apparition d'un pic de cristallisation au niveau de l'angle $2\theta \cong 34,5^\circ$, en plus de la "bosse de diffraction" caractéristique de l'état vitreux. De la même manière, le diagramme de diffraction de rayon X de l'échantillon M35F est caractérisé, lui aussi, par la présence d'un pic de cristallisation situé au niveau d'un angle 2θ équivalent. La détermination de la phase à laquelle appartient ce pic est difficile à faire, pour le moment, étant donné le peu d'information disponible. Cela dit, il peut être conclu sans ambiguïté que ces deux compositions conduisent à la synthèse d'un ruban partiellement cristallisé pour une épaisseur ne dépassant pas 60 μm , et par conséquent il est évident que ces formules ne peuvent en aucun cas être retenues dans l'optique d'une production de matériaux vitreux à l'état massif.

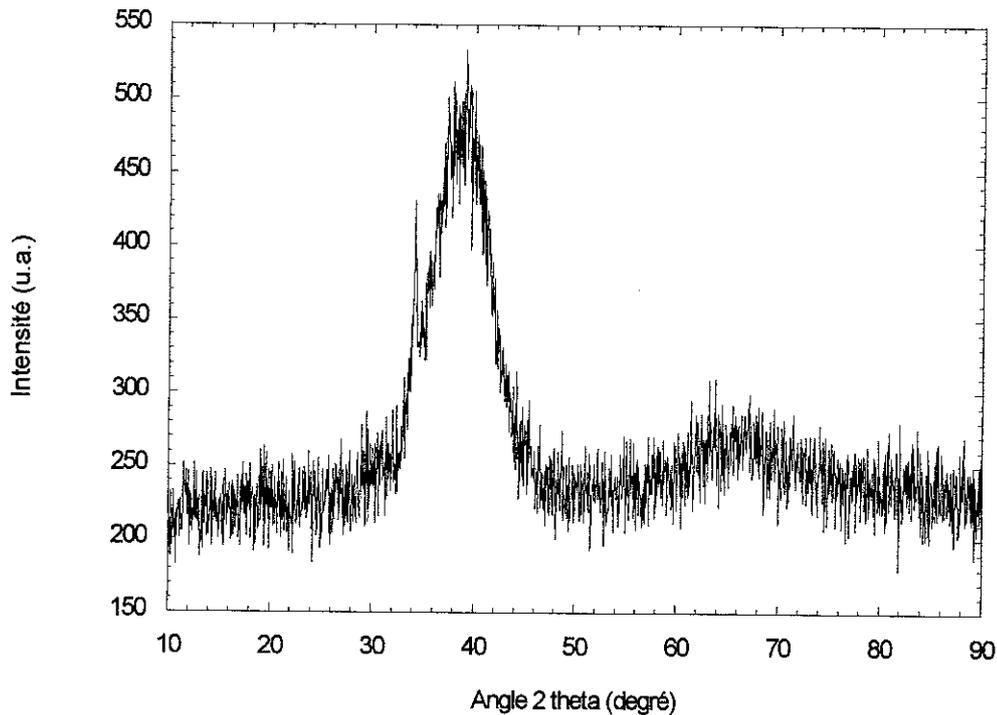


Figure III-4 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon K35F en ruban.

Si les échantillons K35F et M35F apparaissent comme partiellement cristallisés, les deux compositions N35F et L35F présentent une structure encore différente puisque ceux-ci sont complètement cristallisés. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure III-5 représentant le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon N35F, qui est en tout point identique à celui de L35F, la bosse de diffraction qui caractérise l'état vitreux est absente même s'il semble possible de distinguer une "amorce" de bosse entre les angles $2\theta \cong 34^\circ$ et $2\theta \cong 43^\circ$. A la place de cela nous pouvons distinguer plusieurs pics de cristallisation. Nous pouvons néanmoins constater que ces pics ont une base assez large, témoignant ainsi de la petite taille des cristaux formés. Concernant les phases cristallines se dégageant du diagramme, nous distinguons clairement la présence des phases AlFeZr, Zr et Ti. Nous remarquons d'ailleurs qu'un des principaux pics de la phase AlFeZr est situé au niveau de l'angle $2\theta \cong 34,5^\circ$ comme pour les échantillons K35F et M35F. Nous pouvons ainsi supposer que le pic apparu pour ces deux compositions et que nous n'étions pas arrivé à indexer,

appartient également à celle-ci. En plus de ces trois phases, d'autres semblent apparaître sur le diagramme de l'échantillon N35F sans qu'il soit possible d'établir avec certitude la présence de l'une ou de l'autre : il s'agit d'une phase de AlCu_2Zr et de phases Zr-Fe (Zr_4Fe , Zr_3Fe et Zr_2Fe). Les pics de diffraction les caractérisant sont situés à des angles où les pics des trois principales phases sont déjà présents. Nous pouvons simplement remarquer qu'aucune phase contenant du cuivre n'a été indexée avec certitude, il est donc fort probable que le cuivre se soit tout de même arrangé avec de l'aluminium et du zirconium en phase AlCu_2Zr .

Le fait que les pics ressortant du diagramme aient une base aussi large complique considérablement leur indexation. Toutefois, comme pour les échantillons K35F et M35F, nous pouvons en conclure sans le moindre doute que ces deux compositions, qui conduisent à la synthèse de rubans entièrement cristallins pour une épaisseur équivalente à celle des autres échantillons, ne peuvent pas être retenues dans le cadre de notre recherche de matériaux vitreux massifs.

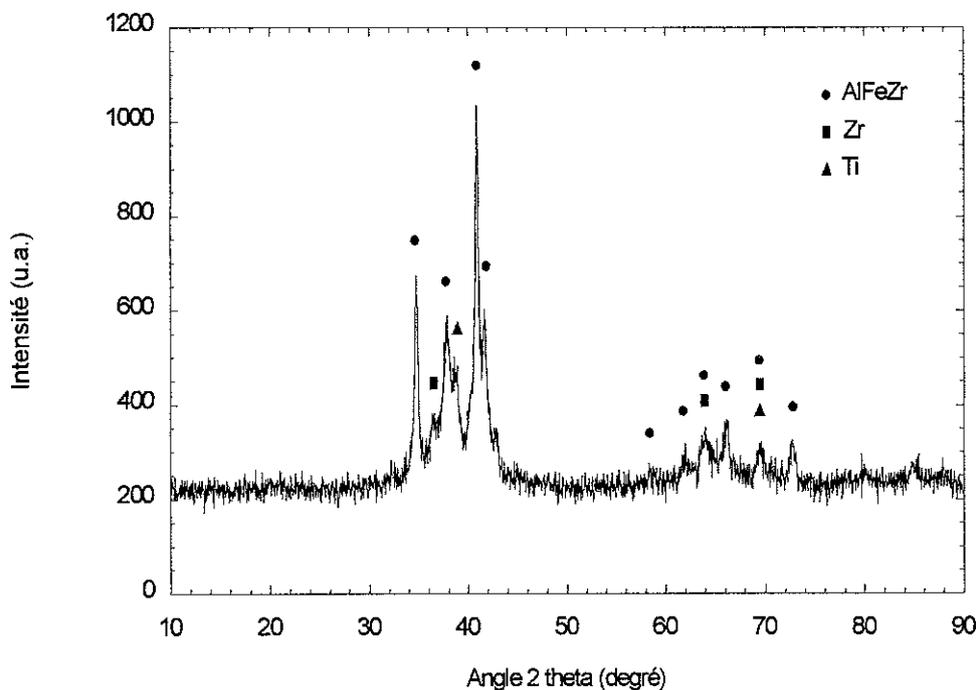


Figure III-5 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon N35F en ruban.

Des 5 formules chimiques synthétisées, il n'en reste ainsi qu'une seule pouvant présenter un intérêt pour notre étude. Il s'agit donc de l'échantillon I35F pour lequel, de la même manière que précédemment, nous avons mesuré les valeurs de T_g , T_x et Δx que nous avons reportées dans le tableau III-2.

Echantillon	T_g (°C)	T_x (°C)	$\Delta x (= T_x - T_g)$
I35F	333	439	106

Tableau III-2 : Valeurs de T_g , T_x et Δx pour la deuxième série de compositions étudiées.

A la vue de ces résultats, plusieurs enseignements concernant les compositions devant retenir notre attention, peuvent être tirés.

Il apparaît ainsi évident que le domaine de surfusion Δx augmente lorsque le pourcentage atomique d'aluminium croit et cela jusqu'à une valeur $y = 11,5$. En effet, nous avons vu, après l'analyse des 6 premières compositions, que F35F et G35F possédaient les Δx les plus importants, or l'étude des 5 échantillons suivant nous a montré que cette valeur du domaine de surfusion ne progressait plus en augmentant encore le pourcentage en aluminium et c'est ainsi que l'échantillon M35F, dont la formule chimique est équivalente à celle de F35F hormis 2 atomes pourcent d'aluminium à la place de zirconium, n'est plus entièrement vitreux puisque son diagramme de diffraction de rayons X laisse apparaître un pic de cristallisation. De manière similaire, l'échantillon I35F et à plus forte raison encore l'échantillon L35F, qui ont tous les deux des formules chimiques proches de celle de G35F avec pour seule différence respectivement 2 atomes pourcent et 4 atomes pourcent d'aluminium à la place de zirconium, montrent bien que si nous continuons à augmenter la valeur de y alors la capacité de vitrification de l'alliage se trouve de plus en plus affaiblie. Ainsi, la valeur de Δx de l'échantillon I35F est abaissée à 106 K contre 117 K pour G35F. Quant à L35F, celui-ci apparaît comme étant complètement cristallisé. Enfin, nous pouvons également remarquer une évolution similaire en comparant les échantillons K35F et N35F dont la seule différence est

que y est égal à 11,5 pour le premier et 13,5 pour le second, ce qui se traduit par un échantillon ayant une seule phase cristallisée avec une matrice restant vitreuse pour K35F et par un échantillon entièrement cristallisé dans le cas de N35F.

En procédant de manière identique, nous avons étudié l'influence du pourcentage atomique de titane sur la valeur de Δx . Là encore, nous avons déjà remarqué, avec les premiers échantillons, que lorsque x passait de 2,5 à 5 cela conduisait à une augmentation de la capacité à former un verre, ce qui a d'ailleurs été confirmé en comparant l'échantillon M35F ayant un x valant 2,5 et qui est partiellement cristallisé, avec l'échantillon I35F qui contient 5 atomes pourcent de titane et qui est totalement vitreux. Par ailleurs, lorsque nous regardons les capacités de vitrification des échantillons K35F et N35F, qui ont tous les deux un pourcentage atomique en titane de 7,5, et que nous les comparons respectivement avec celles des échantillons G35F et I35F, qui ont pour seule différence de compositions chimique un pourcentage atomique en titane de 5, nous constatons clairement que 5 atomes pourcent est la quantité maximale de titane à utiliser dans un alliage lorsque nous cherchons à obtenir un Δx le plus grand possible. En effet, K35F est un échantillon qui n'est pas complètement vitreux puisque nous avons décelé une phase cristallisée à l'aide de la diffraction de rayons X, alors que l'échantillon G35F est, quant à lui, parfaitement vitreux. De même, l'échantillon N35F est entièrement cristallisé alors que I35F ne montre, de son côté, aucun signe de cristallisation.

Ce travail préliminaire sur les rubans nous conduit donc à tirer un certain nombre d'enseignements qui nous permettent de sélectionner les compositions chimiques sur lesquelles nous devons porter notre attention. Ainsi, les échantillons G35F, F35F, J35F et I35F qui ont des domaines de surfusion respectifs de 117, 110, 109 et 106 degrés, semblent avoir les compositions chimiques les plus prometteuses en vue de former des verres métalliques massifs et c'est par conséquent sur ces alliages que nous avons travaillé dans la deuxième partie de ce chapitre, mais ce sont aussi ceux-là que nous avons analysé par thermodiffraction neutronique afin d'étudier leur processus de cristallisation.

III-1-c Analyse par thermodiffraction neutronique

Après avoir sélectionné les compositions chimiques possédant les plus grandes capacités à former des verres métalliques massifs, comme nous venons de le voir, nous avons donc étudié le processus de cristallisation de plusieurs d'entre elles par l'intermédiaire d'une analyse par thermodiffraction neutronique. Cette mesure consiste à chauffer le matériau et à enregistrer, tout au long du chauffage, des diagrammes de diffraction de neutrons à intervalles réguliers de température. Les montées en température, de l'ambiante jusqu'à 1000 K, se font à la vitesse de 2 degrés par minute et l'acquisition des diagrammes de diffraction se fait tous les 10 degrés avec une longueur d'onde $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. Le domaine angulaire analysé s'étend de $2\theta \cong 20^\circ$ jusqu'à $2\theta \cong 100^\circ$.

Nous avons ainsi étudié la cristallisation des échantillons G35F et J35F. D'autres ont également été soumis à cette mesure, afin de savoir si un changement notable se produisait en s'éloignant de ces deux compositions (en particulier au niveau des phases qui cristallisent), mais rien de tel n'a été observé. Comme nous pouvons le voir sur la figure III-6 qui représente le diagramme de thermodiffraction de l'échantillon G35F, depuis la température ambiante, lors de la montée en température, nous constatons évidemment la présence de la "bosse" de diffraction qui caractérise l'état vitreux. Ensuite, au fur et à mesure que la montée en température se produit, nous pouvons observer une première cristallisation à une température de 710 K (437 °C). Les deux principaux pics apparaissent quasiment simultanément à cette température. Une deuxième série de cristallisation se produit par la suite mais la température de son déclenchement est nettement plus délicate à évaluer étant donné que les phases qui apparaissent ont une intensité assez faible. Nous pouvons toutefois l'estimer à 900 K (627 °C).

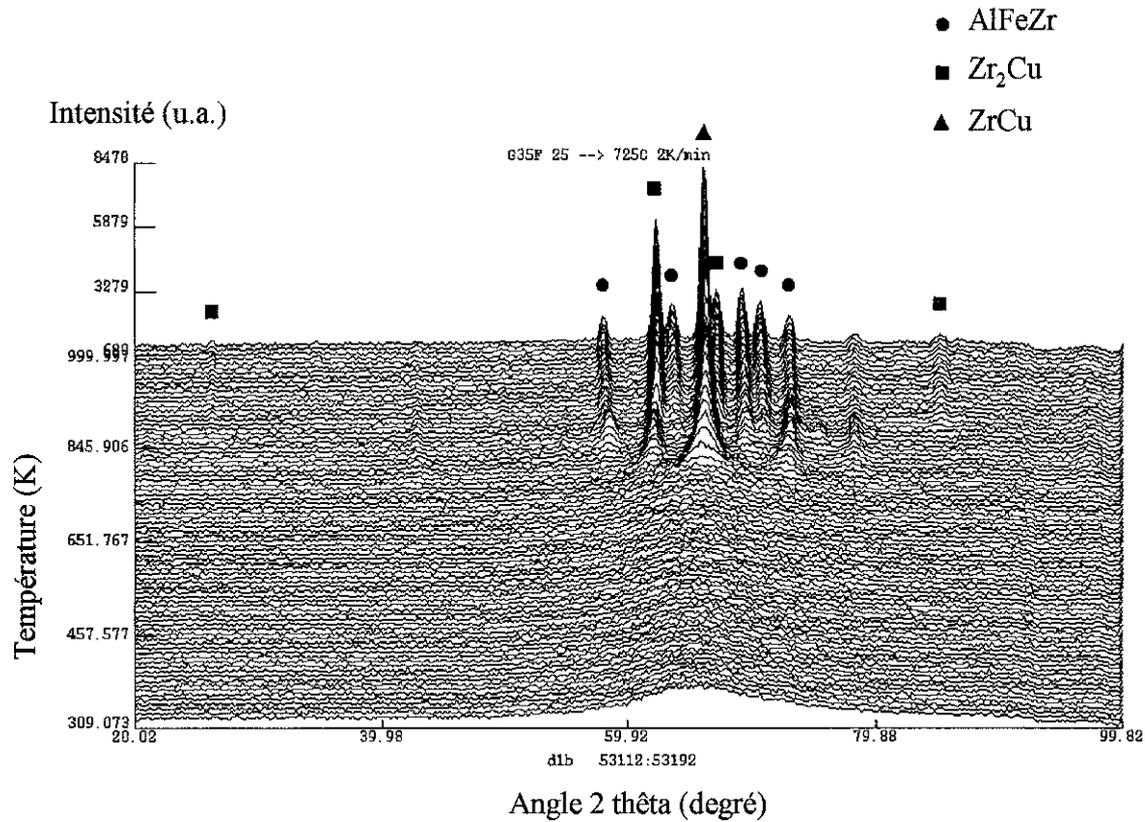


Figure III-6 : Diagramme de thermodiffraction neutronique de l'échantillon G35F en ruban.

En comparant les températures de cristallisation obtenues par ce moyen avec celles données par l'analyse du composé à l'aide du dispositif de DSC, nous constatons que celles-ci correspondent bien, notamment en ce qui concerne la première cristallisation qui avait été repérée à $T_x = 437$ °C avec la DSC, ce qui est exactement la valeur observée ci-dessus. Quant à la température de seconde cristallisation, évaluée à 620 °C avec la DSC, elle n'est pas très éloignée de l'estimation faite avec la thermodiffraction neutronique.

L'indexation des pics apparaissant au cours de la montée en température est plus complexe à obtenir. En effet, la phase qui apparaît lors de la première cristallisation est introuvable dans la base de donnée. De plus, cette phase apparaît comme étant métastable

puisqu'elle disparaît lors de la deuxième cristallisation. Elle se décompose en trois phases qui sont Zr_2Cu , $ZrCu$ et $AlFeZr$.

Le diagramme de thermodiffraction neutronique de l'échantillon J35F est quasiment identique à celui de G35F, comme nous pouvons le voir sur la figure III-7.

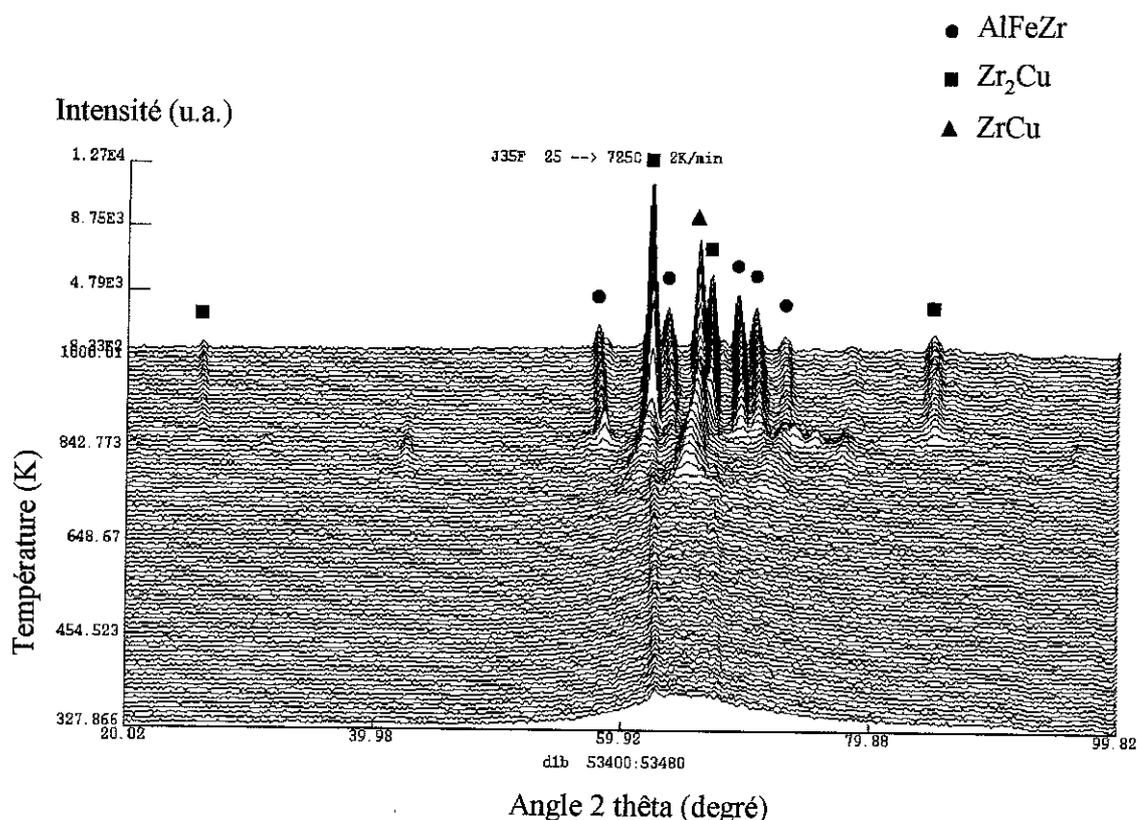


Figure III-7 : Diagramme de thermodiffraction neutronique de l'échantillon J35F en ruban.

En effet, les deux principales différences sont, d'une part, que le pic de la phase de $ZrCu$ est beaucoup moins grand par rapport aux deux autres phases, et d'autre part, qu'une amorce de la phase Zr_2Cu peut être vue dès la température ambiante, laissant supposer qu'une

petite partie de l'échantillon a cristallisé dans la structure Zr_2Cu lors du refroidissement, sans que cela n'ait été détecté par diffraction de rayons X.

La température de première cristallisation est estimée à 689 K (416 °C) et la seconde à 845 K (572 °C). La mesure effectuée avec le dispositif de DSC nous donne des températures de première et seconde cristallisation de, respectivement, 424 °C et 583 °C. Les différences constatées sont probablement dues au fait que l'acquisition des spectres de diffraction se fait tous les 10 degrés.

III-2 Synthèse d'échantillons massifs

III-2-a Cylindres de 5,5 mm de diamètre

Après avoir étudié la prédisposition à former des verres métalliques, des différentes compositions du système sur lequel porte notre travail, nous avons décidé de synthétiser des cylindres de 5,5 mm de diamètre afin de savoir si la grande capacité de vitrification décelée parmi plusieurs alliages sous forme de rubans, se traduisait par l'obtention de matériaux massifs dans cet état vitreux.

Pour cela, nous avons formé les alliages dans le creuset froid par fusion inductive, avant de les couler dans la lingotière en cuivre donnant des cylindres du diamètre voulu. Nous avons ainsi obtenu des barreaux de 5,5 mm de diamètre pour les compositions G35F, F35F et J35F.

(1) Caractérisation structurale

L'état structural de ces échantillons a, ensuite, été étudié à l'aide de la diffraction de rayons X. Nous pouvons voir les diagrammes résultant des échantillons F35F et J35F sur la figure III-8. Celui de l'alliage G35F leur est en tout point semblable. Nous constatons qu'aucun de ces diagrammes n'a l'aspect de celui d'un verre métallique caractérisé par une bosse de diffraction. Au lieu de cela, nous observons une multitude de pics.

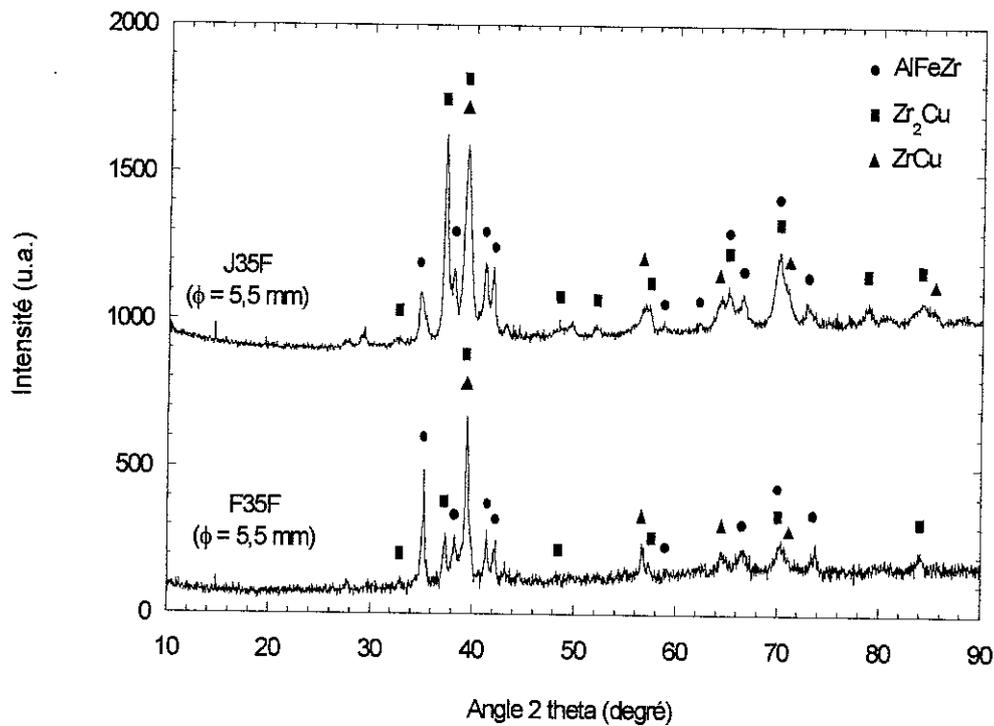


Figure III-8 : Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons F35F et J35F ($\Phi = 5,5$ mm).

Les diagrammes de F35F et J35F sont donc quasiment identiques. Nous observons la phase AlFeZr déjà vue pour les deux rubans cristallisés, avec néanmoins un léger décalage sur la droite de l'ensemble de ses pics par rapport à la phase référencée dans la base de données.

Nous observons également que des phases Zr_2Cu et $ZrCu$ sont apparues, Zr_2Cu étant plus clairement visible pour l'échantillon J35F alors que $ZrCu$ l'est plus pour F35F. En plus de celles-ci, il est possible que d'autres phases de compositions $Zr-Fe$, Zr_4Fe , Zr_3Fe et Zr_2Fe en l'occurrence, soient présentes dans le matériau comme pour les rubans N35F et L35F. Quant aux atomes de titane, ils occupent probablement des sites de zirconium de la phase $AlFeZr$, expliquant ainsi le léger décalage constaté, d'autant plus que la taille des atomes de titane étant plus petite que celle des atomes de zirconium, la distance interréticulaire d_{hkl} de cette phase est donc diminuée et la valeur de l'angle 2θ augmentée.

Nous avons donc une composition cristalline proche des rubans sauf que le cuivre s'est arrangé en phase avec le zirconium. Il n'est cependant pas surprenant de constater que la structure cristalline ait ainsi légèrement évoluée. En effet, le ruban est refroidi beaucoup plus rapidement que les échantillons massifs, il se trouve ainsi dans un état particulièrement "frustré" car bien que le réarrangement atomique ait pu commencer, les phases cristallines formées ne sont pas forcément celles qui seraient apparues lors d'un refroidissement plus lent. Ceci semble être l'explication de l'absence de phase $Zr-Cu$ dans le ruban, vraisemblablement remplacé par un mélange d'aluminium, de cuivre et de zirconium peu évident à distinguer.

Ces trois échantillons étant ainsi clairement cristallisés, il nous est donc apparu inutile de réaliser la synthèse du quatrième, à savoir I35F, en forme cylindrique avec un tel diamètre, sachant que c'est la composition ayant le domaine de surfusion le plus restreint des quatre.

(2) Analyse par microscopie électronique à balayage

Après avoir constaté qu'aucun des échantillons synthétisés en barreau de 5,5 mm de diamètre n'était vitreux, nous avons voulu savoir comment se présentait la microstructure cristalline. Pour cela, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage du Laboratoire de Cristallographie. Cet appareil nous a permis d'obtenir des images du contraste chimique du matériau et donc de sa composition. Les échantillons F35F et J35F ont ainsi été examinés à l'aide de cet instrument.

Pour l'échantillon J35F, nous avons constaté que la structure de l'alliage était caractérisée par la présence de cristallites de moins de 10 μm piégées à l'intérieur d'une grande matrice. Cela est visible sur la figure III-9 qui représente une image de l'échantillon avec un grossissement de 200 fois.

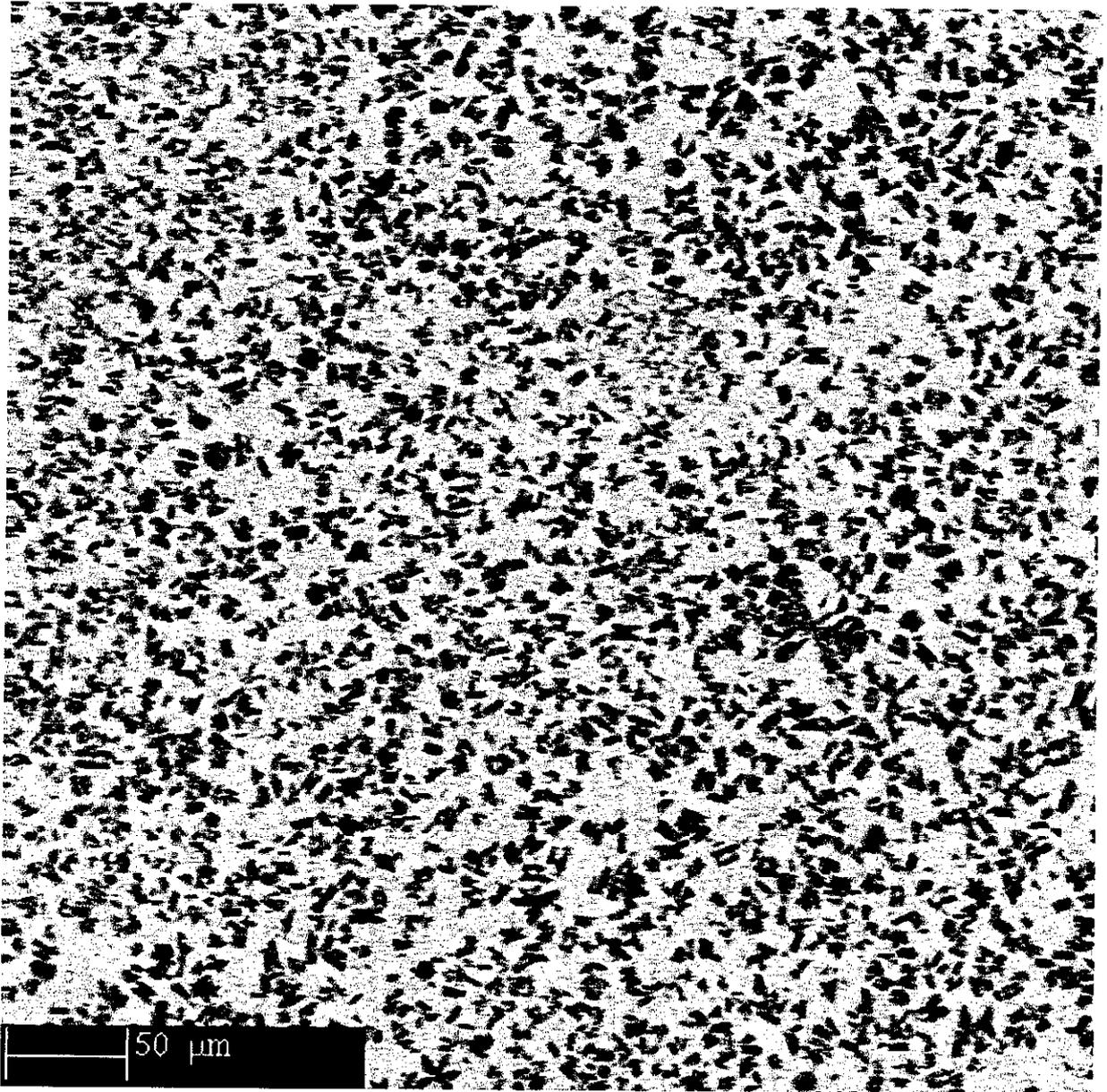


Figure III-9 : Image MEB de l'échantillon J35F ($\Phi = 5,5$ mm). Grossissement x 200.

En augmentant le grossissement de l'image, nous constatons qu'en plus des cristallites noires, d'autre encore plus petites et de couleur grise apparaissent aussi, piégées dans la matrice. Celles-ci sont en très petite quantité. Nous voyons cela sur la figure III-10 qui montre une image ayant un grossissement de 3000 fois.

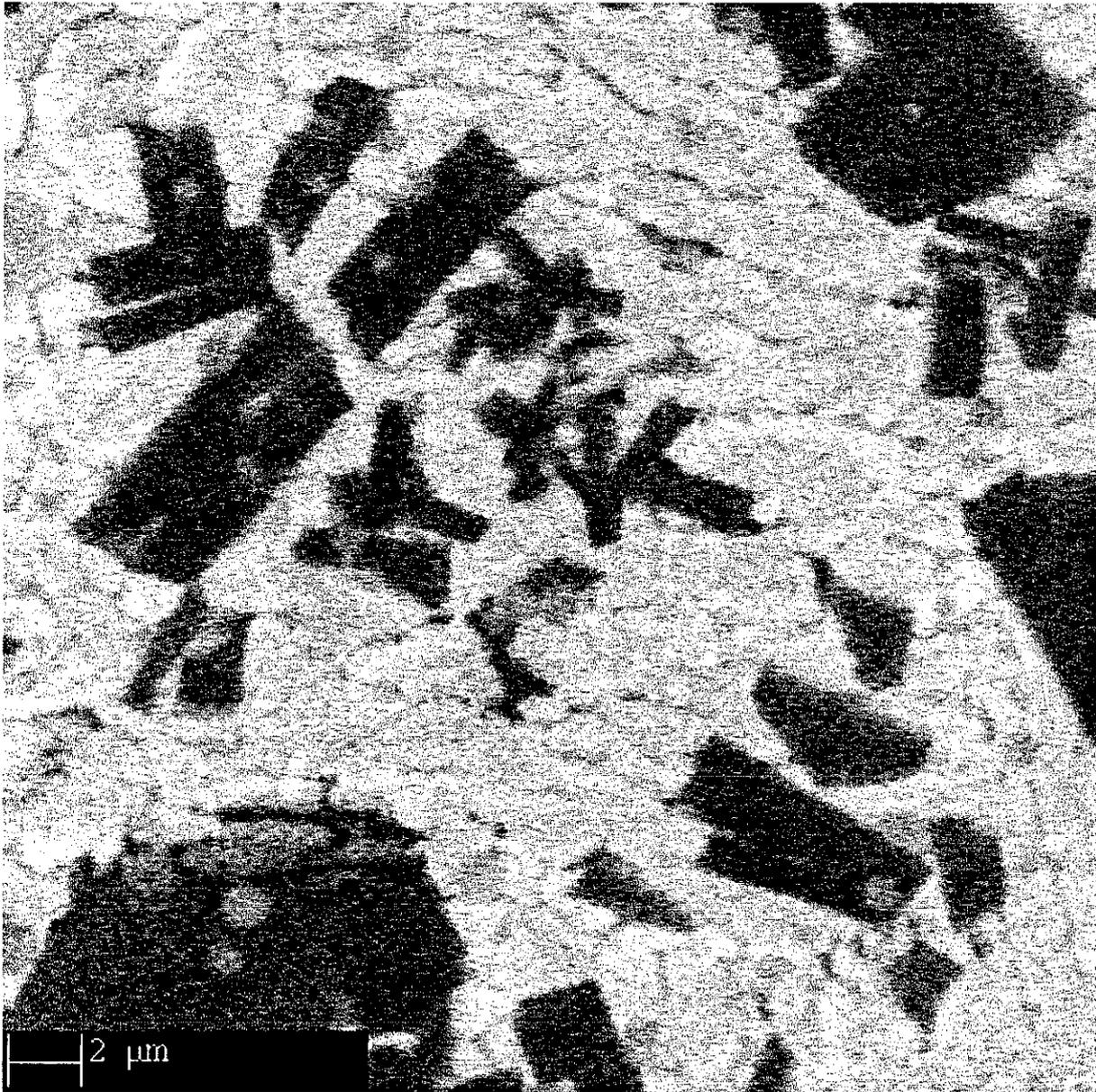


Figure III-10 : Image MEB de l'échantillon J35F ($\Phi = 5,5$ mm). Grossissement x 3000.

Or, nous savons que les différents niveaux de gris sont caractéristiques des masses relatives des différentes phases observées. De cette façon, plus une phase contient des atomes lourds, plus elle apparaît claire. La matrice de J35F est donc composée majoritairement d'atomes lourds, en l'occurrence de zirconium, alors que les deux cristallites sont de masse atomique moyenne inférieure.

Pour se faire une idée plus précise des compositions atomiques des deux principales phases, nous avons utilisé la microanalyse X, qui permet une étude qualitative et quantitative de la composition chimique de l'échantillon. Nous avons donc étudié ces deux phases appelées "clair" pour la matrice et "noir" pour les cristallites en effectuant plusieurs analyses pour chacune, en choisissant à chaque fois des emplacements différents. Les cristallites grises n'ont pas pu être analysées compte tenu de leur taille trop petite. Les résultats de ces mesures sont visibles dans le tableau III-3.

	Zr	Ti	Cu	Fe	Al
J35F	50,5	5	23	12	9,5
Clair 1	50,33	4,09	30,52	8,98	6,08
Clair 2	48,82	4,21	30,48	9,85	6,65
Clair 3	51,44	4,06	30,14	8,20	6,16
Noir 1	29,74	10,30	19,58	25,30	15,08
Noir 2	30,52	10,92	22,20	21,86	14,50
Noir 3	30,56	10,18	19,53	24,65	15,08
Noir 4	31,59	10,35	20,81	22,66	14,59

Tableau III-3 : Résultats des microanalyses X effectués sur l'échantillon J35F ($\Phi = 5,5$ mm).

Comme nous pouvons le constater, l'enchevêtrement des phases et la taille particulièrement faible des cristallites conduisent à une certaine dispersion au niveau de ces mesures. Nous ne retrouvons pas des compositions exactes de phases mais plutôt un mélange de toutes les espèces atomiques avec, tout de même, une variation dans leur proportion lorsque nous comparons les phases "clair" et "noir". Ainsi, cette étude nous permet de constater que la partie claire des images est surtout riche en zirconium et en cuivre avec un

pourcentage de zirconium allié au titane représentant à peu près le double de celui du cuivre. Cela va donc dans le sens d'une forte présence de Zr_2Cu comme cela avait été détecté sur les diagrammes de diffraction de rayons X. Quant à la partie noire, nous constatons que la quantité de fer et d'aluminium augmente nettement alors que celle de cuivre et de zirconium, avec le titane, diminuent. Si aucune phase ne se dégage clairement de ces chiffres, nous pouvons, tout de même, supposer que la phase $AlFeZr$ constitue la majorité de cette partie noire. La phase grise en petite quantité pourrait, à la vue des différentes masses, correspondre à $ZrCu$. La précision de cette étude ne permet pas d'aller plus loin au niveau de l'analyse.

Nous avons ensuite étudié l'échantillon F35F pour lequel nous avons également observé une structure composée d'une multitude de petites cristallites de 1 à 10 μm entourées d'une grande matrice, comme cela est visible sur la figure III-11.

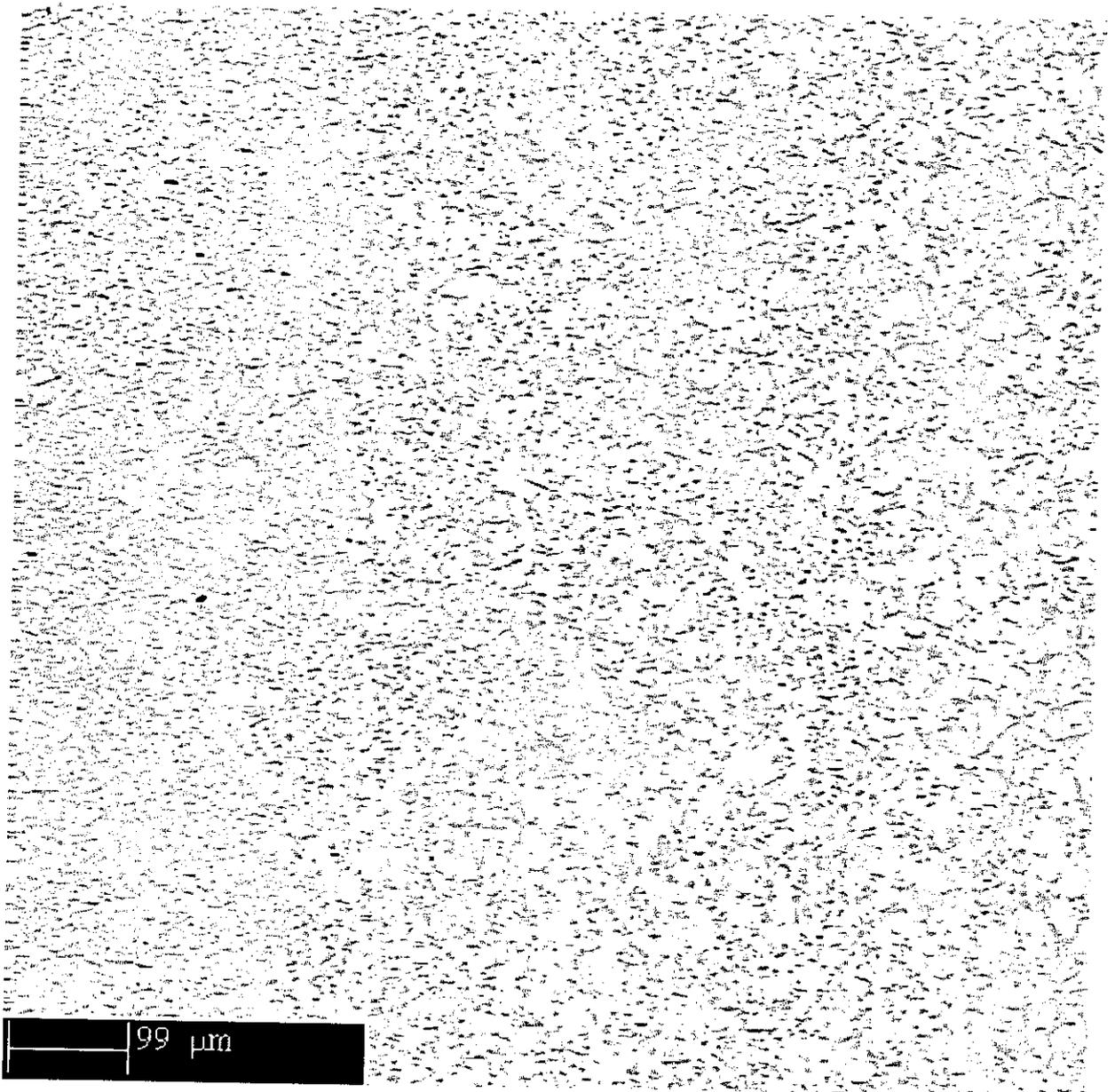


Figure III-11 : Image MEB de l'échantillon F35F ($\Phi = 5,5$ mm). Grossissement x 100.

La figure III-12 montre clairement que ces cristallites sont, là encore, de deux types différents mais contrairement à l'échantillon J35F, la phase intermédiaire, entre la phase claire riche en zirconium et la phase noire contenant une majorité d'atomes légers, est ici beaucoup plus présente.

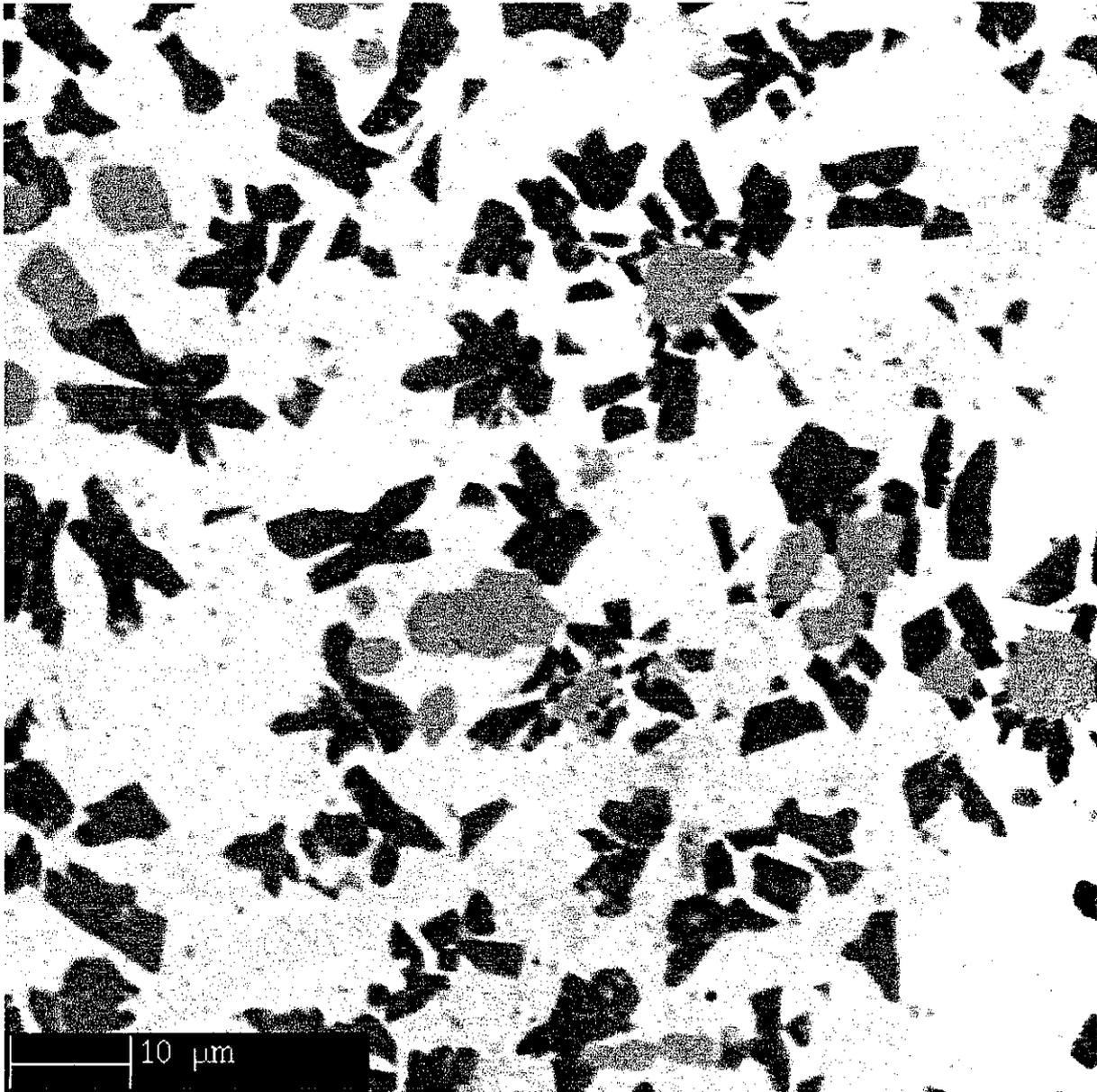


Figure III-12 : Image MEB de l'échantillon F35F ($\Phi = 5,5$ mm). Grossissement x 1000.

Nous avons alors voulu étudier la composition chimique de ces phases à l'aide de la microanalyse X comme dans le cas précédent. Malheureusement si pour l'échantillon J35F cela avait été possible bien qu'à la limite de l'exploitable, les données obtenues pour cet alliage ne sont d'aucune aide pour déterminer les phases observées. En effet, bien que plusieurs mesures aient été faites sur chacune des zones, nous avons retrouvé à chaque fois un pourcentage atomique des différents éléments à peu près équivalent à ce qu'il est dans la

composition globale de F35F, à savoir $Zr_{51}Ti_{2,5}Cu_{23}Fe_{12}Al_{11,5}$. Cela est principalement dû au fait que la taille de la zone d'où sont collectés les rayonnements X analysés ne peut pas être réduite indéfiniment, et des rayonnements parasites des phases voisines polluent alors l'analyse.

Nous pouvons simplement comparer les données obtenues grâce à la diffraction de rayons X avec ce que nous observons. Nous avons ainsi repéré avec certitude trois phases différentes : Zr, ZrCu et AlFeZr. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les trois zones de couleurs différentes correspondent à ces phases.

III-2-b Cylindres de 3 mm de diamètre

La synthèse de matériaux massifs sous forme de cylindres de 5,5 mm de diamètre n'ayant pas réussie, nous avons alors décidé de former des barreaux de 3 mm de diamètre. En effet, la capacité à former des verres métalliques massifs, entrevue lors du travail sur les rubans, ne s'est pas vérifiée pour des cylindres de grand diamètre. Celui-ci se révèle effectivement trop important pour que le refroidissement se produise suffisamment vite afin de geler la structure de l'alliage dans son état structural désordonné. En formant des barreaux pratiquement deux fois moins épais, nous espérons atteindre une vitesse de refroidissement adéquate et ainsi obtenir une structure où le réarrangement cristallin n'a pas eu le temps de se produire.

Nous avons synthétisé pour cela des échantillons de composition G35F, F35F et I35F qui, comme nous l'avons vu lors de l'étude sur les rubans, sont des formules chimiques ayant de grand domaine de surfusion.

La caractérisation de l'état structural de ces échantillons a été réalisé par diffraction neutronique. Les diagrammes résultants des trois échantillons ont été représentés sur la figure III-13.

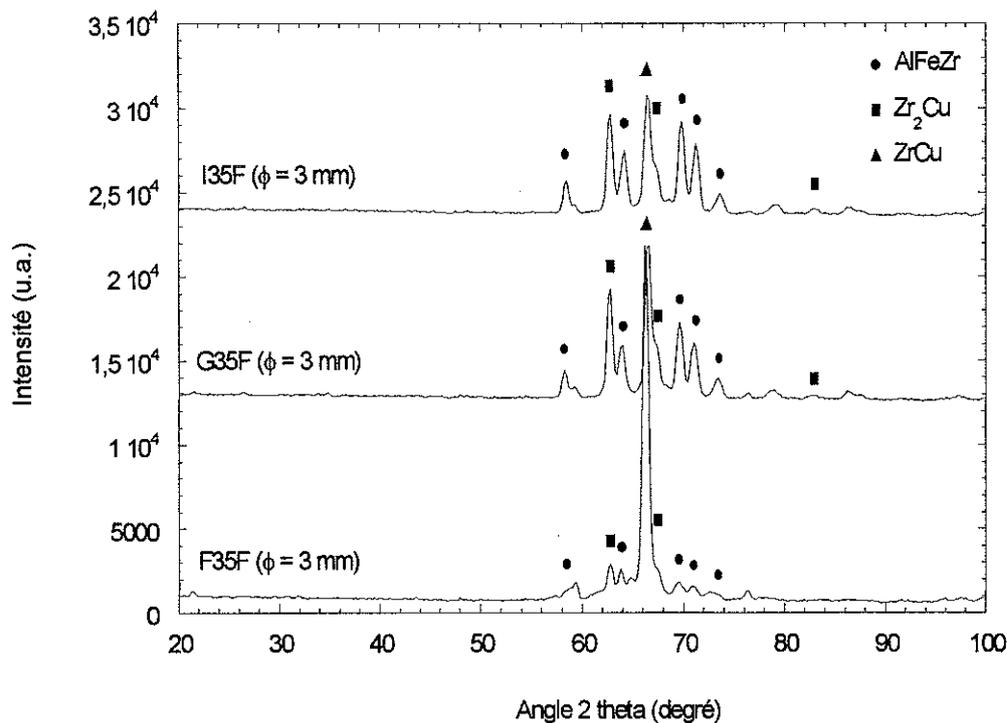


Figure III-13 : Diagrammes de diffraction neutronique des échantillons G35F, F35F et I35F ($\Phi = 3$ mm).

Comme nous le constatons très clairement, aucun de ces échantillons n'est vitreux. Tous les trois présentent des pics de diffraction intenses. Nous pouvons également voir que nous retrouvons les mêmes phases que celles observées par diffraction de rayons X sur les échantillons F35F et J35F en cylindres de 5,5 mm de diamètre (voir figure III-8) et celles que nous pouvons voir à la fin du cycle de montée en température, sur le diagramme de thermodiffraction neutronique des rubans G35F et J35F (voir figure III-6 et figure III-7). Nous retrouvons ainsi les phases AlFeZr, Zr₂Cu et ZrCu. Tout comme pour les cylindres de 5,5 mm de diamètre, les diagrammes des échantillons sont semblables hormis celui de l'échantillon F35F qui, bien qu'ayant les mêmes phases que les deux autres, voit celle de ZrCu nettement ressortir par rapport à AlFeZr et Zr₂Cu.

III-3 Conclusion

Cette étude a été basée sur des alliages s'inspirant d'une famille majoritairement composée de zirconium qui a été étudiée et caractérisée au laboratoire. Celle-ci a montré une grande capacité à former des verres métalliques massifs et des barreaux de plusieurs millimètres de diamètre ont ainsi pu être synthétisés à l'état vitreux. Mais ces alliages ne possèdent aucune propriété magnétique remarquable. Le point de départ de ce travail a donc consisté à remplacer les 12 atomes pourcent de nickel des compositions chimiques de cette famille par du fer. L'objectif d'une telle approche était ainsi d'obtenir des composés ayant conservés leur aptitude à former des verres métalliques d'épaisseur assez conséquente, tout en conservant d'excellentes propriétés mécaniques, à l'image de leur famille d'origine, mais en laissant apparaître des propriétés magnétiques nouvelles.

Avec l'étude menée sur les rubans qui nous a permis de sélectionner les compositions chimiques qui avaient les domaines de surfusion les plus grands et qui, par conséquent, semblaient avoir les compositions chimiques les plus prometteuses en vue de donner des matériaux vitreux massifs, nous sommes donc passé à la synthèse de cylindres de plusieurs millimètres de diamètre.

Nous avons ainsi commencé par des barreaux de 5,5 mm de diamètre puis, constatant que cette épaisseur était trop importante pour que le refroidissement soit suffisamment rapide, nous avons décidé de passer à des cylindres de 3 mm de diamètre. Bien que cette taille corresponde à la moitié de celle pour laquelle nous avons obtenu des matériaux parfaitement vitreux sans le remplacement du nickel, le résultat ne s'est pas révélé concluant.

La synthèse de verres métalliques massifs de diamètre de 3 mm, et à plus forte raison encore, de diamètre de 5,5 mm n'ayant pas donné satisfaction, l'étude de cette famille a donc été abandonnée sans que des mesures mécaniques ou magnétiques n'aient été menées. Il est effectivement apparu plus judicieux de s'intéresser directement à des alliages majoritairement composés de fer, garantissant ainsi de bonnes propriétés magnétiques, et cela bien qu'ils soient connus pour avoir des capacités de vitrification nettement inférieures à celles des alliages à base de zirconium, entre autres.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : ELABORATION D'ALLIAGES A BASE DE FER

SYSTEME (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B	95
IV-1 Etat des connaissances	96
IV-2 Alliages du groupe Inoue	98
IV-2-a Fusion en creuset froid avec coulée simple	98
IV-2-b Fusion sous arc	102
IV-2-c Conclusion	104
IV-3 Alliages du groupe Chiriac	105
IV-3-a Synthèse de cylindres de 3 mm de diamètre par coulée avec aspiration	106
IV-3-b Synthèse de cylindres de 3 mm de diamètre par coulée par injection	114
IV-3-c Synthèse de plaque de 2,5 mm d'épaisseur	122
IV-3-d Synthèse de plaque de 2 mm d'épaisseur	123
IV-3-e Synthèse de plaque de 2 mm d'épaisseur par injection	127
IV-3-f Synthèse de rubans	132
IV-3-g Conclusion	141

CHAPITRE IV : ELABORATION D'ALLIAGES A BASE DE FER SYSTEME (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B

Après avoir pris comme point de départ des compositions d'alliages qui étaient majoritairement à base de zirconium en s'inspirant de travaux effectués au laboratoire, nous nous sommes intéressés à l'étude d'alliages composés, cette fois-ci, principalement par du fer. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'idée de remplacer uniquement le nickel par du fer, dans des alliages qui sont connus pour posséder une très grande capacité à former des matériaux vitreux, ne s'est pas révélée concluante. C'est pourquoi nous avons décidé d'orienter nos recherches sur des alliages à base majoritairement de fer qui présentent l'avantage de donner des matériaux ayant de bonnes propriétés magnétiques douces mais qui, en échange, ont l'énorme inconvénient d'être très difficilement vitrifiable à l'état massif. Ainsi, au cours de cette étude, nous avons pris comme point de départ la famille d'alliages qui conduit actuellement aux résultats les plus prometteurs d'après la littérature, à savoir la famille (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B (voir par exemple [Ino97] et [Ino98]). Celle-ci combine de très intéressantes propriétés magnétiques avec une capacité de vitrification qui, même si elle n'est en rien comparable à ce qui peut être obtenu avec les familles d'alliages à base de zirconium ou d'aluminium par exemple, est néanmoins suffisamment importante pour donner des échantillons dont le diamètre maximal peut atteindre 3 millimètres ([Chi00]).

IV-1 Etat des connaissances

L'étude des verres métalliques massifs à base de fer a connu un tournant en 1995, année qui marqua le début d'une succession de découvertes de nouveaux alliages permettant d'obtenir de tels matériaux avec des vitesses de refroidissement inférieures à 10^3 K.s^{-1} . Plusieurs familles ont alors attiré l'attention des groupes de recherche travaillant sur le sujet en permettant la synthèse de matériaux cylindriques massifs d'un millimètre de diamètre, voir même de plusieurs millimètres d'épaisseur pour certains, comme cela a été dit dans l'introduction. Un de ces systèmes d'alliages nous a paru être particulièrement prometteur, il s'agit du système (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta)-B. Les travaux du groupe d'Akihisa Inoue, de "l'Institute for Materials Research" de l'Université de Tohoku au Japon, avaient montré que ces compositions chimiques conduisaient à la synthèse de cylindres de 2 mm de diamètre à l'état vitreux et qui, en plus de cela, possédaient des propriétés magnétiques douces très intéressantes (voir par exemple [Ino97] et [Ino98]). Plus tard, les travaux menés par H. Chiriac sur ce même système ont conduit à une amélioration des capacités de vitrification, portant le diamètre maximal des cylindres produits à 3 mm ([Chi00]). Les principales compositions d'alliages de ce système ainsi que leurs caractéristiques de stabilité thermique et leurs propriétés magnétiques douces ont été reportées dans le tableau IV-1. Il est à noter que bien qu'il soit fait référence à des alliages de 3 mm dans la publication [Chi00], tous les résultats présentés dans l'article concernent les alliages préparés sous forme de rubans.

Alliages	t_{max} (mm)	T_g (K)	ΔT_x (K)	J_s (T)	H_c (A.m ⁻¹)	T_c (K)	Références	Nom
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₁₀ B ₂₀	2	814	73	0,96	2	594	[Ino97/98] (1)	
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₈ Nb ₂ B ₂₀	2	828	85	0,75	1,1	531	[Ino97/98] (1)	All24
Fe ₆₁ Co ₇ Ni ₇ Zr ₈ Nb ₂ B ₁₅	2	808	50	0,85	3,2		[Ino97] (1)	All25
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₈ Ta ₂ B ₂₀	2	827	88	0,74	2,6		[Ino97] (1)	All26
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr _{7,5} Nb _{2,5} B ₂₀	1,6	773	80	1,01	9,5	554	[Chi00] (2)	
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Nb _{2,5} Ti _{1,5} B ₂₀	3	733	90	1,06	6,1	603	[Chi00] (2)	Fe1
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Nb _{2,5} Mo _{1,5} B ₂₀	3	743	90	1,07	7,4	560	[Chi00] (2)	Fe2
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Nb _{2,5} Ta _{1,5} B ₂₀	3	768	85	0,89	6,1	560	[Chi00] (2)	Fe3

Tableau IV-1 : Principales compositions d'alliages du système (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B ainsi que leurs caractéristiques de stabilité thermique et leurs propriétés magnétiques douces.

(1) : propriétés magnétiques pour des échantillons recuits à 800 K pendant 300 s.

(2) : propriétés magnétiques pour des échantillons en ruban de 35 μ m d'épaisseur.

Ces verres métalliques massifs ont été obtenus par coulée en lingotières de cuivre de forme cylindrique.

Nous nous sommes donc intéressés, dans un premier temps, à ces compositions chimiques qui proposent, à l'heure actuelle encore, les résultats les plus prometteurs du point de vue du diamètre maximal de l'échantillon tout en ayant des propriétés magnétiques douces particulièrement attractives.

IV-2 Alliages du groupe Inoue

IV-2-a Fusion en creuset froid avec coulée simple

Nous avons donc décidé de tester 3 des 4 premières compositions mises au point dans le laboratoire japonais, à savoir les formules $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_8Nb_2B_{20}$, $Fe_{61}Co_7Ni_7Zr_8Nb_2B_{15}$ et $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_8Ta_2B_{20}$ que nous avons appelé respectivement All24, All25 et All26.

La synthèse de ces matériaux a été réalisée en utilisant la technique de fusion par induction en creuset froid avec coulée en lingotière. Nous avons choisi, pour cela, la lingotière formant des plaques de 2 mm d'épaisseur. Les alliages All25 et All26 ont été les deux premiers à être formés. Ces deux fusions se sont révélées être particulièrement difficiles à réaliser car, bien que la boule de matière fondue se soit correctement formée, celle-ci est restée peu liquide, ce qui n'a pas facilité la coulée.

Après avoir obtenu ces échantillons, nous avons voulu vérifier leur état structural en les soumettant à une diffraction de rayons X. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV-1 qui représente les diagrammes de diffraction X des deux compositions, ces alliages sont cristallisés et ont des diagrammes très semblables mais néanmoins non identiques.

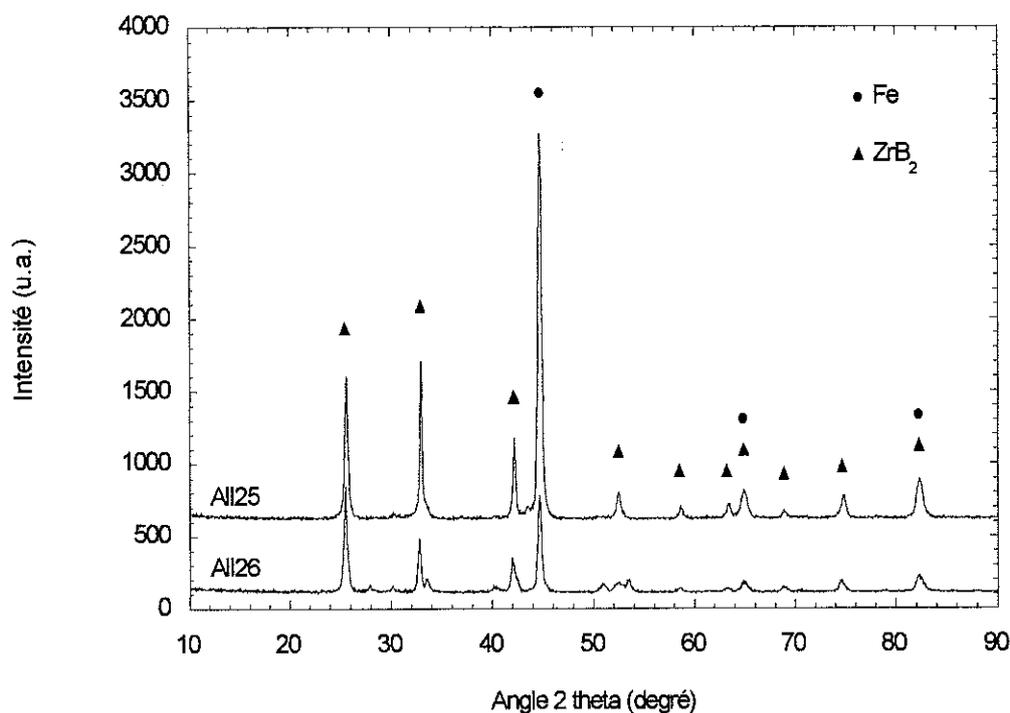


Figure IV-1 : Diagramme de diffraction de rayons X des échantillons Al125 et Al126.

Ainsi, nous constatons la présence de deux phases principales qui sont des phases de fer et de ZrB_2 . De plus, nous voyons clairement que la taille des pics du fer de l'échantillon Al125 est nettement plus grande que celle des pics de la phase de ZrB_2 , alors que dans le cas de Al126, cette phase de fer apparaît moins prédominante. Cela n'a rien de surprenant étant donné que la composition de cet alliage Al125 comporte 61 atome pourcent de fer contre un pourcentage en atome de bore égal à 15 alors que pour l'autre composition, ces pourcentages sont respectivement de 56 et de 20.

En plus de ces deux phases clairement identifiées, d'autres semblent être présentes sans qu'il soit possible d'être catégorique étant donné que leurs pics de diffraction se trouvent à des angles 2θ caractérisant déjà le fer et le ZrB_2 . Il s'agit des phases de cobalt et de nickel qui ont toutes les deux des pics de diffraction identiques (mêmes structures cubiques faces centrées) et de phases composées à la fois de fer et de nickel ou de cobalt.

En constatant cela, nous avons alors décidé d'utiliser un protocole de formation des alliages légèrement différent. En effet, jusque là, ces synthèses se réalisaient en fusionnant tous les éléments de l'alliage en même temps. Or, étant donné que les deux principales phases formées lors de la trempe sont Fe et ZrB_2 , nous avons décidé de préformer un alliage Fe-B avec les masses de fer et de bore utilisées dans la composition de l'alliage complet. Le but de cette préformation est de lier fortement les atomes de fer et de bore afin qu'au moment de la fusion finale, lorsque nous rajoutons les autres éléments pour former le composé voulu, ces deux types d'atomes aient tendance à rester suffisamment liés pour éviter qu'ils ne donnent naissance aux phases de fer et de ZrB_2 lors de la trempe.

C'est donc en procédant de cette manière que nous avons réalisé la synthèse du troisième composé : All24. Nous l'avons ensuite caractérisé par diffraction de rayons X, dont nous avons reporté le diagramme sur la figure IV-2.

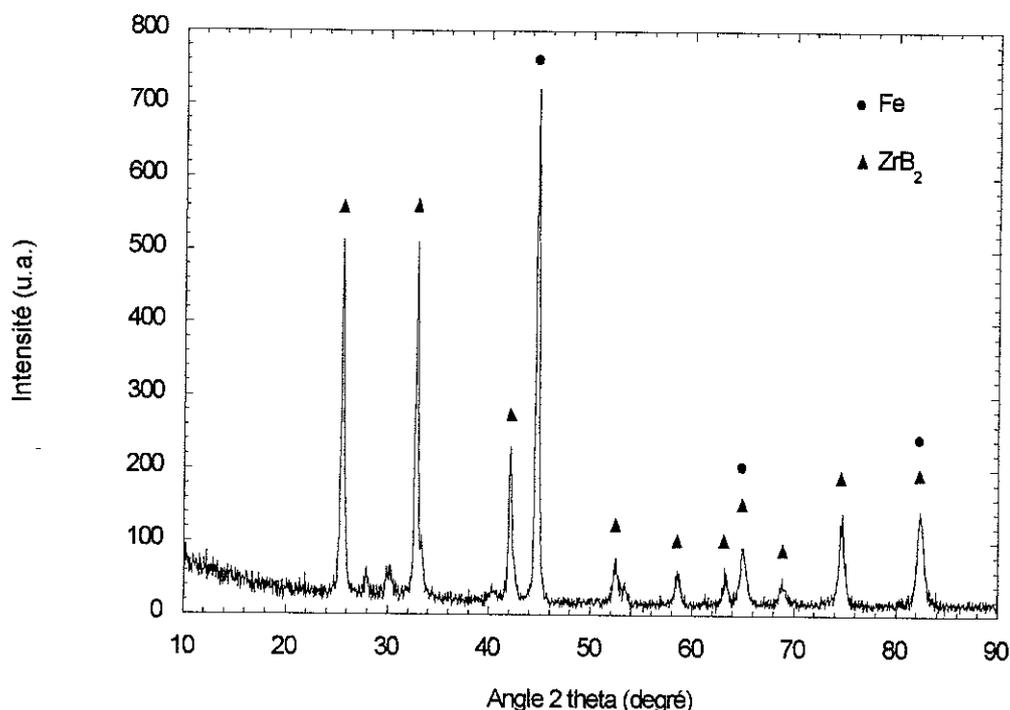


Figure IV-2 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon All24.

Comme nous pouvons le constater, le changement de mode opératoire lors de la synthèse de cet alliage n'a eu aucune influence sur l'état final obtenu puisque tout ce qui a été dit précédemment au sujet de All26 peut être repris pour cet alliage All24.

En reprenant la comparaison des diagrammes entre eux et après avoir passé en revue l'ensemble des phases contenant les divers éléments des alliages, il apparaît alors que plusieurs pics restent non identifiés. C'est ainsi le cas notamment de petits pics situés aux angles $2\theta \cong 28^\circ$, $2\theta \cong 30^\circ$ et $2\theta \cong 40^\circ$ que nous pouvons distinguer pour les alliages All24 et All26 mais pas sur le diagramme de All25. Nous pouvons alors nous demander si ces pics ne sont pas liés à un surplus de bore dans les formules chimiques de All24 et All26 mais aucune phase contenant du bore ne correspond à ces angles de diffraction. De même, nous constatons la présence d'un petit pic au niveau de $2\theta \cong 51^\circ$, et cela uniquement pour l'alliage All26, sans qu'il ne soit possible de l'attribuer à une phase contenant du tantale.

Nous pouvons donc remarquer que le remplacement du niobium par du tantale dans la composition chimique de l'échantillon All26, ne semble pas modifier la formation des différentes phases cristallines.

Il apparaît donc clairement qu'aucune des plaques que nous avons formées n'est vitreuse et cela quelle que soit la composition testée. Toutefois, la technique expérimentale utilisée pour la synthèse de ces trois échantillons n'est pas la même que celle employée par le groupe d'Inoue pour former les alliages auxquels se rapportent leurs deux publications. En effet, ces matériaux vitreux ont été obtenus sous forme de cylindres par la technique de fusion sous arc. Il semble donc utile, afin de pouvoir comparer plus rigoureusement les résultats et avant de tirer toute conclusion, d'utiliser une technique de synthèse similaire.

IV-2-b Fusion sous arc

Nous avons donc essayé de nous rapprocher de leurs conditions expérimentales en utilisant cette fois-ci, non plus le creuset froid inductif, mais un dispositif de fusion sous arc pour fondre le matériau avant de le tremper. Néanmoins, l'élaboration de l'alliage à partir des différents éléments le composant, se fait toujours avec ce même dispositif à induction et l'alliage ainsi fondu est coulé sous forme de barreau dans une lingotière en cuivre, avant qu'une rondelle ne soit découpée puis utilisée pour la fusion sous arc qui a été effectuée au laboratoire du CRTBT. La rondelle d'alliage est ainsi fondue grâce à l'énergie calorifique dégagée par des arcs de courants apparaissant entre le matériau métallique, déposé sur une coupelle d'inox refroidie à l'eau, et trois électrodes placées juste au-dessus de celui-ci et qui produisent le court-circuit. La goutte de liquide est ensuite écrasée entre la coupelle et un piston également en inox situé au-dessus et passant entre les électrodes. Ce dispositif est placé à l'intérieur d'une enceinte sous atmosphère contrôlée.

Une seule des compositions testées en plaque de 2 mm a été synthétisée à l'aide de cette technique. Il s'agit de l'alliage Al124. Nous avons donc commencé par former un barreau de 7 mm de diamètre dont nous avons prélevé une rondelle d'un peu moins d'un gramme. Cette fusion s'est d'ailleurs révélée aussi difficile que pour les trois premiers échantillons à cause de la très faible liquidité de la boule d'alliage formée. Le dispositif de fusion sous arc nous a, ensuite, permis d'obtenir une galette de ce matériau d'approximativement 1,7 mm d'épaisseur pour un diamètre d'une dizaine de millimètres. Une fois la synthèse de cet échantillon Al124_b réalisée, nous l'avons soumis à une analyse par diffraction de rayons X, dont le diagramme résultant est représenté sur la figure IV-3.

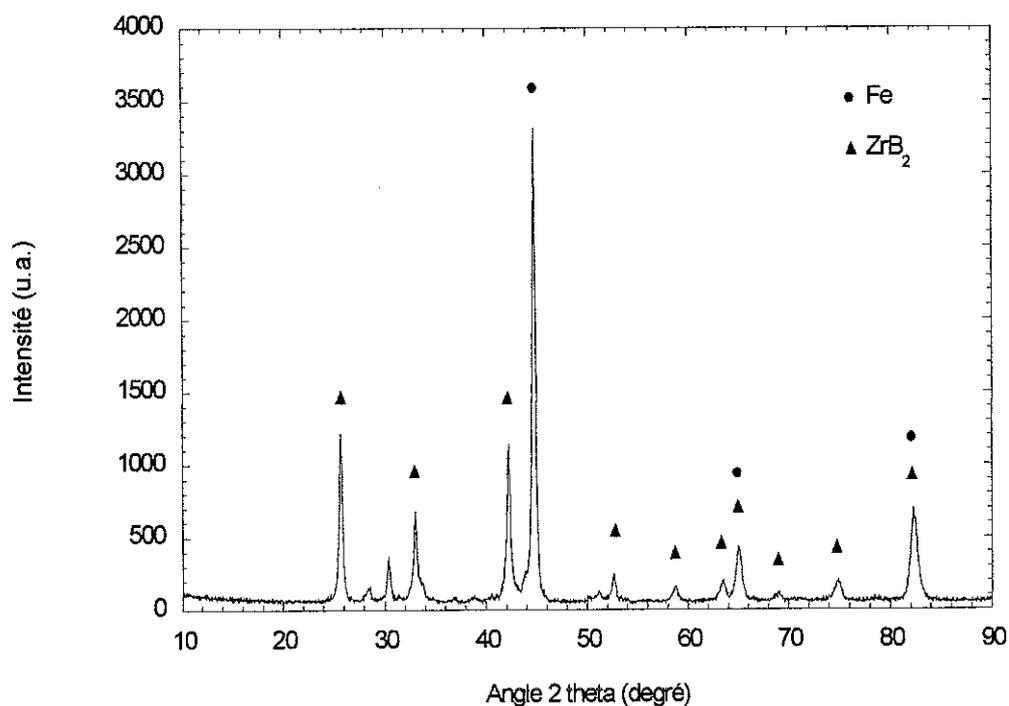


Figure IV-3 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon All24_b obtenu par fusion sous arc.

Comme nous pouvons le constater, cet échantillon est tout autant cristallisé que les précédents, aucune amélioration ne peut être aperçue. Son diagramme de diffraction est quasiment identique à celui qui avait été obtenu pour ce même composé All24 mais produit par fusion en creuset froid avec coulée simple. Il est même possible de distinguer quelques ébauches de pics supplémentaires. Nous retrouvons donc les deux principales phases de fer et de ZrB_2 , ainsi que les éventuelles phases de cobalt, de nickel et celles contenant en même temps du fer et du nickel ou du cobalt.

IV-2-c Conclusion

Nous nous devons alors de constater, à la vue de ces résultats, que nos tentatives de synthèses de verres métalliques massifs, avec les formules chimiques utilisées par Inoue pour former des barreaux de 2 mm de diamètre, ne se sont pas révélées concluantes tant au niveau de la production de plaques de 2 mm d'épaisseur par la technique de fusion en creuset froid avec coulée simple, qu'au niveau de la production d'une galette d'épaisseur inférieure à 2 mm en utilisant la fusion sous arc, comme l'avait fait Inoue.

Pour les échantillons synthétisés par fusion inductive avec trempe en lingotière, une explication peut être avancée pour justifier une telle différence entre les résultats obtenus, en plus du fait qu'Inoue et ses collaborateurs aient utilisé la technique de fusion sous arc. En effet, contrairement aux japonais, nous nous sommes servis d'une lingotière donnant des échantillons en forme de plaques de 2 mm d'épaisseur et non en forme de cylindres de 2 mm de diamètre. Or, la surface de contact entre le matériau et la lingotière est supérieure, à volume de matière égal, dans le cas des cylindres, pour les lingotières utilisées. Par conséquent, le refroidissement est plus efficace avec ces lingotières donnant des cylindres. Ainsi, étant donné que le diamètre maximal vitrifiable est de 2 mm avec cette forme cylindrique, il n'est pas surprenant de se retrouver en dehors du domaine de formation de l'état vitreux en coulant des plaques de 2 mm d'épaisseur.

Pour ce qui est de l'alliage obtenu par fusion sous arc et écrasement par un piston, la justification de la non reproductibilité des résultats donnés par Inoue est beaucoup moins évidente. La principale différence entre les deux techniques de synthèse est que les trempes du groupe d'Inoue ne sont pas réalisées par écrasement mais par coulée dans une lingotière de cuivre. Or, nous savons qu'un écrasement par piston est nettement plus efficace qu'une coulée en terme de vitesse de trempe. Cela est dû au fait qu'un contact parfait est maintenu entre le piston et le matériau tout au long du refroidissement alors qu'à l'intérieur d'une lingotière, à cause de la légère contraction au moment de la solidification, le contact entre l'alliage et la paroi en cuivre n'est pas tout à fait aussi bon. Pourtant, c'est bien sous forme de cylindres de 2 mm de diamètre, coulés dans une lingotière de cuivre, qu'Inoue a obtenu des verres

métalliques. Il est alors possible de s'interroger sur la technique même de fusion de l'alliage puisque le mode de trempe ne semble pas pouvoir apporter de réponse.

IV-3 Alliages du groupe Chiriac

Ce constat nous a donc conduit à nous intéresser aux travaux effectués par H. Chiriac et son équipe ([Chi00]). En effet, d'après les données publiées, ceux-ci ont réussi à trouver des compositions ayant des capacités de vitrification encore supérieures aux alliages précédents, permettant ainsi de synthétiser des barreaux vitreux de 3 mm de diamètre. Notre attention s'est ainsi portée sur les formules chimiques $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_6Nb_{2,5}Ti_{1,5}B_{20}$, $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_6Nb_{2,5}Mo_{1,5}B_{20}$ et $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_6Nb_{2,5}Ta_{1,5}B_{20}$ que nous avons respectivement appelées Fe1, Fe2 et Fe3, et que nous avons reportées dans le tableau IV-2.

	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Ti	Mo	Ta	B
Fe1	56	7	7	6	2,5	1,5			20
Fe2	56	7	7	6	2,5		1,5		20
Fe3	56	7	7	6	2,5			1,5	20

Tableau IV-2 : Compositions étudiées. Alliages du groupe Chiriac.

IV-3-a Synthèse de cylindres de 3 mm de diamètre par coulée avec aspiration

Nous avons donc commencé l'étude de ce groupe d'alliages par la synthèse d'échantillons cylindriques ayant un diamètre correspondant au diamètre maximal obtenu à l'état vitreux par l'équipe de Chiriac, c'est à dire 3 mm. Nous avons ainsi porté notre attention sur la composition Fe1 qui possède un domaine de surfusion de 90°, ce qui est le maximum obtenu pour cette famille d'alliages.

Pour fondre ces matériaux, nous nous sommes servis de la technique de fusion par induction en creuset froid, contrairement à Chiriac qui utilise la fusion sous arc, tout comme le fait le groupe d'Inoue. La formation de ces échantillons s'est déroulée en deux étapes avec préalliage du fer et du bore, à l'image de ce qui a été fait pour l'alliage Al124 coulé en plaque de 2 mm. La trempe a ensuite été faite dans une lingotière en cuivre, conformément à ce que font les deux groupes précités, mais en coulant l'alliage avec aspiration par le bas de la lingotière.

(1) Echantillon Fe1 a

Nous avons donc synthétisé un premier échantillon de composition Fe1, que nous avons appelé Fe1_a. L'analyse par diffraction de rayons X, avec l'appareil d'usage commun dont nous disposons, s'avérant impossible à cause de la trop grande importance du bruit sur le spectre résultant, la caractérisation structurale a dû être réalisée à l'aide d'une autre technique. En effet, les mesures par diffraction X se font sur les coupes transversales des échantillons, or, pour ces barreaux de 3 mm de diamètre, la surface de ces tranches est beaucoup trop faible pour que le signal réfléchi soit exploitable. Nous avons donc dû avoir recours à la diffraction neutronique pour résoudre ce problème, et pour cela, nous avons eu accès au dispositif de diffraction neutronique de la ligne D1B de l'Institut Laue Langevin qui nous a permis d'obtenir des diagrammes de diffraction s'étendant d'un angle $2\theta \cong 20^\circ$ jusqu'à un angle $2\theta \cong 100^\circ$ pour une longueur d'onde de 2,52 Å. La diffraction neutronique étant une technique d'analyse volumique, la faible surface des tranches des échantillons ne pose alors plus problème.

- **Caractérisation structurale**

Nous avons donc analysé l'état structural de cet échantillon en utilisant la diffraction neutronique. Le diagramme ainsi obtenu est représenté sur la figure IV-4.

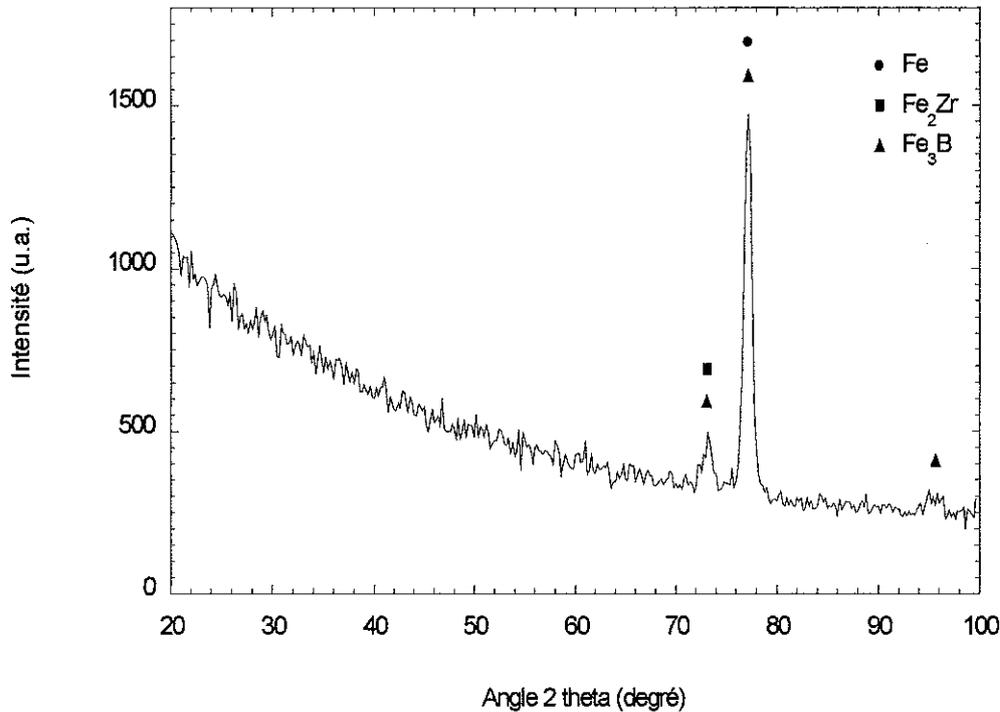


Figure IV-4 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe1_a.

Nous constatons alors clairement que cet alliage n'est pas vitreux. Un grand pic de diffraction peut notamment être observé au niveau de l'angle $2\theta \cong 77^\circ$. Celui-ci est caractéristique d'une phase de fer. Les atomes de nickel ainsi que ceux de cobalt sont probablement mélangés au fer puisque les autres phases formées n'en contiennent pas. En effet nous n'observons ni phase de cobalt ni phase de nickel. Nous constatons, en effet, que les phases Fe_2Zr , Fe_3B qui est métastable, voire même Fe_2B se sont formées alors que la phase ZrB_2 n'apparaît pas sur ce diagramme. Le bore est un élément très absorbant pour les neutrons et il est donc tout à fait possible que de tels petits précipités riches en bore n'apparaissent pas en diffraction neutronique.

- **Analyse par microscopie électronique à balayage**

Après avoir analysé l'état structural de cet alliage, nous avons voulu observer la microstructure ainsi créée. Nous avons donc utilisé le microscope électronique à balayage du Laboratoire de Cristallographie qui nous a permis d'obtenir les images recherchées. Ces images ont été réalisées sur une coupe transversale du barreau.

Nous avons alors pu constater que la structure de l'alliage était caractérisée par la présence d'une multitude de cristallites de deux sortes, piégées à l'intérieur d'une grande matrice. Ceci est clairement visible sur la figure IV-5 qui représente une image de la partie centrale de l'échantillon avec un grossissement de 200 fois.

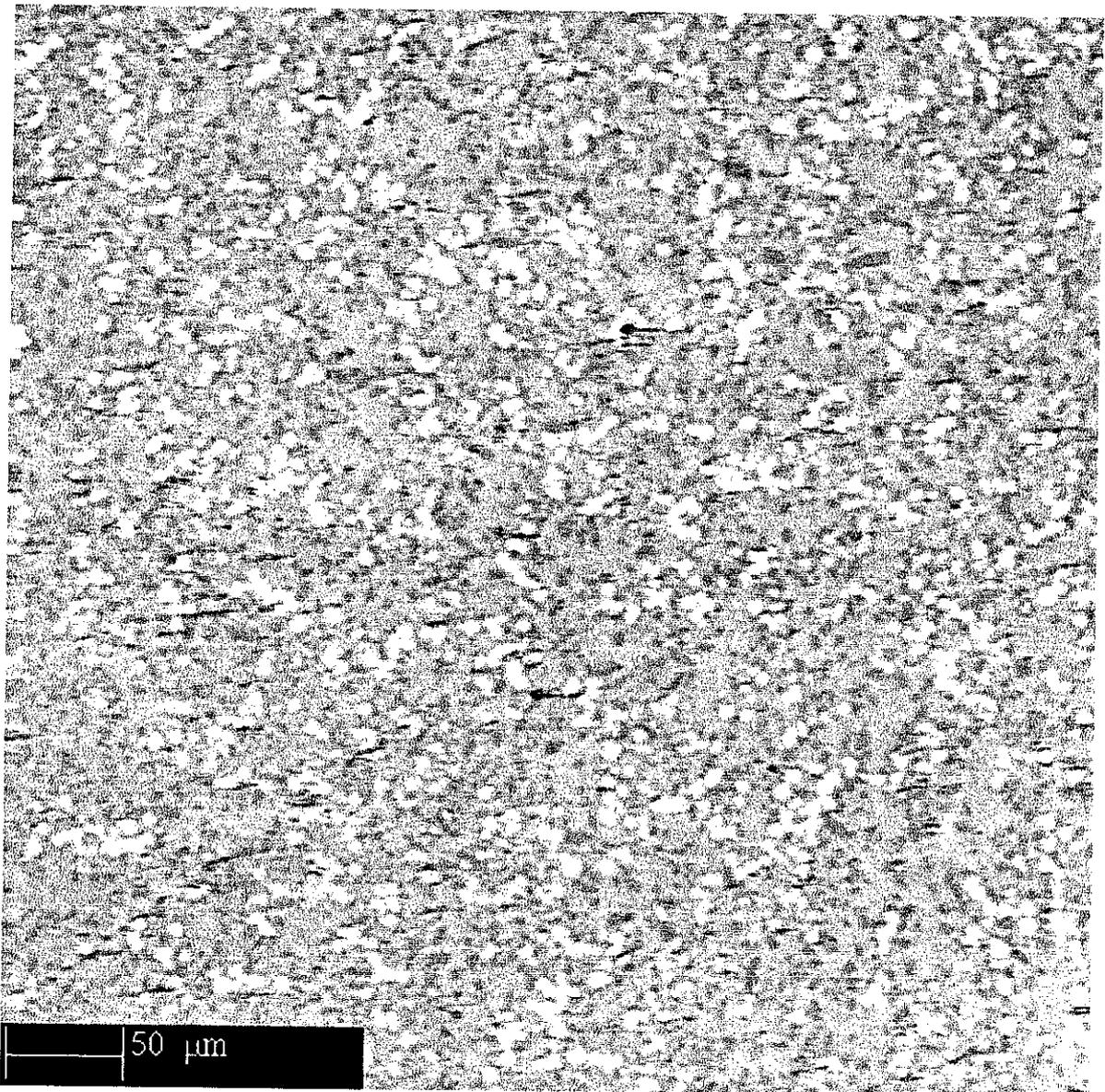


Figure IV-5 : Image MEB du centre de l'échantillon Fe1_a. Grossissement x 200.

Nous voyons nettement des cristallites de couleur blanche et d'autres plutôt grises foncées à l'intérieur d'une grande phase grise claire. Ces particules sont de taille micrométrique (2 à 5 μm de diamètre). Sachant que les différents niveaux de gris sont caractéristiques des masses relatives des différentes phases et que plus une phase contient des atomes lourds, plus elle apparaît claire, un rapprochement peut alors être fait avec les phases identifiées sur le diagramme de diffraction neutronique. En effet, la phase majoritaire décelée est une phase principalement constituée de fer, donc une phase ayant une masse supérieure à celle de Fe_3B (Fe_2B) mais inférieure à celle de Fe_2Zr . Il semble ainsi possible que nous observions les cristallites de borures en gris foncé et de Fe_2Zr en blanc, éparpillées dans la matrice de fer (en gris clair sur l'image).

Il est important de noter à ce niveau que l'influence du bore est très limitée lors d'analyses par électrons rétrodiffusés. Cela explique que la phase Fe_3B ait une couleur très proche de celle de la phase de fer. De même, nous avons détecté la phase de ZrB_2 par diffraction X alors que cela n'a pas été possible par diffraction neutronique, comme expliqué au-dessus. Il est cependant possible que cette phase soit bien présente dans l'ensemble de l'échantillon. Elle ferait donc partie, pour la raison donnée au-dessus, des cristallites blanches, étant donné qu'elle s'apparente plus à du zirconium pur, du point de vue de la rétrodiffusion, qu'à une moyenne entre un atome de zirconium et deux de bore.

Malheureusement, la petite taille de ces cristallites et leur enchevêtrement ne nous a pas permis de réaliser de microanalyse X afin de vérifier la composition de toutes ces phases et donc de pouvoir conclure avec certitude sur ce que nous observons.

Afin d'avoir des images de meilleure qualité, Martine Gardel, du service Recherche et Développement de Schneider Electric à Grenoble, a analysé cet échantillon à l'aide du MEB de ce laboratoire. Les images obtenues sont beaucoup plus nettes, et nous pouvons ainsi clairement distinguer sur la figure IV-6, trois nuances de gris, comme précédemment. Mais là encore, l'enchevêtrement de toutes ces phases ne nous a pas permis de réaliser de microanalyse X. Cette figure représente une image de la partie centrale de l'échantillon avec un grossissement de 500 fois. Les rayures présentes sur l'image ont été faites lors du polissage de la surface de l'échantillon.

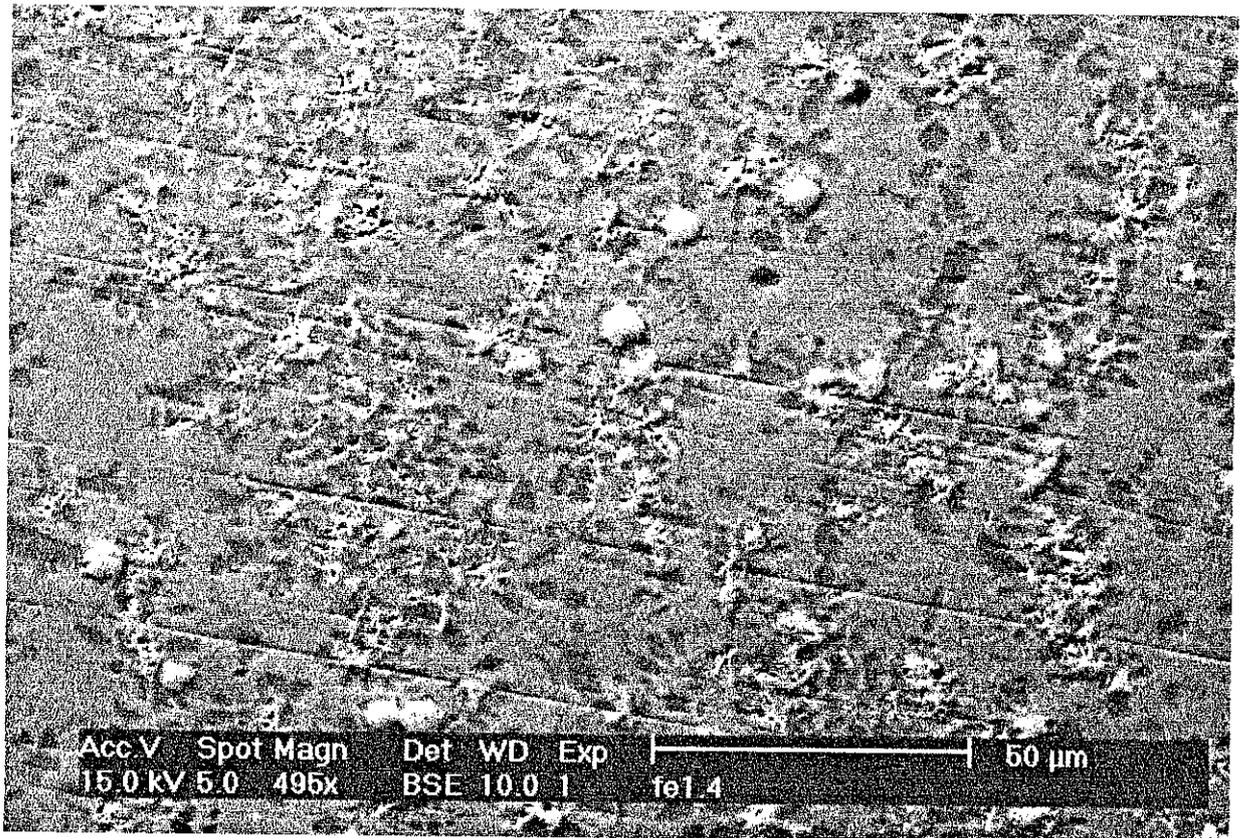


Figure IV-6 : Image MEB du centre de l'échantillon Fe1_a. Grossissement x 500.

La qualité supérieure des images a permis de prolonger l'étude en comparant avec une image prise au bord de l'échantillon. Et comme nous pouvons le voir sur la figure IV-7, qui représente donc une image du bord de l'échantillon avec un grossissement de 500 fois, l'aspect structural du matériau est quelque peu modifié.

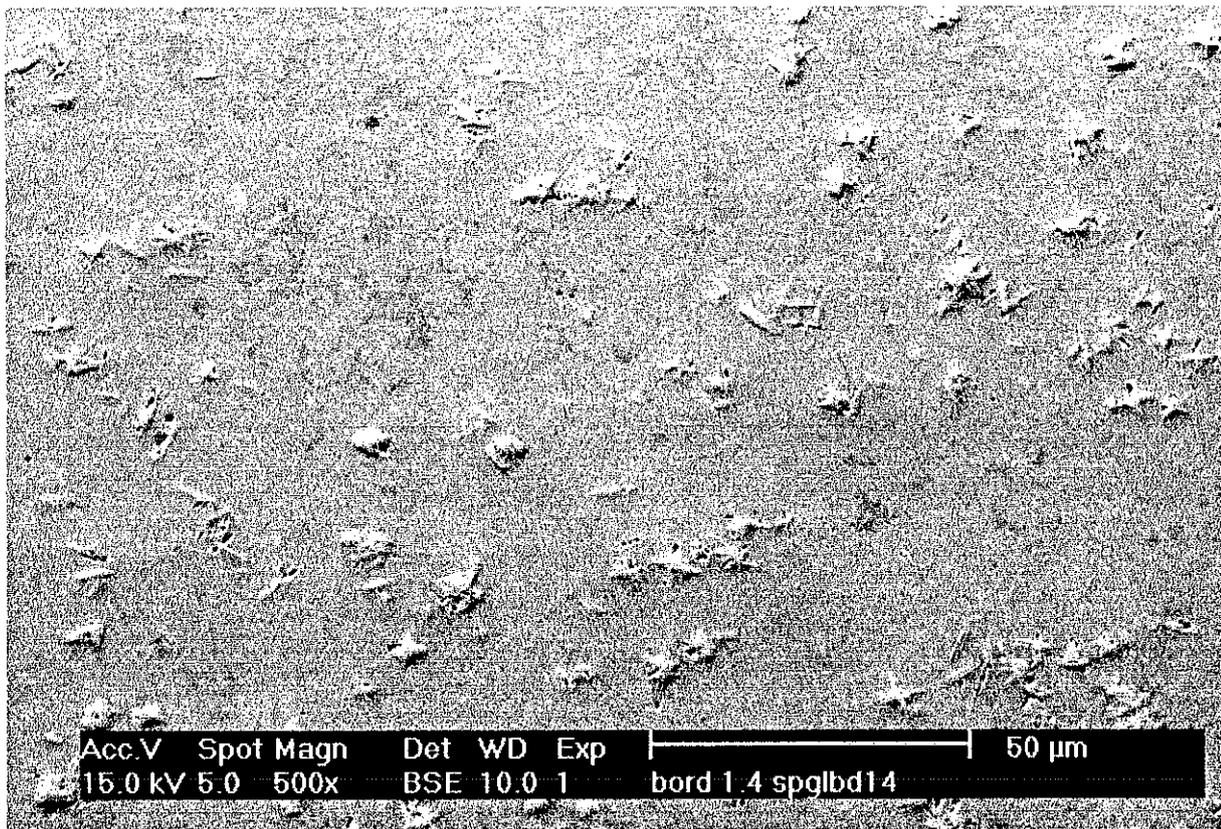


Figure IV-7 : Image MEB du bord de l'échantillon Fe1_a. Grossissement x 500.

Nous constatons clairement que la microstructure n'est plus la même à cet endroit de l'échantillon. Nous remarquons toujours la présence d'une matrice grise claire encore plus étendue mais la phase grise foncée qui apparaît au centre de l'échantillon a quasiment disparue. Nous pouvons également voir qu'il subsiste une phase blanche mais qui est d'un aspect différent de la phase blanche précédente. Il aurait alors été intéressant d'analyser la composition de cette phase mais malheureusement, là encore, l'étude par microanalyse X d'une surface aussi petite n'a aucune valeur étant donné l'incertitude sur une telle mesure.

Par ailleurs, il serait hasardeux de tirer davantage de conclusions de cette analyse en se basant sur les similitudes au niveau des couleurs, d'une image à l'autre. En effet, il est important de rappeler que ces images sont des images de contrastes et qu'elles ne permettent, par conséquent, que de distinguer différentes phases sur une même image à partir du moment où ces phases ont des masses atomiques suffisamment différentes. Le réglage du contraste est différent pour chaque image. Il n'est donc en aucun cas possible d'affirmer que deux phases blanches et deux phases grises retrouvées sur deux images différentes sont de même nature.

Sans analyse des différentes phases, il est alors particulièrement difficile d'émettre une quelconque hypothèse quant à la cause du phénomène observé. Nous pouvons simplement nous demander si le refroidissement plus rapide au bord de l'échantillon, en contact avec la paroi en cuivre de la lingotière, n'a pas un rôle prédominant dans cette explication.

(2) Echantillon Fe1 b

Fe1_a n'étant pas vitreux, un deuxième échantillon de composition Fe1 a été formé avec, pour seule différence, le gaz utilisé au moment du refroidissement du matériau. Fe1_a a été réalisé en suivant le protocole classique de synthèse, c'est à dire avec surpression de 100 à 200 mbar d'argon dans l'enceinte tout au long du processus de fusion et de trempe. Celui-ci, bien qu'il ait été fondu, là encore avec une surpression d'argon de 100 à 200 mbar, n'a pas été refroidi de la même manière : au moment de la trempe, nous avons ouvert l'arrivée d'hélium et cela tout en recommençant à pomper, mais avec un débit suffisamment réduit pour que la pression à l'intérieur de l'enceinte reste à peu près constante et qu'il y ait simplement établissement d'un flux d'hélium lors de cette trempe.

Afin de savoir si cette technique de refroidissement pouvait avoir un effet sur la vitrification de la composition étudiée, nous avons analysé sa structure par diffraction neutronique, comme nous pouvons le voir sur la figure IV-8. Cette figure représente le diagramme de diffraction de Fe1_b, obtenu sur la ligne D1B.

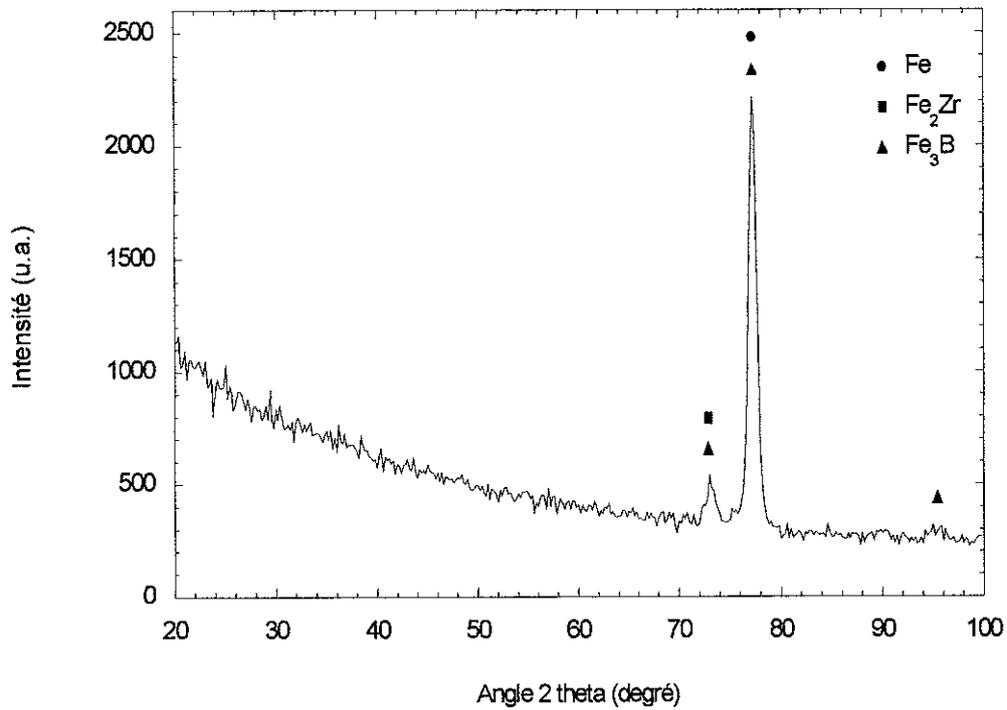


Figure IV-8 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe1_b.

Comme nous pouvons le constater, ce diagramme est en tout point identique à celui de Fe1_a. Le refroidissement sous flux d'hélium n'a pas eu d'influence notable sur la capacité de cette composition à former un verre métallique sous forme de cylindre de 3 mm de diamètre.

IV-3-b Synthèse de cylindres de 3 mm de diamètre par coulée par injection

La coulée avec aspiration n'ayant pas permis d'obtenir des cylindres vitreux de 3 mm de diamètre, nous avons alors décidé de produire des échantillons en utilisant le procédé de coulée par injection. Nous avons porté notre attention sur les compositions Fe1 et Fe2 qui possèdent toutes les deux un domaine de surfusion de 90° d'après la littérature.

La synthèse des alliages a été réalisée par fusion par induction en creuset froid, avec préalliage du fer et du bore. La masselotte de matière ainsi formée a été placée dans le creuset froid de la trempe sur roue où la roue a été remplacée par un porte lingotière refroidi par circulation d'eau. Celui-ci contient une lingotière en cuivre formant des cylindres de 3 mm de diamètre, dans laquelle l'alliage, à nouveau fondu par induction magnétique, a été injecté.

(1) Echantillon Fe1_c

- **Caractérisation structurale**

Nous avons donc formé de cette manière un premier échantillon de composition Fe1, appelé Fe1_c, dont nous avons caractérisé la structure, afin de savoir si la coulée par injection pouvait avoir une influence sur la formation d'un état vitreux. Cette caractérisation a été faite par diffraction neutronique, dont nous pouvons voir le diagramme sur la figure IV-9.

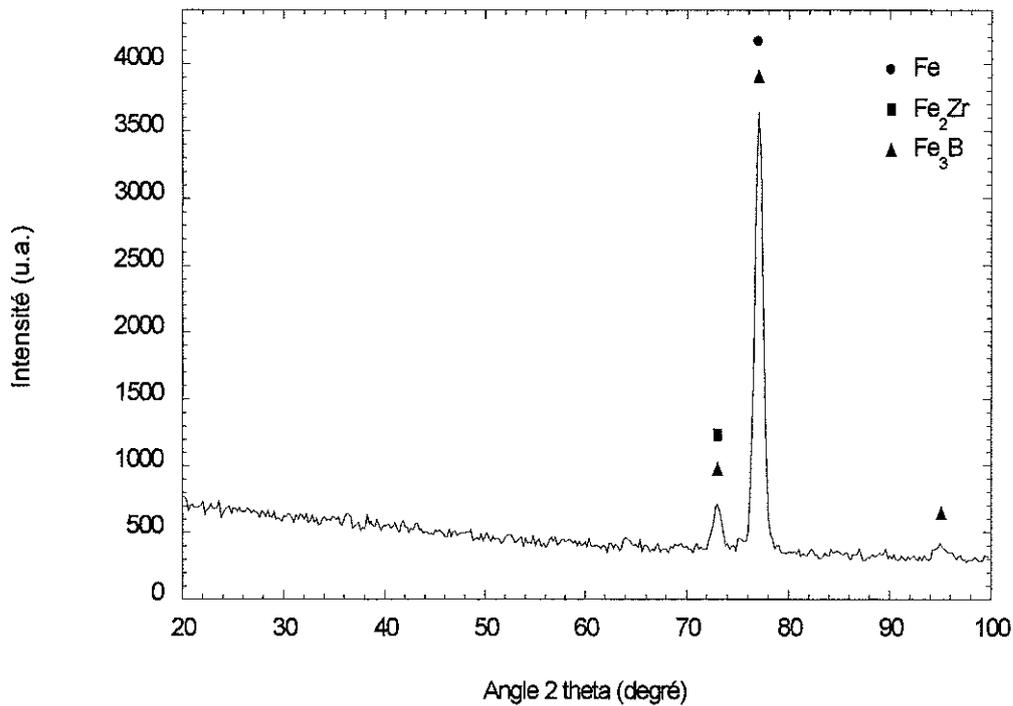


Figure IV-9 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe1_c.

Nous constatons alors que cet échantillon est cristallisé et qu'aucune différence n'est perceptible sur ce diagramme par rapport aux précédents.

- **Caractérisation magnétique – Cycle d'hystérésis**

Bien que cet échantillon ne soit pas vitreux, nous avons tout de même voulu connaître ses caractéristiques magnétiques en lui faisant subir un cycle d'hystérésis. Ne disposant pas de l'appareil nécessaire au laboratoire, cette mesure a été réalisée au Laboratoire de Magnétisme et d'Optique (CNRS - Versailles) par Luc Thomas. Les échantillons analysés font à peu près 14 mm de longueur pour 3 mm de diamètre. Ces deux paramètres sont assez critiques pour avoir une valeur correcte de l'induction magnétique à saturation, mais le diamètre ne peut pas être modifié, quant à la longueur, nous avons dû la prendre suffisamment faible afin de

comparer entre eux des échantillons qui n'ont pas forcément été produits en barreaux très longs. Or, il est préférable d'avoir toujours la même longueur, pour tenir compte du champ démagnétisant, afin de comparer valablement les mesures. Il est donc évident que l'étude effectuée sur différents échantillons, ayant une taille aussi réduite, est surtout cohérente en terme de comparaison relative et un peu moins en terme de valeur quantitative absolue.

Une mesure d'hystérésis a donc été faite sur cet échantillon avec un cycle à champ fort, comme nous pouvons le voir sur la figure IV-10. Cette courbe n'a pas été corrigée du champ démagnétisant, mais cela n'a aucune influence sur les valeurs de J_s et de H_c .

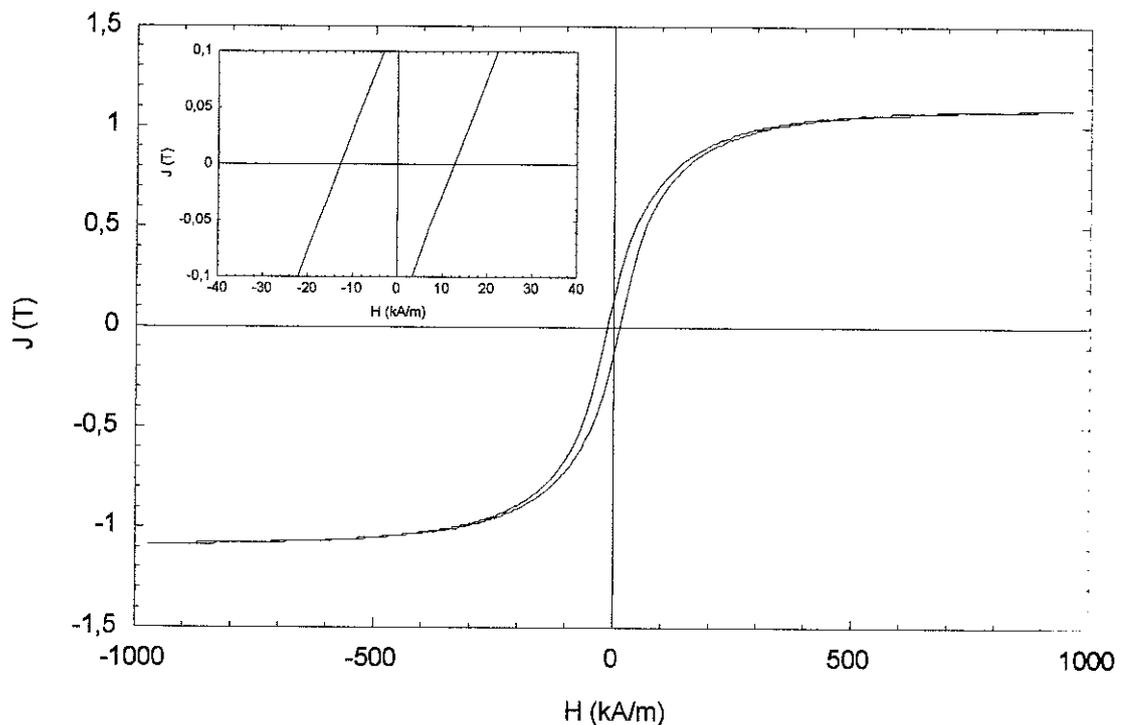


Figure IV-10 : Cycle d'hystérésis en champ fort de l'échantillon Fe1_c.

Nous constatons que la polarisation à saturation J_s est légèrement inférieure à 1,09 T pour un champ magnétique appliqué de près de 1000 kA.m⁻¹. De plus, en agrandissant la

partie centrale du graphe, nous pouvons mesurer la valeur du champ magnétique coercitif H_c qui est de $12,7 \text{ kA.m}^{-1}$. Si la valeur de la polarisation à saturation est satisfaisante, le champ magnétique coercitif est, quant à lui, trop important. Cela dit, il faut garder à l'esprit que notre échantillon n'est pas vitreux mais nanocristallisé et que, généralement, H_c diminue nettement lorsque le matériau passe de l'état cristallin à l'état vitreux.

Le groupe de Chiriak a, lui aussi, effectué des mesures magnétiques sur ses échantillons comme cela a été écrit dans le tableau IV-1, mais compte tenu de l'incertitude liée à notre mesure, compte tenu du champ magnétique appliqué nettement supérieur dans notre cas et étant donné que les mesures de Chiriak ont été réalisées sur des rubans et non sur les échantillons massifs qu'il a obtenus, il n'apparaît pas opportun de comparer ces chiffres.

Ces données nous permettront plutôt d'effectuer des comparaisons avec d'autres matériaux que nous allons être amenés à synthétiser tout au long de cette étude.

(2) Echantillon Fe2 a

- **Caractérisation structurale**

Nous avons alors synthétisé l'échantillon Fe2_a, de composition Fe₂, avec la même technique que Fe1_c. La caractérisation de cet alliage a de nouveau été réalisée par diffraction neutronique, et le diagramme résultant est visible sur la figure IV-11.

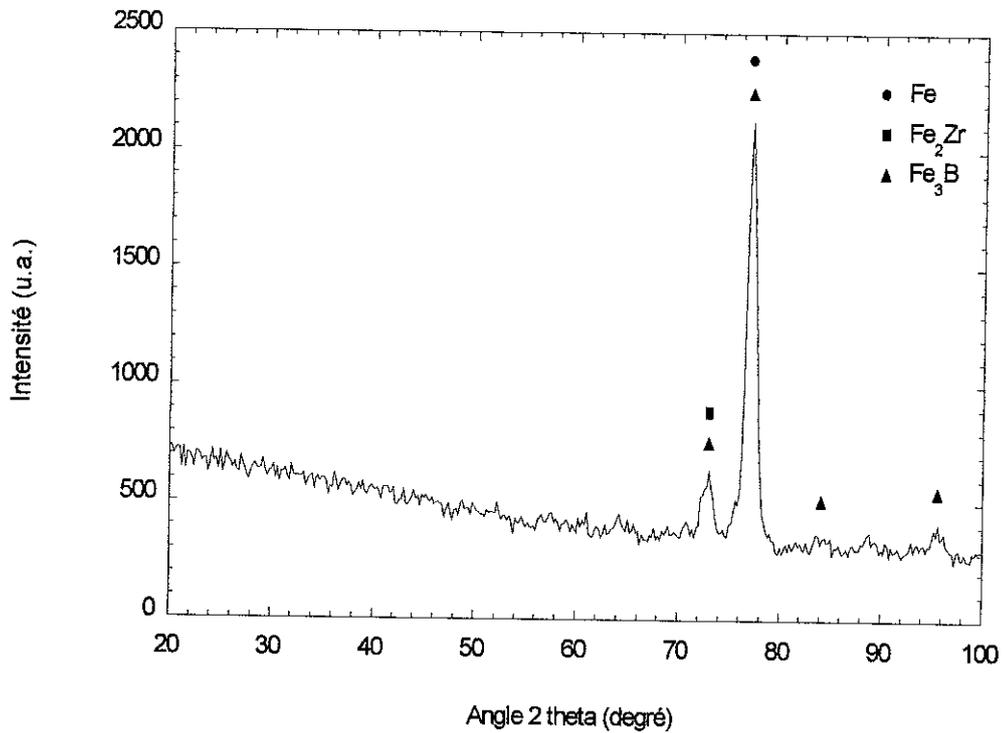


Figure IV-11 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe2_a.

L'échantillon apparaît à nouveau cristallisé avec un diagramme identique aux précédents.

- **Analyse par microscopie électronique à balayage**

Nous avons ensuite voulu observer la structure cristalline de ce composé par microscopie électronique à balayage. M. Grardel a alors analysé l'échantillon et obtenu les images recherchées. Celles-ci ont été réalisées sur une coupe transversale du barreau.

Comme nous pouvons le voir sur la figure IV-12 qui représente deux images du centre et du bord de l'échantillon avec un grossissement de 500 fois, la différence de microstructure aperçue pour le composé Fe1_a est beaucoup moins visible pour celui-ci. La microstructure se rapproche nettement de celle que nous pouvons observer au centre de ce précédent échantillon, tout en étant plus fine. Nous remarquons, tout de même, la présence,

essentiellement au bord de l'échantillon de globules blancs de très petite taille (à peu près 1 μm). Nous retrouvons aussi un enchevêtrement de phases duquel ressortent plusieurs tons de gris, comme nous pouvons le voir plus clairement sur une image en grossissement 1000 du bord de l'échantillon (voir figure IV-13).

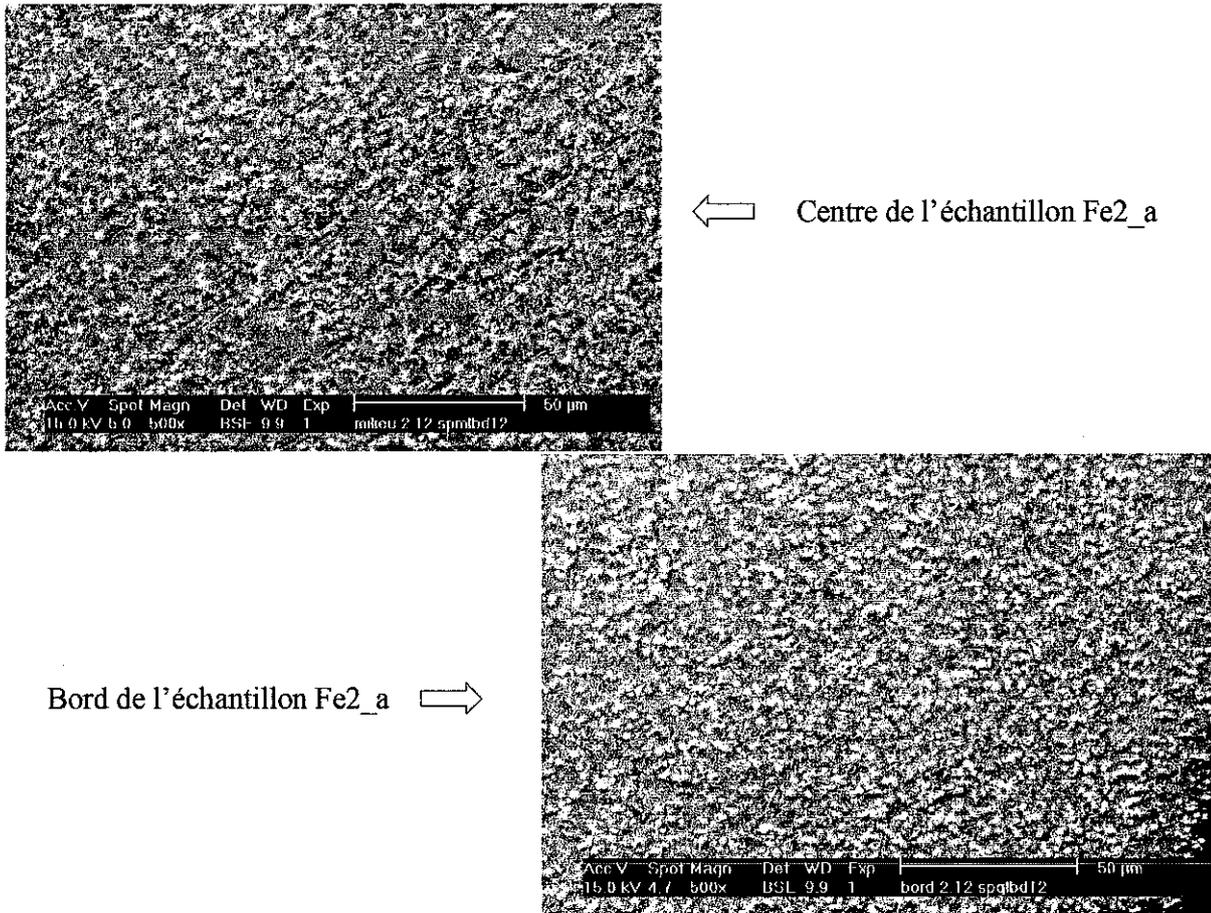


Figure IV-12 : Images MEB du centre et du bord de l'échantillon Fe2_a.
Grossissement x 500.

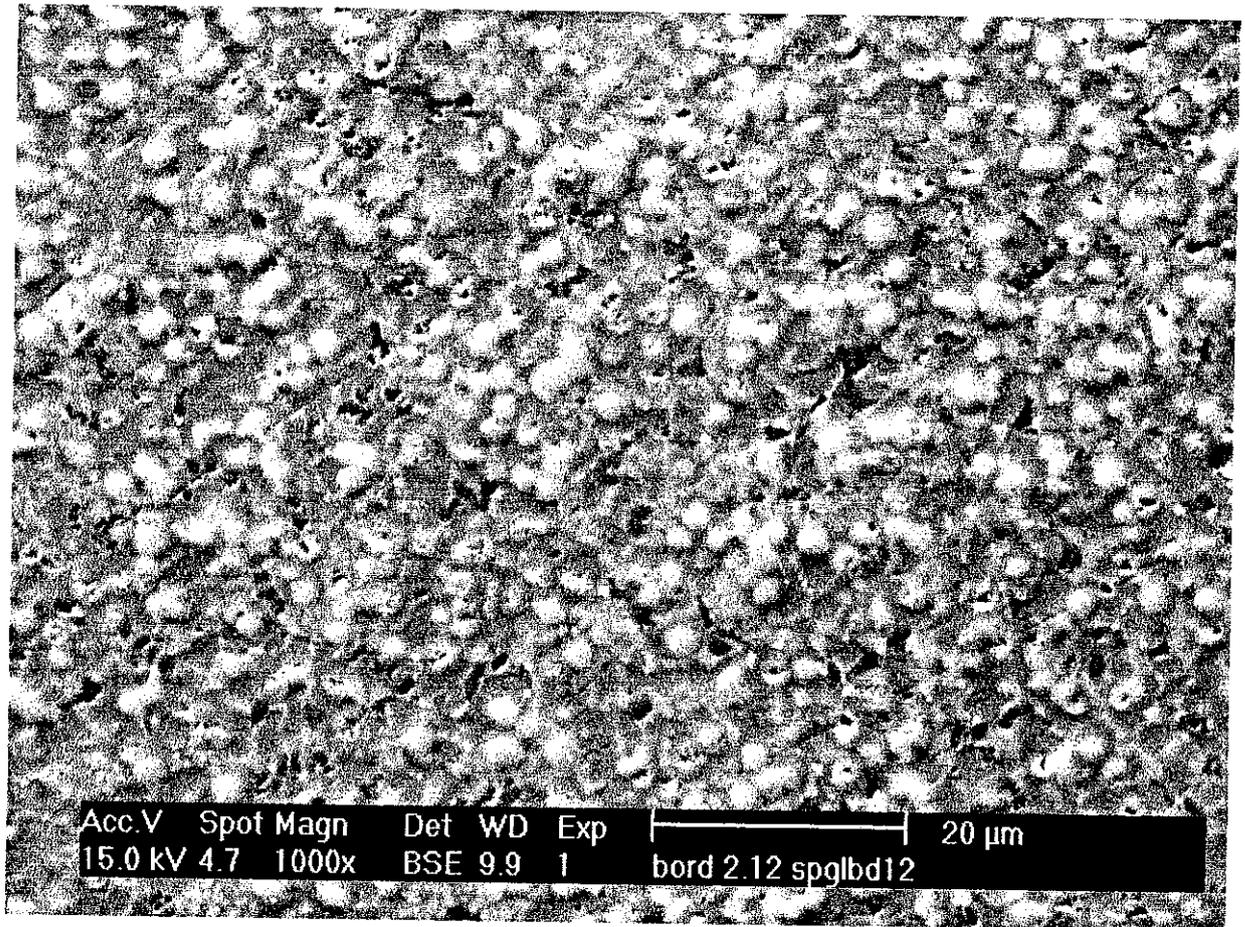


Figure IV-13 : Images MEB du bord de l'échantillon Fe2_a. Grossissement x 1000.

- Caractérisation magnétique – Cycle d'hystérésis

Nous avons également étudié le cycle d'hystérésis de cet échantillon. Cette mesure a, de nouveau, été réalisée par Luc Thomas. Nous pouvons voir le résultat sur la figure IV-14. Comme pour la précédente mesure d'hystérésis, la courbe n'a pas été corrigée du champ démagnétisant.

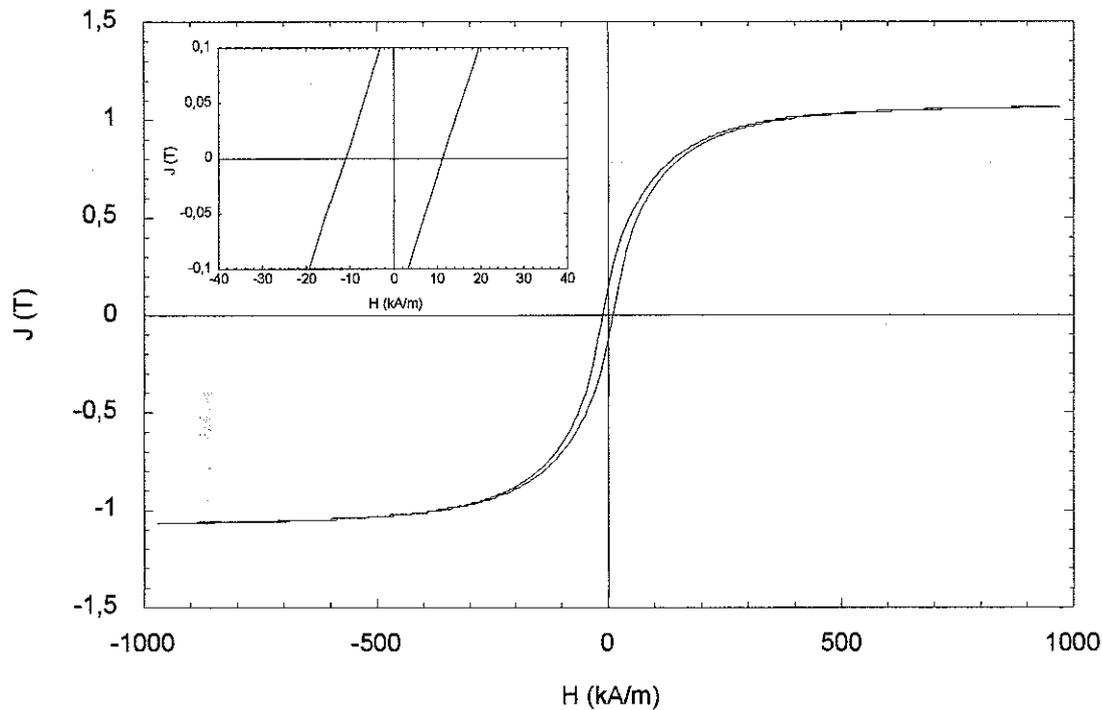


Figure IV-14 : Cycle d'hystérésis en champ fort de l'échantillon Fe2_a.

La polarisation à saturation est légèrement inférieure à 1,07 T pour un champ magnétique appliqué de près de 1000 kA.m⁻¹. Le champ magnétique coercitif est, quant à lui, estimé à 11,1 kA.m⁻¹. Nous retrouvons des valeurs proches de celles de l'échantillon Fe1_c, notamment au niveau de la polarisation à saturation, le champ magnétique coercitif étant, par contre, un peu plus faible pour Fe2_a.

IV-3-c Synthèse de plaque de 2,5 mm d'épaisseur

La synthèse de verres métalliques massifs en cylindres de 3 mm d'épaisseur n'ayant pas pu être réalisée, nous avons alors décidé d'utiliser la lingotière formant des plaques de 2,5 mm d'épaisseur afin de savoir si l'état vitreux pouvait être obtenu en passant d'un diamètre de 3 mm à cette épaisseur là.

Nous avons donc produit un échantillon de composition Fe₂, appelé Fe₂_b, en formant l'alliage de la même façon que précédemment et en le coulant dans la lingotière mentionnée.

Le diagramme de diffraction neutronique obtenu pour cet échantillon est représenté sur la figure IV-15.

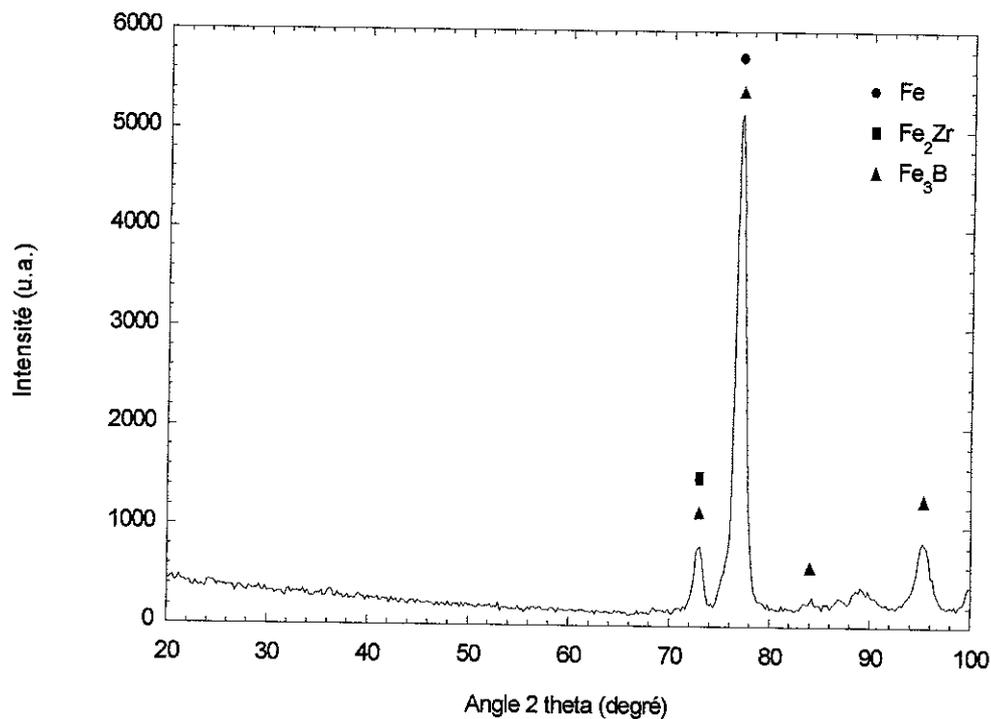


Figure IV-15 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe₂_b.

Là encore, le matériau a cristallisé en formant les mêmes phases que pour l'échantillon Fe₂_a.

IV-3-d Synthèse de plaque de 2 mm d'épaisseur

La coulée en plaque de 2,5 mm d'épaisseur n'aboutissant pas plus que les autres coulées à un matériau vitreux, nous avons, cette fois-ci, utilisé la lingotière formant des plaques de 2 mm.

La composition chimique choisie est Fe1 et nous avons donc formé l'échantillon Fe1_d. La fusion et la coulée ont été réalisées de manière identique à ce que nous avons fait pour Fe2_b.

La caractérisation de cet alliage a été réalisée à l'aide de deux techniques différentes. Nous avons non seulement utilisé la diffraction neutronique comme pour les échantillons précédents mais nous avons également utilisé la diffraction de rayons X sur la surface de la plaque. Le diagramme de diffraction neutronique résultant est visible sur la figure IV-16.

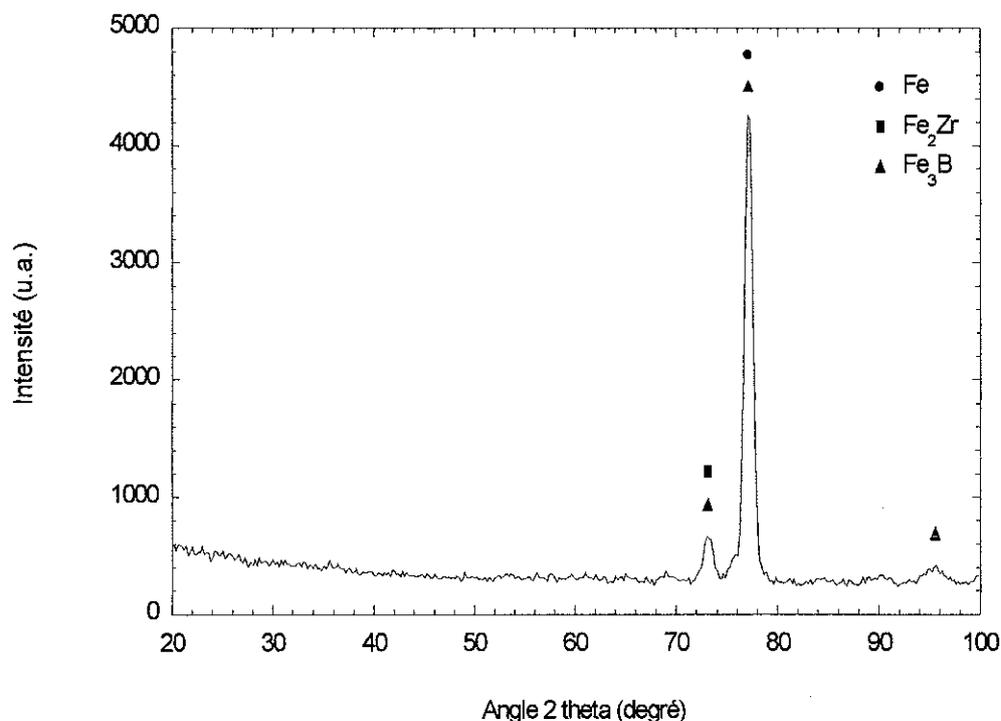


Figure IV-16 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe1_d.

Non seulement cet échantillon est cristallisé mais en plus de cela, son diagramme ne présente aucune différence par rapport à ceux des précédents échantillons de composition Fe1 coulés en cylindres de 3 mm de diamètre.

L'échantillon a ensuite été analysé par diffraction de rayons X, dont le diagramme est reporté sur la figure IV-17.

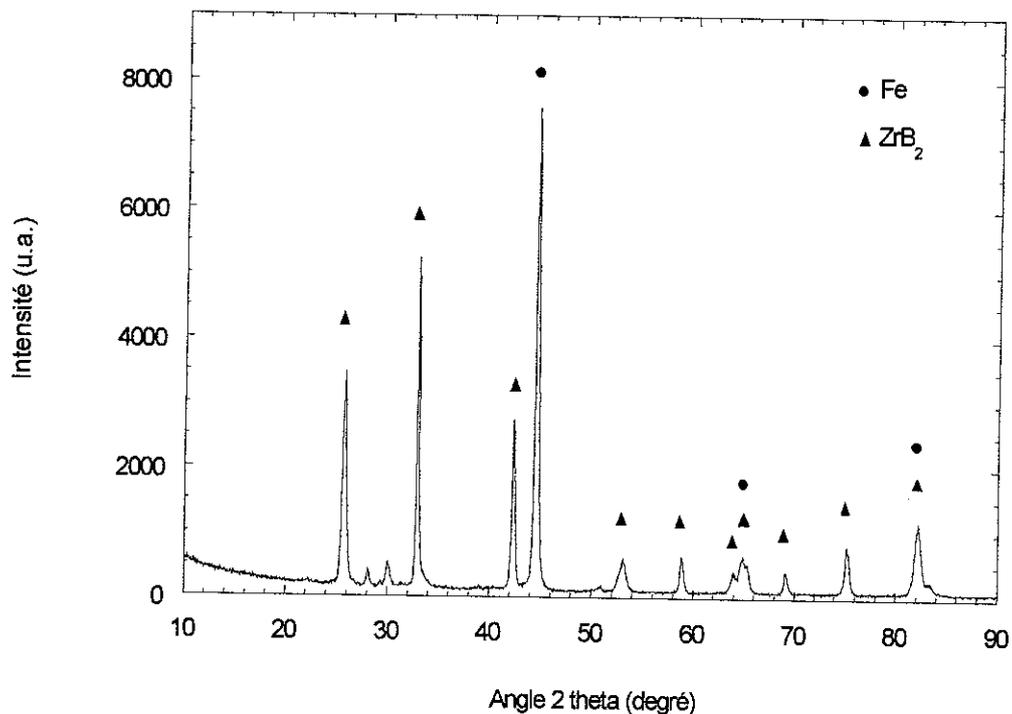


Figure IV-17 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe1_d.

Contrairement à ce que nous obtenons avec la diffraction neutronique, nous retrouvons un spectre de diffraction X en tout point identique à ce que nous avons pour les échantillons du groupe Inoue où les diagrammes de diffractions sont là aussi obtenus par diffraction de rayons X. Nous avons ainsi principalement identifié les phases de fer et de ZrB_2 .

Sachant que l'analyse par diffraction de neutrons est une technique volumique et que celle par diffraction X est une technique surfacique, nous pouvons alors nous demander si la différence constatée n'est pas liée à cela. De plus, nous pouvons faire le rapprochement avec la comparaison que nous avons faite entre les images MEB du centre et du bord de l'échantillon Fe1_a, où nous avons remarqué une très nette différence de microstructure sans avoir pu faire d'analyse complémentaire et par conséquent sans avoir pu avancer d'explication.

Nous savons donc, grâce à la diffraction de rayons X, que le bord de l'échantillon est principalement caractérisé par la présence d'une phase de ZrB_2 et d'une autre attribuée au fer. Nous savons également, grâce aux images MEB, que le bord est constitué essentiellement de deux phases, l'une grise claire très étendue, l'autre blanche sous forme de cristallite. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, du point de vue de la rétrodiffusion d'électrons, il n'est pas évident qu'il faille indexer le pouvoir de rétrodiffusion du ZrB_2 sur une moyenne de la masse molaire de ses trois atomes comme cela se fait généralement. En effet, étant donné le comportement du bore, il est probablement préférable d'envisager la phase ZrB_2 comme étant plus proche du zirconium pur que du bore. Cela a pour conséquence de faire correspondre la phase grise claire à la phase ou aux phases riches en fer, cobalt et nickel, et la phase blanche serait donc une phase de ZrB_2 . L'image MEB du bord de l'échantillon apparaît donc cohérente avec ce que nous apprend la diffraction de rayons X.

Quant au centre de l'échantillon, nous en avons déjà discuté dans le paragraphe consacré à son étude avec le MEB. Il est ainsi possible que la phase ZrB_2 non détectable par diffraction neutronique soit encore présente, là encore sous forme de cristallites blanches, en plus des deux nouvelles phases Fe_2Zr et Fe_3B .

Cela semble donc aller dans le même sens : la cristallisation ne se produit pas de façon équivalente dans tout le volume de ces échantillons Fe1_a et Fe1_d. Au bord, cristallisent le fer et le ZrB_2 et à l'intérieur du matériau, apparaissent le Fe_2Zr et le Fe_3B en plus.

La principale différence existante entre le bord et le centre du matériau, du point de vue de la cristallisation, est que le bord se refroidit plus rapidement que le reste de l'échantillon car il est en contact direct avec les parois en cuivre de la lingotière, et par conséquent, c'est également la partie qui se solidifie en premier.

Par ailleurs, nous savons que la phase ZrB_2 cristallise très facilement, car en plus d'apparaître très nettement sur les diagrammes de diffraction X, elle nous pose énormément de problème lors de la fusion de nos matériaux. En effet, il se forme au contact du creuset et pour chaque échantillon, une peau plus ou moins épaisse, entourant la boule liquide d'alliage. Il est alors très difficile de la fondre. L'analyse de cette peau n'est pas simple car elle n'est possible ni par diffraction de rayons X car la surface n'est pas suffisamment plane ni par diffraction neutronique qui n'est pas une technique surfacique. Avant de chercher à utiliser une technique de caractérisation plus adaptée, nous avons essayé de réaliser la fusion en rajoutant les éléments un à un afin de voir leur influence sur la formation de la peau. Nous avons alors remarqué que tant que le zirconium et le bore n'étaient pas tous les deux dans la composition fondue, la peau n'apparaissait pas, mais dès qu'ils étaient présents ensemble dans l'alliage, et quels que soient les autres éléments ajoutés, la peau se formait au contact du creuset et entourait toute la boule liquide. Ceci montre clairement que cette peau est bien formée d'un mélange de zirconium et de bore. Or, le diagramme de phase binaire de ces deux éléments ne laisse apparaître qu'une seule phase stable et qui, de plus, est une phase ayant une température de fusion de plus de 3000 °C : il s'agit de cette même phase ZrB_2 que nous retrouvons à la surface des échantillons.

Nous pouvons alors nous demander si ce ne sont pas les noyaux de ZrB_2 provenant de cette peau qui, au moment de la coulée, facilitent la cristallisation de la phase au bord de l'échantillon, en agissant comme sites de nucléation hétérogène. Cela pourrait donc expliquer la présence de cette phase dès les premiers instants de la cristallisation, mais cela nous amène également à nous interroger sur l'influence de ces germes sur le déclenchement global de la réaction de cristallisation. Ensuite, cet effet diminue au fur et à mesure que la solidification progresse vers le centre du matériau, sans forcément disparaître complètement, laissant ainsi apparaître les phases de Fe_2Zr et de Fe_3B . Il est important de rappeler, à cet endroit, que la phase de ZrB_2 est difficilement détectable par diffraction neutronique, le fait qu'elle n'apparaisse pas sur le diagramme de diffraction ne signifie alors pas qu'elle soit totalement absente de l'intérieur du matériau.

IV-3-e Synthèse de plaque de 2 mm d'épaisseur par injection

La coulée par simple effet gravitationnel en plaque de 2 mm d'épaisseur ne s'étant pas avéré suffisamment efficace, nous avons alors essayé de réaliser la coulée en injectant l'alliage dans la même lingotière.

La composition chimique choisie est Fe2 et nous avons ainsi formé l'échantillon Fe2_c. La fusion a été réalisée de manière identique à ce que nous avons fait pour Fe1_d.

• Caractérisation structurale

La caractérisation de cet alliage a été réalisée, comme pour l'échantillon précédent, à l'aide de la diffraction neutronique et de la diffraction de rayons X. Le diagramme de diffraction neutronique est reporté sur la figure IV-18.

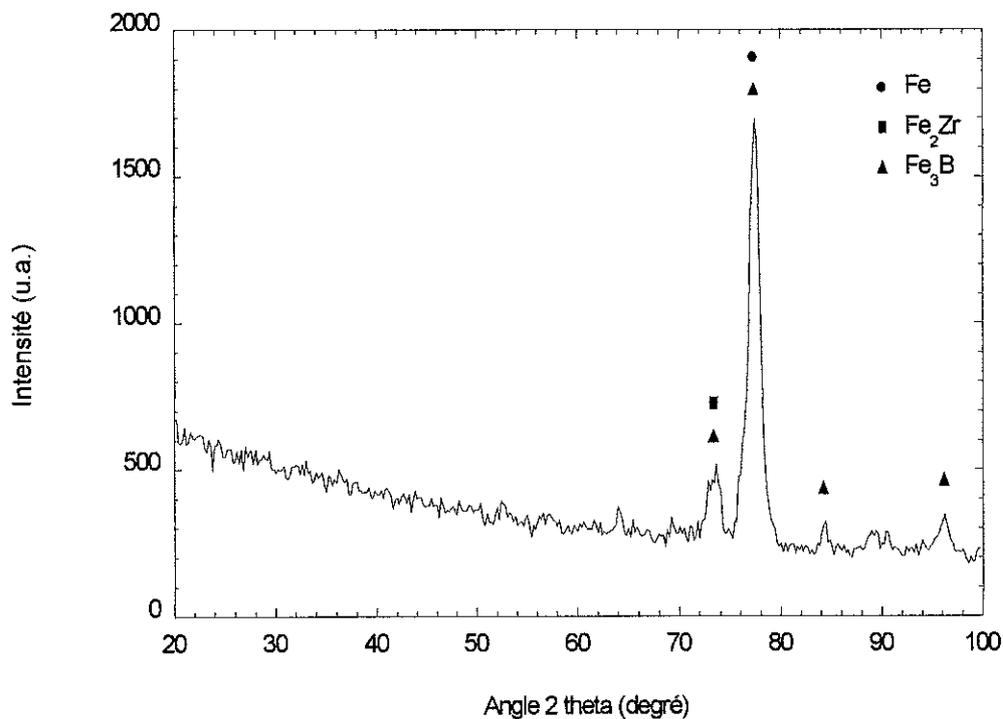


Figure IV-18 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe2_c.

Aucun changement notable ne peut être aperçu sur ce diagramme par rapport aux précédents. Le matériau est cristallisé avec les mêmes phases que pour les échantillons Fe2_a et Fe2_b.

Le résultat de l'analyse par diffraction de rayons X est visible sur la figure IV-19.

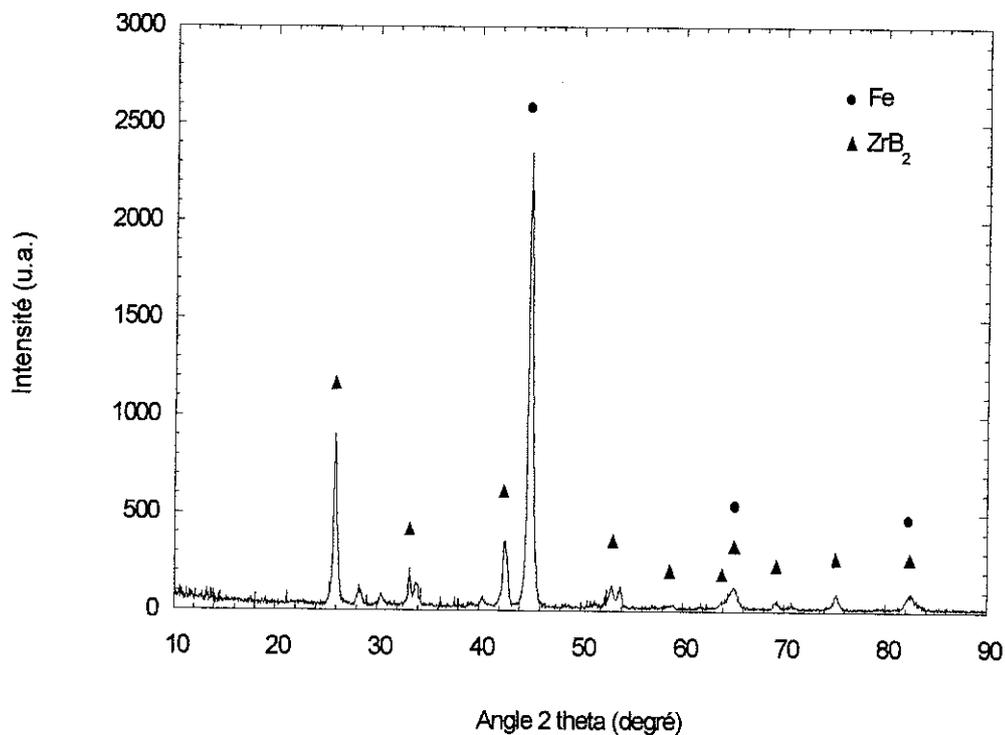


Figure IV-19 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe2_c.

Nous retrouvons exactement ce que nous avons obtenu pour l'échantillon Fe1_d. Par conséquent, l'état structural en surface et en volume est là aussi différent. Le comportement de la composition chimique Fe2 est donc identique à celui de la composition Fe1, bien que la figure IV-13, qui représente des images MEB du centre et du bord de l'échantillon Fe2_a, aurait pu laisser penser le contraire. L'image du bord de Fe2_a n'a probablement pas été faite

suffisamment loin du centre et l'aspect structural de cette zone correspond ainsi plus à ce qui peut être observé lorsque nous nous éloignons un peu de la surface.

- **Caractérisation magnétique – Température de Curie**

Nous avons ensuite mesuré l'évolution de la température de Curie de cet échantillon lorsqu'il était soumis à un cycle thermique. Nous avons utilisé la balance thermomagnétique pour obtenir ces données, dont le graphe est représenté sur la figure IV-20.

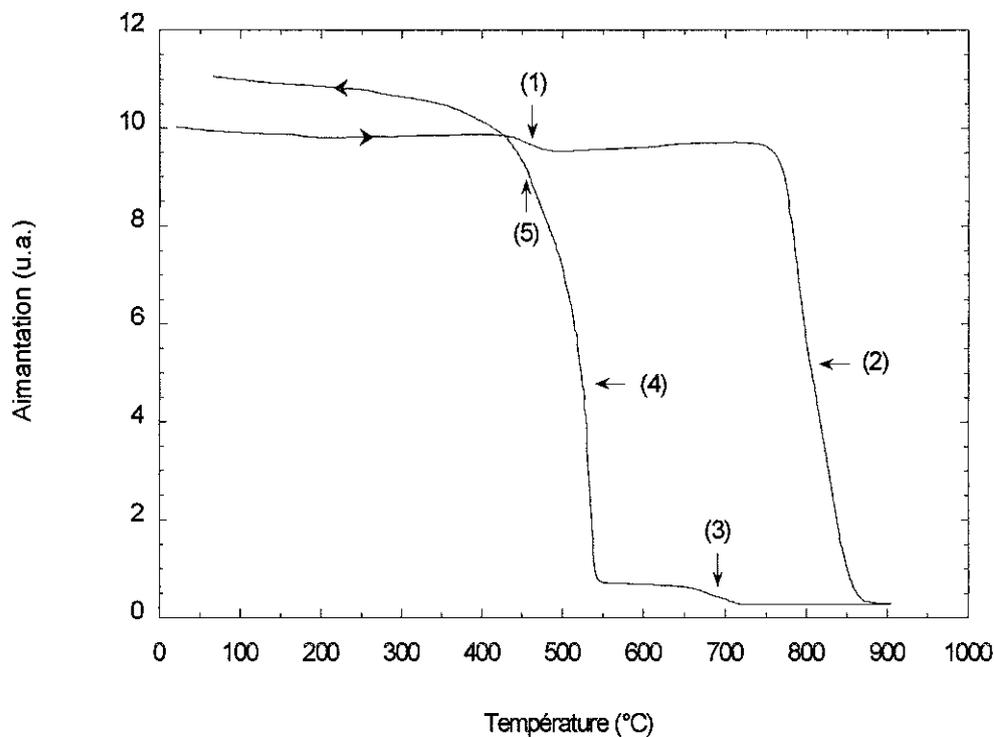


Figure IV-20 : Courbe thermomagnétique de l'échantillon Fe2_c.

Nous constatons tout d'abord que cette courbe est marquée par de nombreux changements d'aimantation. Nous observons ainsi deux transitions magnétiques lors de la montée en température (1 et 2) et trois au cours du refroidissement (3, 4 et 5 qui est la moins visible). Nous constatons ensuite que la courbe d'aimantation n'emprunte pas le chemin

inverse lors du refroidissement. Cette observation est particulièrement importante puisque non seulement, elle témoigne de la transformation de certaines phases présentes dans le matériau, après la montée en température, mais surtout elle nous indique que la phase que nous avons indexée comme étant du fer α , n'en est pas. En effet, celui-ci, même avec un peu de nickel ou de cobalt, est une phase stable. Si une telle phase avait été formée, elle n'aurait pas disparue lors d'une montée en température à 900 °C et nous aurions donc pu observer son retour à l'état ferromagnétique lors du refroidissement.

Afin de procéder à l'indexation de la première transition magnétique observée lors de la montée en température, il est utile d'étudier les températures de Curie des phases cristallines caractérisées jusqu'à présent. Celle de la phase Fe_2Zr est justement proche de 470 °C. Le rapprochement paraît évident.

Nous constatons ensuite que la seconde transition, qui est de grande ampleur, possède une T_c proche de 800 °C. Nous venons de voir que la phase de fer dont nous supposons l'existence, ne peut pas être présente en tant que telle dans le matériau à ce moment là. Néanmoins, nous pouvons nous demander si le pic que nous observons par diffraction neutronique, à un angle proche de $2\theta \cong 77^\circ$, ne serait pas attribuable à une phase riche en fer, conservant la structure cristalline cubique centrée caractéristique de ce pic de fer α , mais contenant également une quantité importante de nickel et de cobalt la rendant métastable. Cette phase, appelée cc (Fe,Ni,Co) et formée de manière brutale lors de la trempe, pourrait alors expliquer la présence de la transition magnétique. En effet, la température de 800° peut, soit représenter la température de Curie de cette phase globale, soit indiquer sa disparition à cette température.

Nous aurions donc synthétisé, non pas une phase de fer α cubique centrée, mais une phase métastable, cubique centrée également car étant certainement caractérisée par le pic principal des diagrammes de diffraction neutronique et par ceux précédemment attribués au fer sur les diagrammes de diffraction de rayons X. Cette phase aurait donc les paramètres cristallographiques d'une phase cubique centrée de fer mais comporterait une quantité importante de nickel et de cobalt, donnant son caractère métastable. L'arrangement de ces différents atomes à l'intérieur de cette phase globale restant inconnu. De plus, cette phase est ferromagnétique avec une température de Curie voisine de 800 °C, température proche de celle de sa décomposition.

Afin de faciliter l'identification des phases dont nous observons la transition magnétique lors du refroidissement, nous avons fait subir à une partie de l'échantillon coulé, un cycle thermique identique à celui décrit au-dessus, avant d'effectuer une analyse par diffraction neutronique pour pouvoir caractériser sa structure. Le diagramme de cette analyse a été reporté sur la figure IV-21.

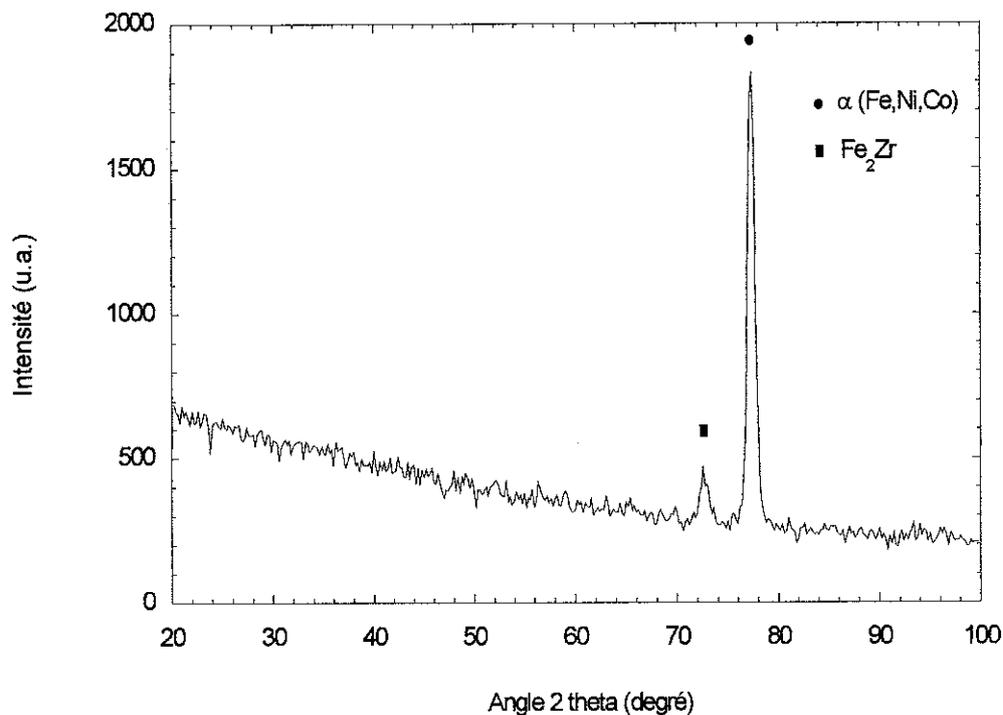


Figure IV-21 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe2_c recuit.

Nous observons alors clairement que la phase Fe_3B n'est plus présente. Par contre la phase de Fe_2Zr reste visible de même que le pic principal.

La seconde partie de la courbe est donc tout d'abord constituée de deux changements d'aimantation, l'un de faible intensité pour une température comprise entre 670 °C et 680 °C, l'autre beaucoup plus net se produisant entre 500 et 520 °C. Comme nous l'avons dit précédemment, il ne se reproduit pas, en sens inverse, ce qui a été obtenu lors de la montée en température, indiquant donc de profonds changements à l'intérieur du matériau. Nous pouvons

ainsi nous demander si la phase trempée, dont nous avons pu constater la disparition, ne s'est pas décomposée en deux phases distinctes au moins, toutes deux magnétiques. Les deux transitions magnétiques représenteraient alors leur passage dans l'état ferromagnétique ou bien alors leur formation. Ainsi, la transition de forte intensité se produisant entre 500 °C et 520 °C pourrait nous indiquer l'apparition d'une phase proche du fer α qui est cubique centrée et qui correspondrait bien, cette fois-ci, au pic de l'angle $2\theta \cong 77^\circ$ que nous observons sur les diagrammes de diffraction neutronique, notamment sur celui de la figure IV-21. Cette phase, appelée α (Fe,Ni,Co), serait donc très proche du fer α mais conserverait un certain nombre d'atomes de nickel et de cobalt, ce qui aurait pour conséquence d'abaisser sa température de Curie, par rapport à celle du fer α pur, qui est de 770 °C. Ne disposant pas de plus d'informations que celles apportées par les deux diagrammes de diffraction neutronique et par la courbe thermomagnétique, cela ne doit rester qu'une simple hypothèse.

Enfin, une dernière transition magnétique, faiblement visible, est présente sur la courbe lors du refroidissement. Elle se produit à une température voisine de celle de la première transition, attribuée à Fe_2Zr . Nous détectons donc probablement le retour à l'état ferromagnétique de cette même phase.

Il est à noter qu'une mesure similaire a été effectuée sur un autre échantillon Fe2 et nous avons obtenu un résultat en tous points identique.

IV-3-f Synthèse de rubans

La synthèse d'échantillons massifs n'a pas abouti à la formation de verres métalliques et cela que ce soit en cylindres de 3 mm de diamètre ou en plaque de 2,5 et 2 mm d'épaisseur. Les coulées simples, par aspiration et par injection ont été essayées sans qu'aucune amélioration ne soit visible. Nous avons alors décidé de former des rubans de composition correspondant aux trois formules chimiques données par Chiriac, afin d'analyser leurs caractéristiques de stabilité thermique.

Nous avons produit les rubans par trempe sur roue, après avoir formé l'alliage par fusion inductive dans le creuset froid. La vitesse de roue utilisée a été de 21 m.s^{-1} , ce qui a

conduit à une épaisseur de ruban d'approximativement 60 μm , équivalente pour l'ensemble des composés.

(1) Echantillon Fe1 e

Nous avons commencé par un ruban de composition Fe1 que nous avons appelé Fe1_e. Son diagramme de diffraction de rayons X est visible sur la figure IV-22.

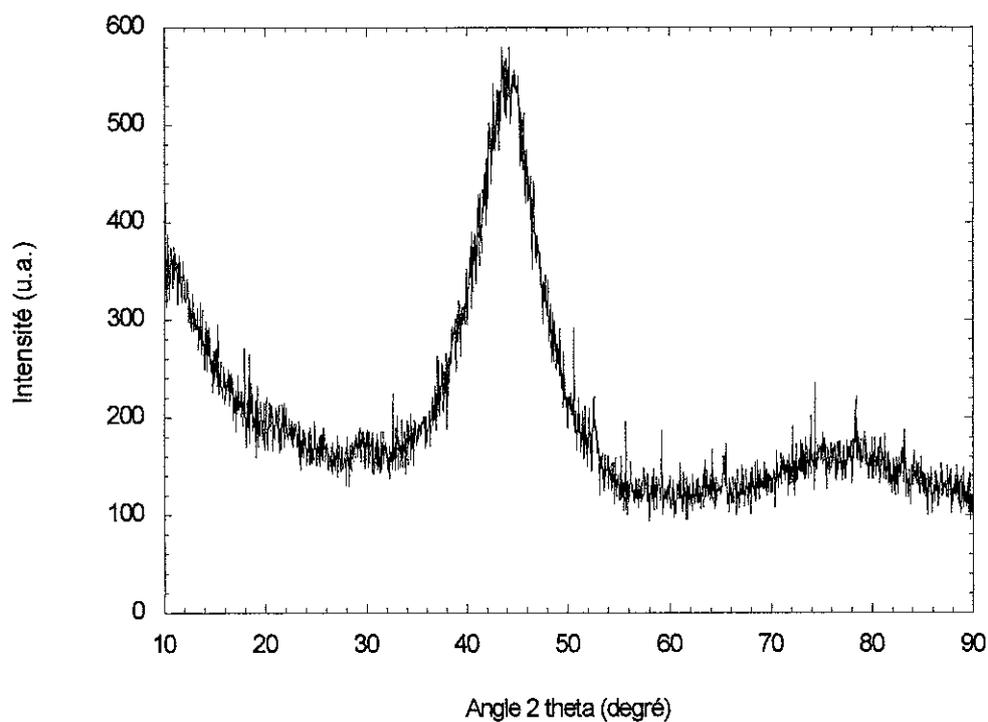


Figure IV-22 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe1_e.

Comme nous pouvons le voir sur la figure, ce ruban est vitreux, la bosse de diffraction et l'absence de pic de diffraction en étant la preuve.

Après ça, nous avons voulu mesurer les caractéristiques de stabilité thermique de cet échantillon afin de les comparer avec celles annoncées par le groupe de Chiriac. Nous avons donc utilisé la DSC dont le diagramme résultant est reporté sur la figure IV-23. La montée en température a été effectuée à la vitesse de 20 degrés par minute, comme l'a fait Chiriac.

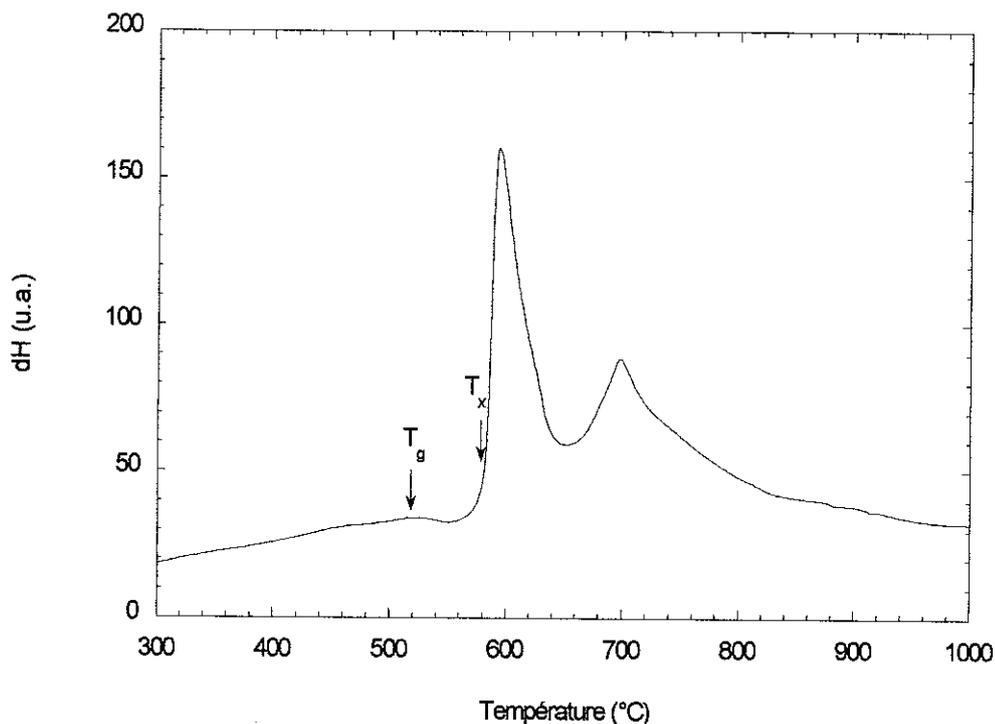


Figure IV-23 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe1_e.

Les valeurs de la température de transition vitreuse et de la température de cristallisation que nous obtenons sont nettement différentes de celles trouvées dans la littérature. En effet, nous avons $T_g = 518$ °C et $T_x = 583$ °C contre des valeurs respectives de 460 °C et 550 °C. Le domaine de surfusion est ainsi abaissé à 65 degrés contre 90 annoncés.

Nous pouvons noter que cette mesure a été effectuée plusieurs fois, la quantité de ruban produite étant largement suffisante. Les diagrammes obtenus sont en tous points

identiques au premier. La différence de résultat ne peut donc en aucun cas être assimilée à une erreur expérimentale de notre part mais bien à la production d'un alliage vitreux différent.

(2) Echantillon Fe2 d

Nous avons ensuite formé un ruban de composition Fe2, appelé Fe2_d, dont nous pouvons voir le diagramme de diffraction de rayons X sur la figure IV-24.

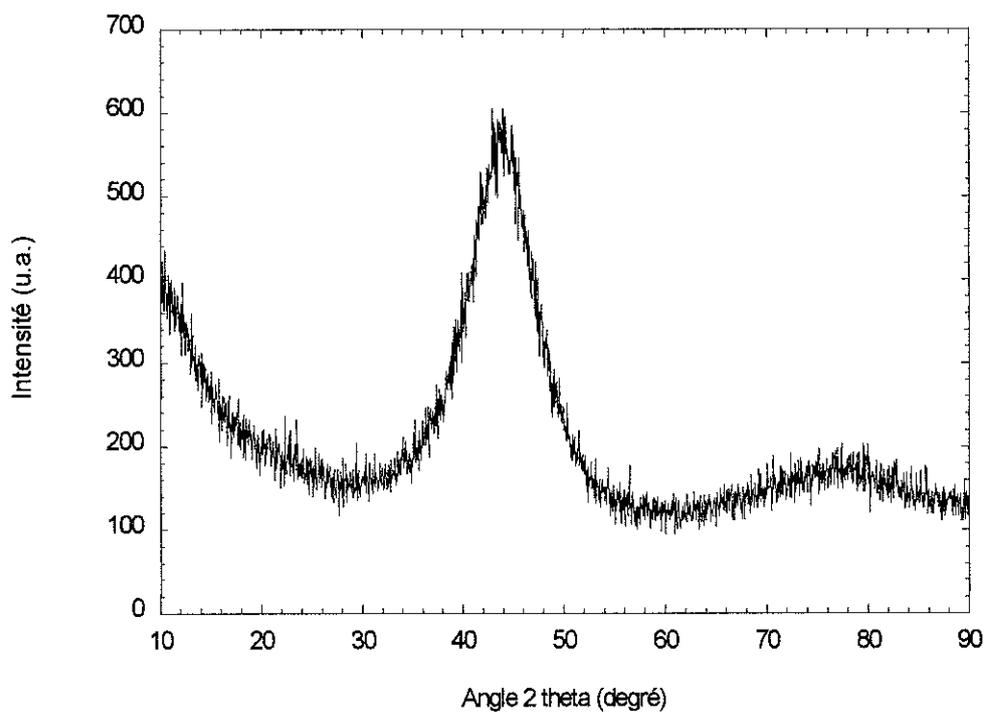


Figure IV-24 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe2_d.

Ce ruban est également vitreux. Nous avons alors mesuré les températures de transition vitreuse et de cristallisation à l'aide de la DSC, avec une vitesse de montée en température de 20 degrés par minute. Le résultat est visible sur la figure IV-25.

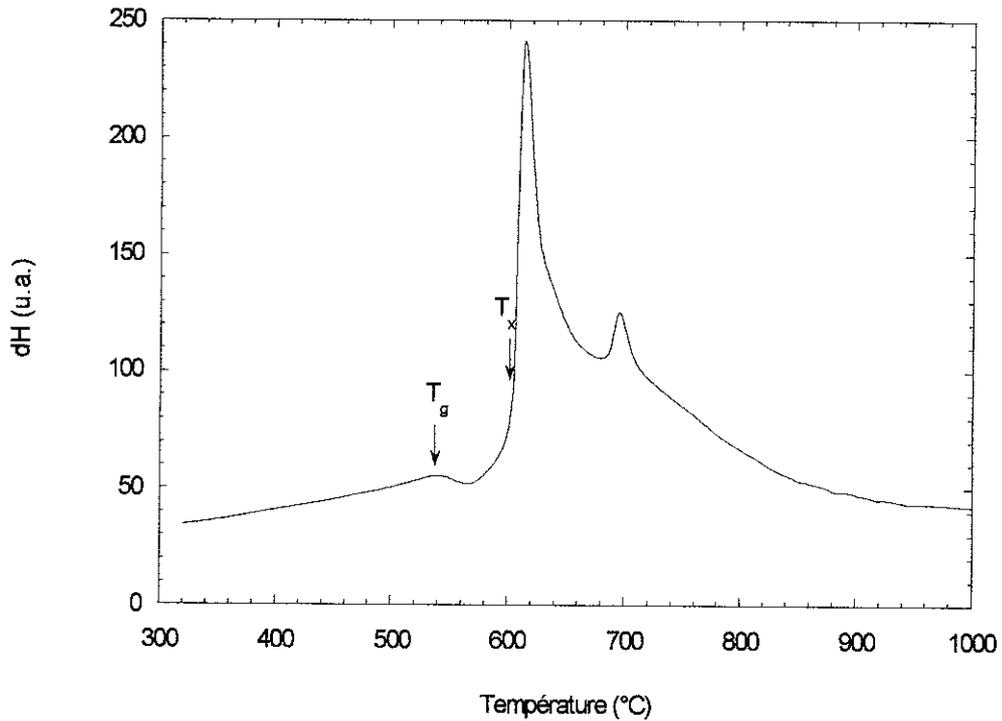


Figure IV-25 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe2_d.

Les valeurs obtenues sont respectivement de 536 °C pour T_g et 604 °C pour T_x contre 470 °C et 560 °C dans la littérature. ΔT_x ressort alors à 68 degrés alors que Chiriac a donné une valeur de 90 degrés dans sa publication.

(3) Echantillon Fe3 a

Enfin, nous avons synthétisé un ruban de composition Fe3. Le diagramme de diffraction de rayons X de cet échantillon, appelé Fe3_a, est reporté sur la figure IV-26.

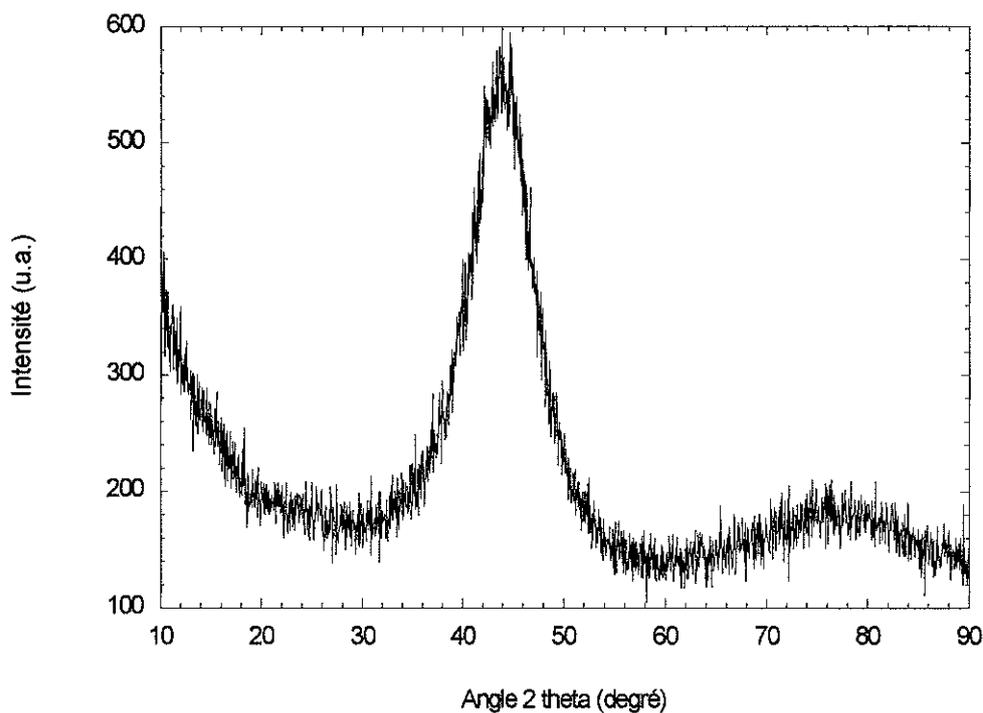


Figure IV-26 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe3_a.

Là encore, le ruban est à l'état de verre métallique, ce qui nous permet de mesurer ses caractéristiques de stabilité thermique avec le dispositif de DSC. La vitesse de chauffage est toujours de 20 degrés par minute afin d'autoriser une comparaison cohérente avec les autres données. Le diagramme obtenu a été reporté sur la figure IV-27.

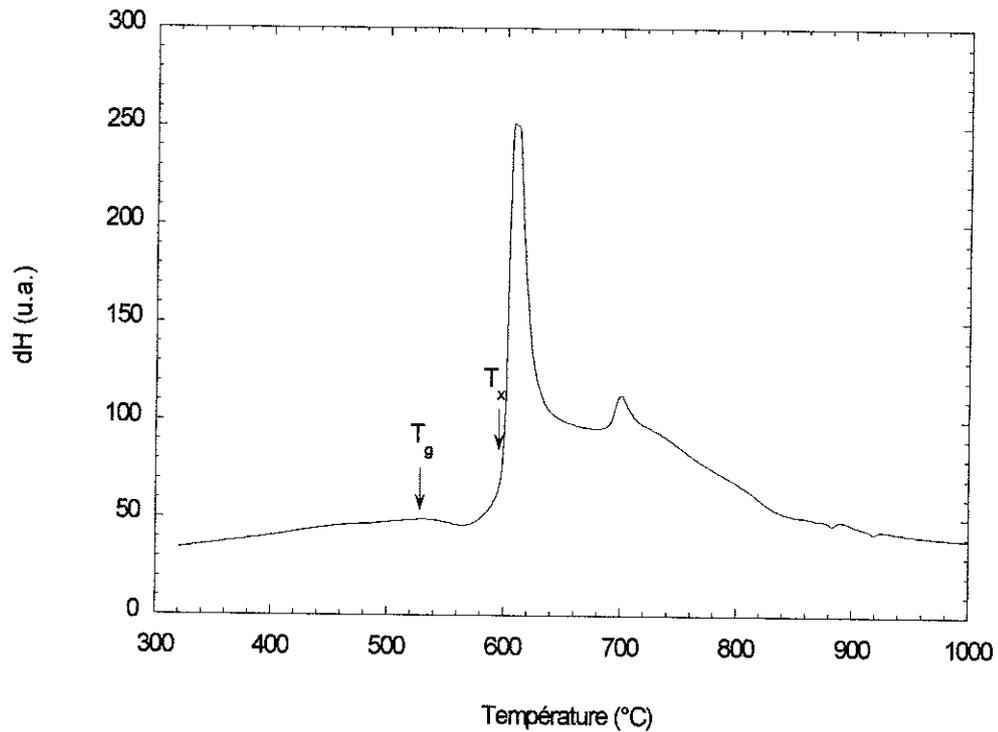


Figure IV-27 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe3_a.

La transition vitreuse se produit à une température de 528 °C et la cristallisation à une température de 596 °C, donnant un domaine de surfusion de 68 degrés. Chiriac annonce pour sa part, les valeurs suivantes : $T_g = 495$ °C, $T_x = 580$ °C et par conséquent $\Delta T_x = 85$ degrés. Une différence sensible entre les résultats est à nouveau constatée.

(4) Echantillon Fe1_f

Etant donné les problèmes rencontrés avec la peau formée au contact du creuset, nous avons décidé de synthétiser un alliage de composition Fe1 en effectuant la fusion finale (donc après préformation de Fe-B) dans un creuset en zircone calé à l'intérieur du creuset. Le but de cette manipulation a été d'empêcher tout contact entre le matériau et les parois froides du

creuset, espérant ainsi éviter l'apparition de la peau. Nous avons vu précédemment que celle-ci, de composition ZrB_2 , avait une influence particulièrement néfaste sur la solidification au contact des parois de la lingotière, lors de la trempe. Nous avons alors voulu savoir si la suppression de cette phase ZrB_2 non fondue, pouvait être la raison des différences observées au niveau des caractéristiques de stabilité thermique.

La fusion finale de cet alliage, que nous avons appelé Fe1_f, s'est donc déroulée sans le moindre contact avec le creuset. Malheureusement, une peau est, là encore, apparue au contact du creuset bien que celui-ci ne soit pas refroidi. L'utilisation d'un creuset en zircone isolant l'alliage du creuset en cuivre n'a, manifestement, eu aucune influence sur la fusion. Nous avons néanmoins réalisé une trempe sur roue en conservant des conditions expérimentales identiques à celles des synthèses de rubans précédentes. Le ruban Fe1_f obtenu a une épaisseur moyenne de 60 μm . Son état cristallin a été déterminé par diffraction de rayons X. Le diagramme de cette mesure est reporté sur la figure IV-28.

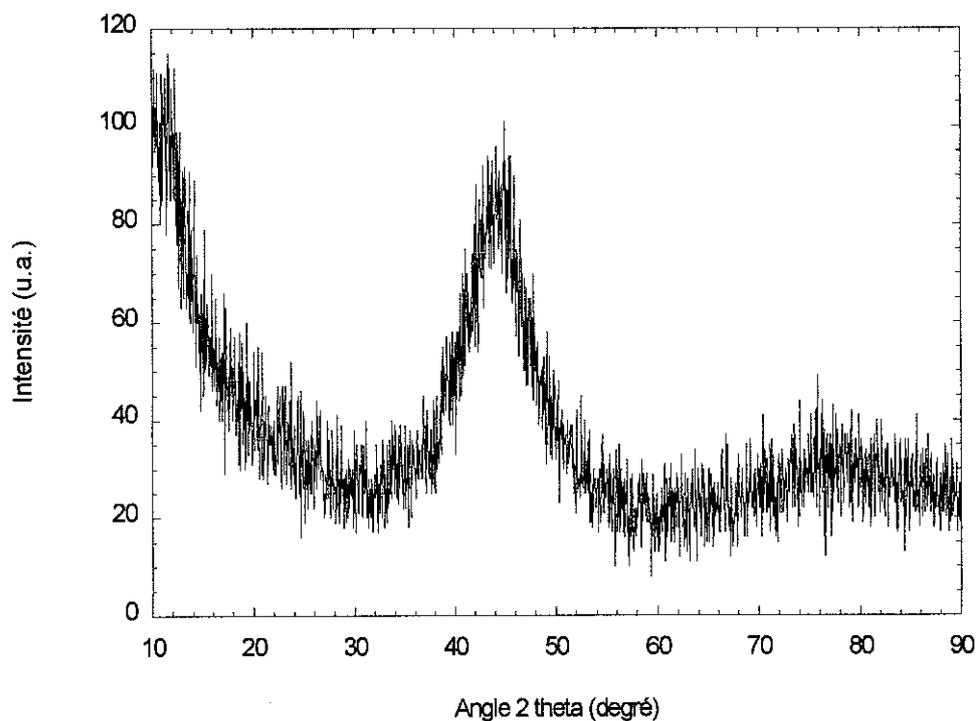


Figure IV-28 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe1_f.

Constatant que cet échantillon était vitreux, nous avons alors mesuré ses températures de transition vitreuse et de cristallisation à l'aide de la DSC, comme nous pouvons le voir sur la figure IV-29. La montée en température est toujours de 20 degrés par minute.

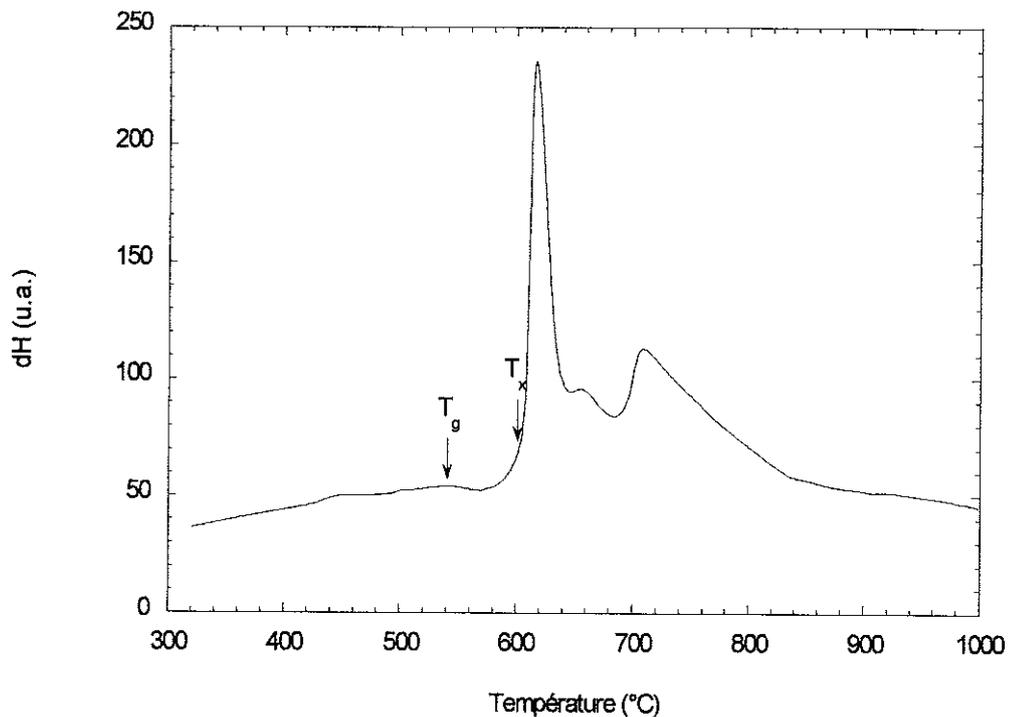


Figure IV-29 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe1_f.

Les valeurs obtenues sont 541 °C pour T_g et 605 °C pour T_x, ΔT_x étant alors de 64 degrés. Nous remarquons que ces résultats sont encore plus éloignés de ceux de Chiriac et que la transition vitreuse et la cristallisation de ce composé interviennent à des températures supérieures à celles que nous avons trouvées pour l'échantillon Fe1_e, le domaine de surfusion restant néanmoins équivalent. La capacité de vitrification, mesurée par ΔT_x, est donc confirmée à 64-65 degrés. Par contre, le décalage d'une vingtaine de degrés de T_g et de T_x entre les alliages Fe1_e et Fe1_f n'est pas clairement expliqué.

IV-3-g Conclusion

Après avoir étudié le système d'alliages proposé par Chiriac et cela aussi bien sous forme d'échantillons massifs que sous forme de rubans, nous nous devons de constater que non seulement il n'a pas été possible de produire un verre métallique massif, mais en plus de cela, les caractéristiques de stabilité thermique que nous avons mesurées sur les échantillons élaborés en rubans, se sont révélées différentes de ce qui était annoncé dans la littérature par ce même groupe.

Si le fait de couler le matériau dans une lingotière formant des plaques de 2 mm d'épaisseur plutôt que des cylindres de 2 mm de diamètre apparaît comme une raison tout à fait valable pour expliquer que les résultats d'Inoue n'aient pu être reproduits, l'impossibilité d'obtenir des matériaux vitreux en cylindres de 3 mm de diamètre avec les compositions chimiques données par Chiriac, ainsi qu'une telle différence au niveau des caractéristiques de stabilité thermique sont beaucoup plus surprenantes.

Nous pouvons alors nous demander si le dispositif de trempe dont nous nous servons est suffisamment efficace. D'après un schéma figurant dans une publication récente d'Inoue, celui qu'utilise son équipe est semblable à notre dispositif d'injection, avec une fusion par induction et une injection dans une lingotière de cuivre par différence de pression entre l'enceinte et un réservoir placé au-dessus du creuset. Seul la formation de l'alliage se produit différemment : le groupe d'Inoue, comme celui de Chiriac, utilise la fusion sous arc. Or, ce type de fusion ne nous a pas permis d'obtenir un matériau vitreux ni même d'éviter l'apparition de la phase ZrB_2 dans notre échantillon, comme nous avons pu le voir avec le composé All24_b obtenu par cette technique.

Quoi qu'il en soit, nous sommes obligés de constater que le dispositif que nous utilisons ne permet pas de reproduire les résultats observés dans la littérature. Il semble également clair que ce n'est pas la capacité d'extraction de la chaleur de notre dispositif qui est la cause du problème, les autres groupes utilisant un dispositif similaire. La difficulté provient

peut être de la capacité propre du matériau à évacuer la chaleur, la vitesse de transport de celle-ci à l'intérieur même de l'échantillon n'étant peut être pas suffisante pour atteindre la vitesse de refroidissement critique. Mais dans ce cas, comment font Inoue et Chiriac pour produire leurs matériaux à l'état vitreux avec le même dispositif ? Cette question reste sans réponse d'autant plus que nous avons pu voir que les caractéristiques de stabilité thermique obtenues par Chiriac sur ses alliages en rubans et les nôtres, obtenues sur ces même compositions, sont nettement différentes avec une capacité de vitrification, mesurée par ΔT_x , étant sensiblement inférieure dans notre cas.

Par contre, nous avons mis en évidence l'existence d'une phase métastable principalement constituée de fer et ayant une structure cristalline cubique centrée similaire à celle du fer α . Cette phase contient également une quantité importante de nickel et de cobalt, ce qui est probablement la raison de son caractère métastable. Par ailleurs, cette phase est ferromagnétique avec une température de Curie voisine de 800 °C et une température de décomposition proche de cette dernière.

Lors du refroidissement, les nouvelles phases formées ont des températures de Curie différentes, en particulier la phase α (Fe,Ni,Co) qui présente une T_c proche de 515 °C.

CHAPITRE V

CHAPITRE V : ELABORATION D'ALLIAGES A BASE DE FER

<u>NOUVELLES COMPOSITIONS</u>	145
<u>V-1 Etude de nouvelles compositions chimiques</u>	146
<u>V-1-a Compositions étudiées</u>	146
<u>V-1-b Caractérisations structurales par diffraction neutronique</u>	148
<u>V-1-c Caractérisations magnétiques par mesure d'hystérésis</u>	153
<u>V-1-d Conclusion</u>	155
<u>V-2 Etudes complémentaires des compositions sélectionnées</u>	156
<u>V-2-a Alliages Fe20 et Fe21</u>	156
<u>V-2-b Alliage Fe25</u>	182
<u>V-3 Fusion des alliages sous champ magnétique</u>	192
<u>V-3-a Intérêt de la fusion sous champ magnétique</u>	192
<u>V-3-b Expérimentations</u>	195

CHAPITRE V : ELABORATION D'ALLIAGES A BASE DE FER NOUVELLES COMPOSITIONS

Comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent, les résultats annoncés dans la littérature se sont révélés impossible à reproduire. Toutefois, la composition de base de ces systèmes, Fe-Zr-B, est celle qui semble encore être la plus prometteuse même si le système Fe-Ga-P-C-B-Si connaît, lui aussi, d'intéressantes avancées. Cette composition de base reste donc pour le moment le point d'appui pour la recherche de matériaux à grande capacité de vitrification, associée à de bonnes propriétés magnétiques douces, et c'est elle qui a constitué notre point de départ pour la synthèse de nouveaux alliages.

Nous nous sommes ainsi attachés à étudier de nouvelles compositions chimiques n'ayant fait l'objet d'aucune étude, en se basant uniquement sur les critères empiriques de sélection qui font aujourd'hui référence, comme expliqué dans le chapitre I et qui sont en fait, actuellement, le seul point de départ concret dans le domaine de la recherche de nouveaux alliages de verres métalliques. Après une étude préliminaire de plusieurs formules chimiques différentes, nous avons sélectionné les alliages qui apparaissaient être les plus intéressants afin de les étudier plus en détail.

V-1 Etude de nouvelles compositions chimiques

V-1-a Compositions étudiées

Nous avons d'abord testé plusieurs compositions conservant la base des formules chimiques d'Inoue, avec notamment une majorité de fer. Ensuite, nous nous sommes éloignés de ces formules en travaillant sur des compositions qui contiennent néanmoins une majorité d'éléments ferromagnétiques comme le fer, le cobalt ou bien encore le nickel et cela, tout en respectant les critères empiriques de sélection (différence de rayons atomiques importante, présence d'eutectiques profonds dans les diagrammes binaires).

Différents alliages étudiés ont été répertoriés dans le tableau V-1 avec leur formule chimique et leurs caractéristiques magnétiques (polarisation à saturation et champ magnétique coercitif tels que nous avons pu les mesurer). Mais toutes les compositions testées n'ont pas pu être exploitées et ne figurent donc pas dans ce tableau, et cela pour plusieurs raisons. Certaines se sont révélées impossible à fondre correctement, de manière homogène. Cela a notamment été le cas pour des alliages contenant une quantité de carbone trop importante, bien qu'une préformation de Fe-C ait été faite à une température d'environ 1200 °C, proche du niveau de l'eutectique $Fe_{83}C_{17}$. Ainsi les compositions $Fe_{56}Co_{14}Ni_{14}Zr_6Ti_2C_9$ et $Fe_{56}Co_7Zr_6Ti_2C_{9,5}Al_{19,5}$ n'ont pas pu être coulées. Nous avons également connu des problèmes lorsque de l'argent était utilisé, même en faible quantité (2,5 atomes pourcent). Pour d'autres compositions, la synthèse se produisait correctement mais le matériau formé était tellement cassant qu'il était inutilisable. Cela a été en particulier le cas des formules chimiques contenant du béryllium : $Fe_{38}Co_7Ni_7Zr_{30}Ti_2Be_{16}$ et $Fe_{48,6}Co_8Ni_8Zr_{14,8}Be_{18,3}B_{2,3}$.

Alliage	Formule chimique	J_s (T)	H_c (kA.m ⁻¹)
Fe4	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr _{8,5} Ti _{1,5} B ₂₀	1,02	11,8
Fe5	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Ti ₄ B ₂₀	1,07 *	16,4
Fe8	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Si _{2,5} Ti _{1,5} B ₂₀	1,47	24,1
Fe9	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Al _{2,5} Ti _{1,5} B ₂₀	1,10 *	12,5
Fe10	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ W _{2,5} Ti _{1,5} B ₂₀	0,98	15,2
Fe11	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Ge ₁₂ Ti ₂ B ₁₀	1,18	13,9
Fe12	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Nb ₁₂ Ti ₂ B ₁₀	0,72	22,5
Fe13	Fe _{63,5} Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Nb ₂ Ti _{1,5} B ₁₃	1,38	8,0
Fe14	Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₆ Hf ₁₂ Ti ₂ B ₁₀	1,07	9,8
Fe20	Fe _{28,75} Co _{28,75} Ni _{17,5} Si ₈ B ₁₇	0,84 *	10,7
Fe21	Fe _{28,75} Co _{28,75} Ni _{17,5} Ge ₈ B ₁₇	0,83 *	9,2

Tableau V-1 : Alliages étudiés avec leur formule chimique et leurs valeurs de J_s et H_c .

* obtenu sous un champ magnétique de 1000 kA.m⁻¹ contre près de 1700 kA.m⁻¹ pour les autres.

Tous ces échantillons ont été obtenus par coulée avec aspiration, sauf les alliages Fe20 et Fe21 synthétisés par injection. Ils ont été produits sous forme de barreaux de 3 mm de diamètre. Nous avons obtenu leur caractérisation structurale en utilisant la diffraction neutronique et leurs caractéristiques magnétiques en les soumettant à un cycle d'hystérésis. Cette dernière mesure étant réalisée par L. Thomas du Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles. Le diamètre de 3 mm est un compromis entre la plus petite dimension mesurable par le dispositif d'hystérésis et le diamètre maximum que nous pensons pouvoir produire sous forme vitreuse ou nanocristallisée, pour cette famille d'alliage.

V-1-b Caractérisations structurales par diffraction neutronique

Les analyses par diffraction neutronique, pratiquées sur chacun des échantillons formés, ont montré qu'aucun d'entre eux n'était complètement vitreux. Beaucoup ont un diagramme de diffraction identique à ceux des alliages Fe1 et Fe2 vus dans le chapitre précédent, ce qui n'est pas vraiment surprenant étant donné que les phases qui cristallisent sont toujours les plus stables de ces compositions complexes. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la figure V-1, qui représente le diagramme de l'échantillon Fe4, nous retrouvons le pic principal précédemment attribué au fer α mais qui est vraisemblablement celui d'une phase métastable, appelée cc (Fe,Ni,Co), contenant à la fois une grande quantité de fer mais aussi du nickel et du cobalt et ayant la structure cristalline de cette phase α Fe. Nous retrouvons également les pics des phases Fe_2Zr et de Fe_3B .

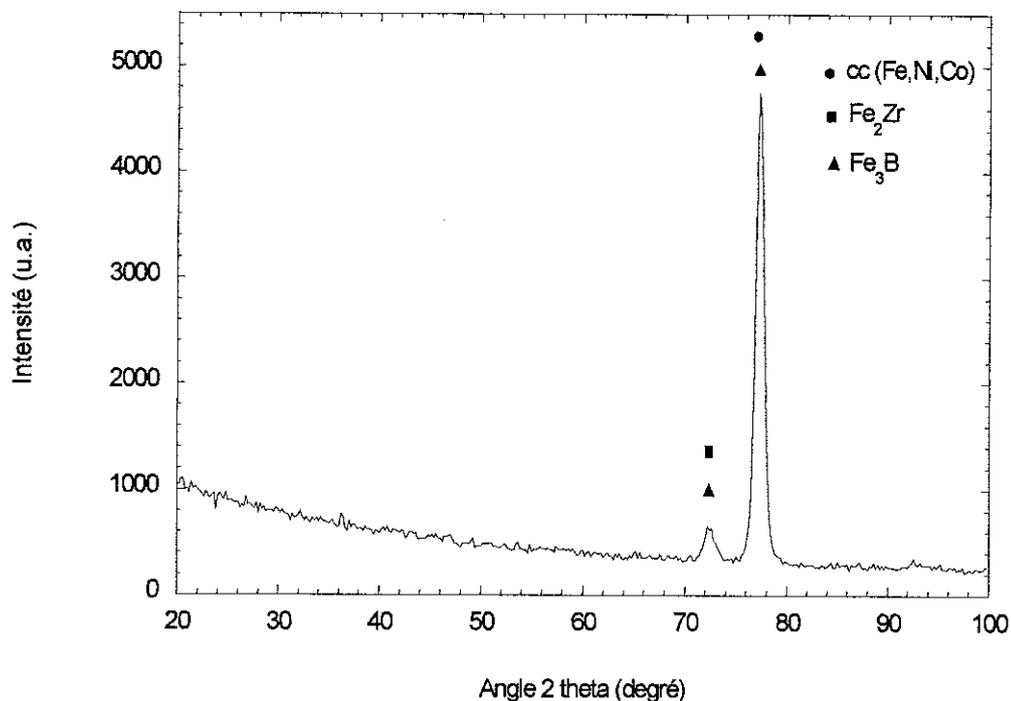


Figure V-1 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe4.

Quelques-uns se différencient tout de même. C'est en particulier le cas des échantillons Fe20 et Fe21 dont nous pouvons voir les diagrammes résultants sur la figure V-2 et la figure V-3.

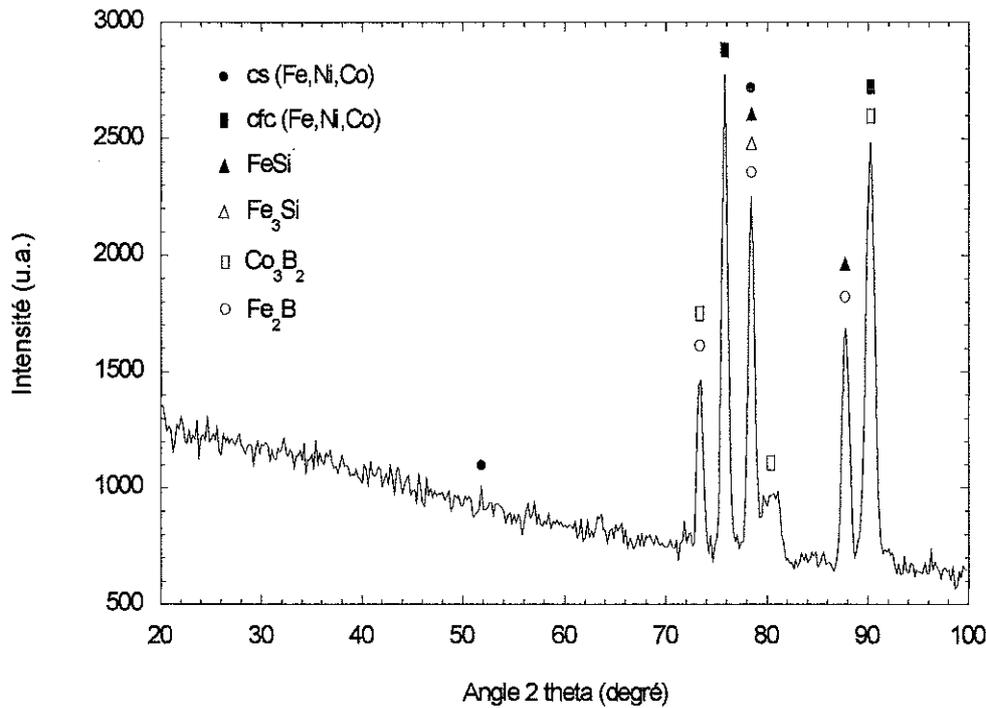


Figure V-2 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe20.

De nombreuses phases peuvent être présentes dans ce matériau sans que nous puissions, d'une part, prétendre toutes les repérer et, d'autre part, déterminer avec certitude celles qui sont réellement apparues. Le cas de l'échantillon Fe2_c vu dans le chapitre précédent nous a clairement montré qu'il fallait être très prudent lors de l'indexation des phases apparaissant dans les matériaux obtenus par trempe.

Néanmoins, des phases de FeSi et de Fe₃Si semblent apparaître sur le diagramme de cet échantillon. De même, nous semblons identifier du Fe₂B et du Co₃B₂ même si le bore gêne considérablement la détection de telles phases par diffraction neutronique, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent au sujet des phases de ZrB₂. Toutefois, ces phases étant

moins riches en bore, nous n'écartons pas complètement cette possibilité. Nous pouvons tout de même remarquer que les pics théoriques d'une phase de Fe_2B sont légèrement décalés par rapport à ceux que nous observons sur ce diagramme. Les pics de la phase obtenue se trouvent effectivement à des d_{hkl} inférieures aux théoriques.

Deux pics majeurs sont situés aux angles $2\theta \cong 75,8^\circ$ et $2\theta \cong 90^\circ$. Ils peuvent s'apparenter à la structure cubique face centrée caractéristique du cobalt, du nickel et à celle d'autres phases, métastables, composées de fer et de nickel comme ($\gamma\text{Fe,Ni}$), de fer et de cobalt comme ($\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co}$) ou encore de cobalt et de nickel comme ($\alpha\text{Co,Ni}$). Ces dernières phases, que nous appellerons cfc (Fe,Ni,Co), ne se forment pas dans des conditions normales de refroidissement. Si nous les obtenons, cela est dû au processus de trempe qui, bien que ne conduisant pas à l'état vitreux, empêche le réarrangement atomique habituel de se produire.

Enfin, nous constatons que le pic situé au niveau de l'angle $2\theta \cong 78^\circ$, en plus d'être caractéristique des phases citées au-dessus, est très proche de celui que nous avons indexé, dans le chapitre précédent, comme correspondant à une phase de structure cristalline cubique centrée caractéristique du fer α , mais contenant une quantité importante d'atomes de nickel et de cobalt, la rendant ainsi métastable. Mais nous remarquons qu'un autre pic est apparu à un angle $2\theta \cong 52^\circ$. Or, ces deux pics pourraient alors tout à fait correspondre à une phase cubique simple de paramètre de maille identique à celui de la phase précédente. En effet, le pic de l'angle $2\theta \cong 78^\circ$ correspond à une diffraction selon les plans (110) de la maille cubique centrée de paramètre de maille $a \cong 2,86 \text{ \AA}$, qui est le paramètre caractéristique de ces phases composées principalement de fer. Or, nous remarquons que si l'atome situé au centre de cette maille cubique centrée, est de nature différente des autres, la symétrie centrée disparaît. Nous nous retrouvons alors dans le cas d'une symétrie cubique simple conservant le même paramètre de maille et laissant apparaître le pic ($hkl = 100$) à un angle proche de $2\theta \cong 52^\circ$. Nous voyons donc que si, au centre de la maille cubique centrée à base de fer, un atome de cobalt ou de nickel prend la place d'un atome de fer, nous nous retrouvons alors bien, du point de vue de la diffraction, dans le cas d'une maille cubique simple caractérisée par les pics situés aux angles $2\theta \cong 52^\circ$ et $2\theta \cong 78^\circ$. Il est donc possible que ces deux pics soient indexés ensemble par une phase cubique simple, appelée cs (Fe,Ni,Co), composée principalement de fer, mais contenant également du cobalt et du nickel. A l'image de la phase cubique centrée, cette phase cs (Fe,Ni,Co), pourrait tout à fait être métastable, étant donné ses conditions de formation.

Il est probable que toutes ces phases ne soient pas présentes dans le matériau mais le diagramme obtenu ne nous permet pas de tirer davantage de conclusions.

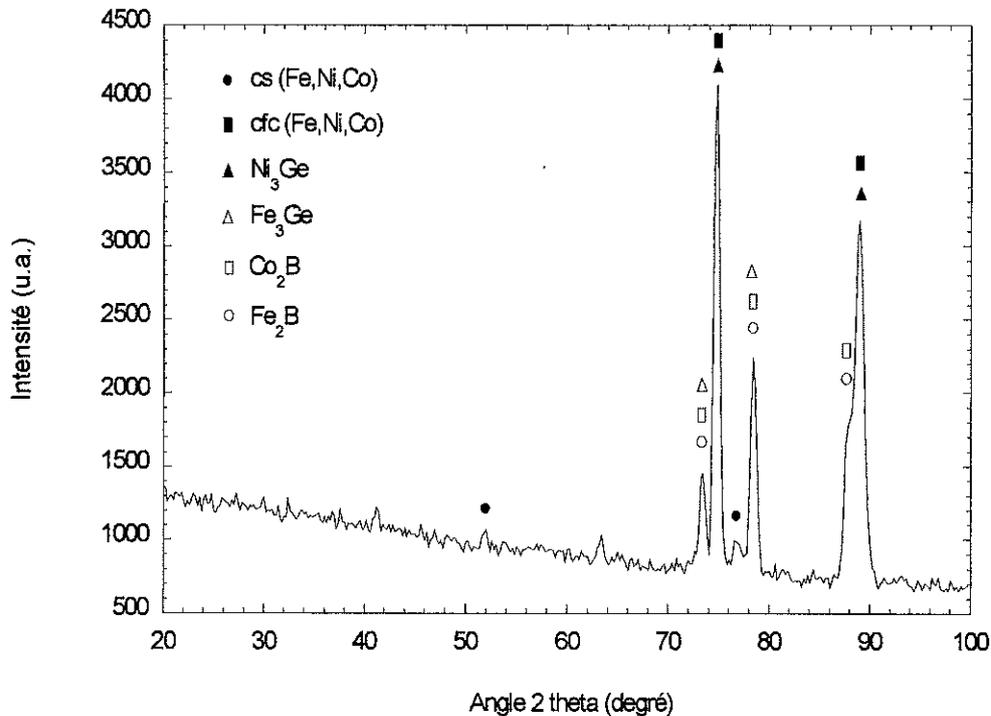


Figure V-3 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe21.

Là encore, il est particulièrement difficile d'indexer le diagramme de façon catégorique. Nous pouvons voir qu'il est, lui aussi, constitué de deux grands pics ressortant nettement des autres. Mais à la différence de ce que nous obtenons pour l'échantillon Fe20, ceux-là sont légèrement décalés sur la gauche, à des angles $2\theta \cong 74,8^\circ$ et $2\theta \cong 88,6^\circ$. Ces deux pics peuvent notamment correspondre à la phase Ni₃Ge, qui est de structure cristalline cubique simple avec un paramètre de maille $a \cong 3,57 \text{ \AA}$. Etant donné la rapidité de la solidification, nous pouvons néanmoins nous demander s'il n'est pas possible d'effectuer également le rapprochement entre ces deux pics et les phases métastables cfc (Fe,Ni,Co) dont nous avons évoqué l'existence pour Fe20, une différence de seulement un degré pour les deux pics étant constatée. Cela semble d'autant plus probable que ces phases ne sont pas de

composition fixe, avec des paramètres cristallins fixes. En effet, ce sont des phases formées de manière variable dans les systèmes ($\gamma\text{Fe,Ni}$), ($\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co}$) et ($\alpha\text{Co,Ni}$) par blocage du réarrangement cristallin habituel, soit par refroidissement trop rapide, soit par chauffage à une température trop faible pour aboutir à une réorganisation rapide.

Nous retrouvons également deux pics au niveau des angles $2\theta \cong 52^\circ$ et $2\theta \cong 77^\circ$. Il apparaît alors logique de faire le rapprochement, cette fois-ci, avec la phase cs (Fe,Ni,Co), indexée pour l'échantillon Fe20.

Enfin, des phases de Fe_2B , de Co_2B et de Fe_3Ge semblent également apparaître sur le diagramme. Comme pour l'échantillon précédent, nous remarquons que les pics de certaines phases sont décalés par rapport aux pics théoriques. C'est ainsi le cas des pics de Fe_2B qui se trouvent à des d_{hkl} légèrement inférieures aux théoriques, alors que pour la phase Co_2B , c'est exactement le contraire. En effet, ces deux phases ont des structures cristallines très proches, et les pics théoriques de Co_2B sont les mêmes que ceux de Fe_2B mais seulement légèrement décalés, de manière uniforme, vers des d_{hkl} plus petits. Ainsi, chaque pic observé sur le diagramme et se rapportant au Fe_2B et au Co_2B , se trouve juste au milieu des pics théoriques de chacune des phases. Nous pouvons alors nous demander, au cas où ces pics se rapportent bien à ces phases, si nous n'observons pas, en fait, une seule phase ayant la structure cristalline des deux précédentes mais avec un paramètre de maille intermédiaire témoignant de la présente, au sein de cette même phase, des atomes de fer et de ceux de cobalt.

V-1-c Caractérisations magnétiques par mesure d'hystérésis

La caractérisation magnétique de chaque échantillon a donc été réalisée en mesurant leur cycle d'hystérésis. Nous pouvons voir, par exemple, le cycle de l'échantillon Fe10 sur la figure V-4. Cette courbe n'a pas été corrigée du champ démagnétisant.

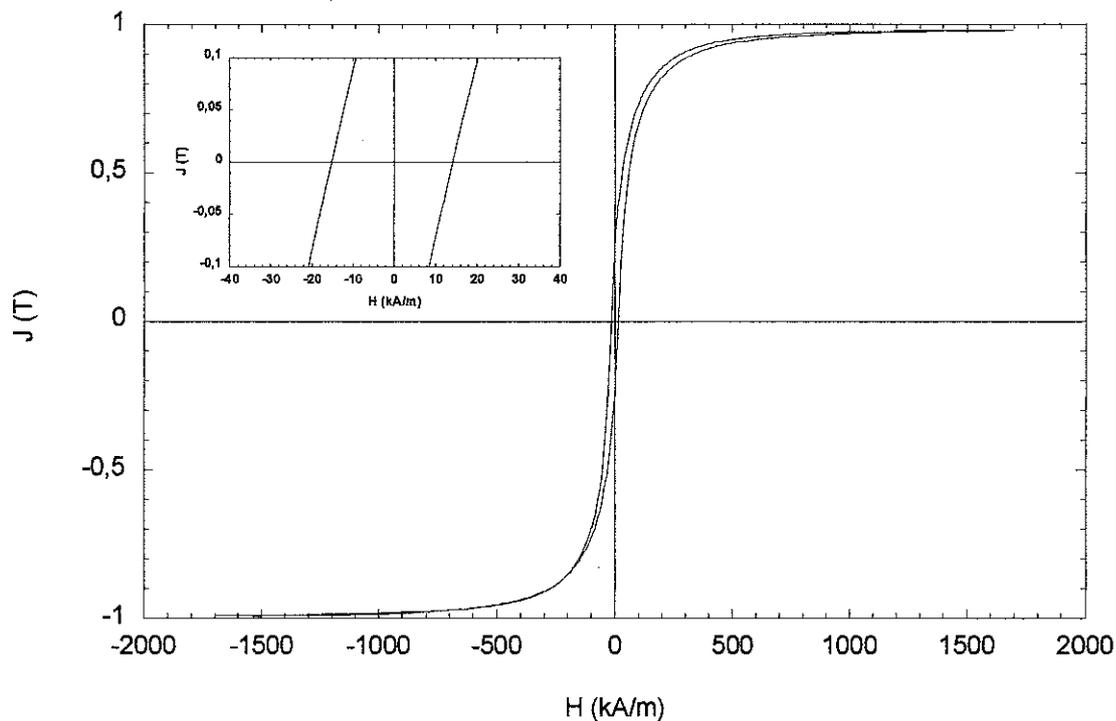


Figure V-4 : Cycle d'hystérésis en champ fort de l'échantillon Fe10.

Ce sont les valeurs que nous avons reportées dans le tableau V-1, à savoir une polarisation à saturation de 0,98 T et un champ magnétique coercitif de $15,2 \text{ kA.m}^{-1}$, plus facilement visible dans l'insert de la figure qui est un agrandissement de la partie centrale du cycle.

Les cycles d'hystérésis des échantillons Fe20 et Fe21 ont tous les deux été représentés sur la figure V-5 où nous obtenons des polarisations à saturation de 0,84 T pour Fe20 et de 0,83 T pour Fe21. L'agrandissement de ces deux cycles nous permet également de vérifier que les champs magnétiques coercitifs sont respectivement de $10,7 \text{ kA.m}^{-1}$ et de $9,2 \text{ kA.m}^{-1}$. Là encore, la courbe n'a pas été corrigée du champ démagnétisant.

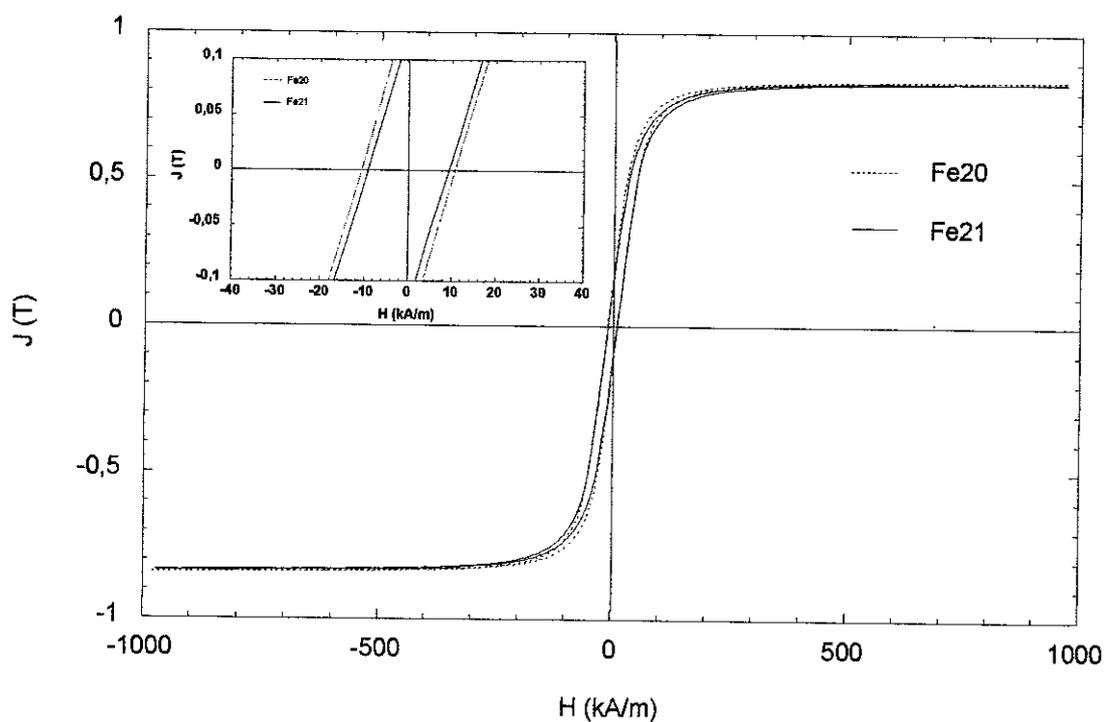


Figure V-5 : Cycle d'hystérésis en champ fort des échantillons Fe20 et Fe21.

V-1-d Conclusion

Ce travail préliminaire nous a donc permis de nous faire une idée des caractéristiques magnétiques des différentes compositions étudiées, tout en sachant que ces caractéristiques peuvent évoluer lorsque le matériau est produit à l'état vitreux. Le but de cette étude était de comparer ces différentes formules chimiques, avant de sélectionner les alliages qui nous semblaient les plus intéressants, et cela pas seulement du point de vue magnétique mais en prenant également en compte le système dont était originaire le matériau.

Nous avons ainsi pu constater que les alliages Fe20 et Fe21, bien qu'étant nettement différents des alliages Fe-Zr-B, possédaient néanmoins des propriétés magnétiques prometteuses. Par ailleurs, le zirconium est totalement absent de ces formules chimiques. Or, connaissant les problèmes que nous a posé la phase ZrB_2 pendant notre étude des alliages d'Inoue et de Chiriak, cela se révèle être particulièrement intéressant. Enfin, le fait que ces compositions se démarquent de celles étudiées dans le chapitre précédent, nous a incité à poursuivre leur analyse plus en détail, malgré une valeur de polarisation à saturation relativement faible dans les deux cas.

V-2 Etudes complémentaires des compositions sélectionnées

V-2-a Alliages Fe20 et Fe21

Nous avons donc choisi de prolonger l'étude de ces deux compositions qui nous ont semblées intéressantes pour les diverses raisons citées au-dessus. Si Fe21 n'a jamais fait l'objet de publication, Fe20 est, quant à elle, inspirée du travail de T. Zhang mené en collaboration avec A. Inoue ([Zha01]). Zhang a principalement étudié la formule $Fe_{30}Co_{30}Ni_{15}Si_8B_{17}$ tout en basant son travail, à plus grande échelle, sur le système $Fe_{75-x-y}Co_xNi_ySi_8B_{17}$. Nous avons choisi, quant à nous, une formule appartenant à ce système mais que Zhang n'a pas étudiée. Ensuite, nous avons repris la base de la formule de Fe20 où nous avons remplacé le silicium par du germanium pour former l'alliage Fe21.

(1) Alliage Fe20

Après avoir formé un cylindre de 3 mm de diamètre qui nous a permis de comparer les caractéristiques magnétiques de cet échantillon avec celles des autres alliages étudiés, et après avoir constaté que celui-ci était cristallisé, avec apparition de multiples phases comme nous l'avons vu sur la figure V-2, nous avons décidé de produire cet alliage sous forme de rubans afin d'étudier, plus particulièrement, ses caractéristiques de stabilité thermique à l'aide du calorimètre différentiel à balayage et son processus de cristallisation par thermodiffraction neutronique.

Nous avons synthétisé un premier ruban, nommé Fe20_b, en utilisant une vitesse de roue de 21 m.s^{-1} , ce qui a conduit à une épaisseur d'approximativement $40 \text{ }\mu\text{m}$. Auparavant, nous avons formé l'alliage par fusion inductive dans le creuset froid.

La caractérisation structurale de ce ruban a été réalisée par diffraction de rayons X (voir figure V-6) et par diffraction neutronique (voir figure V-7). Dans un cas comme dans l'autre, nous observons clairement la "bosse" de diffraction caractéristique de l'état vitreux.

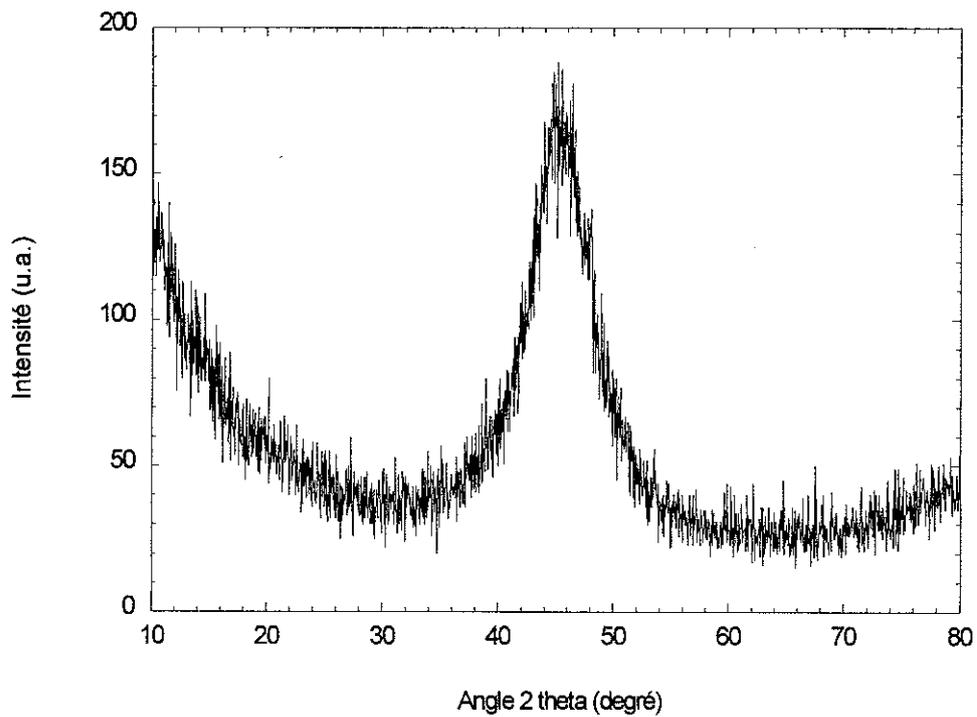


Figure V-6 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe₂₀_b.

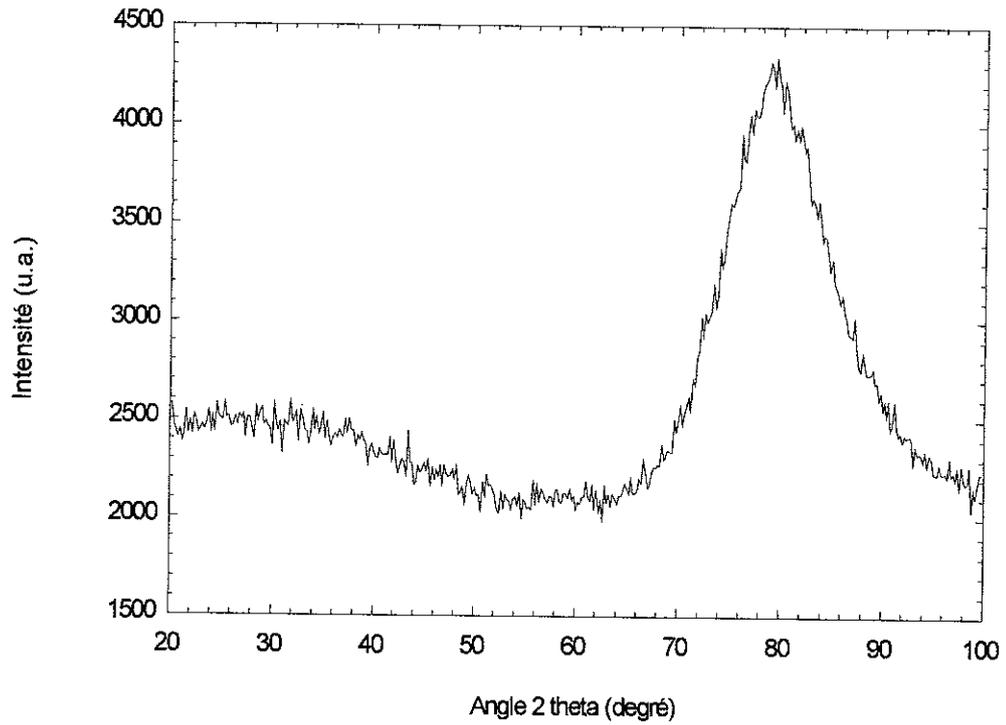


Figure V-7 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe20_b.

Nous avons ensuite cherché à établir les caractéristiques de stabilité thermique de cet alliage à l'aide du dispositif de DSC. Le résultat est reporté sur la figure V-8.

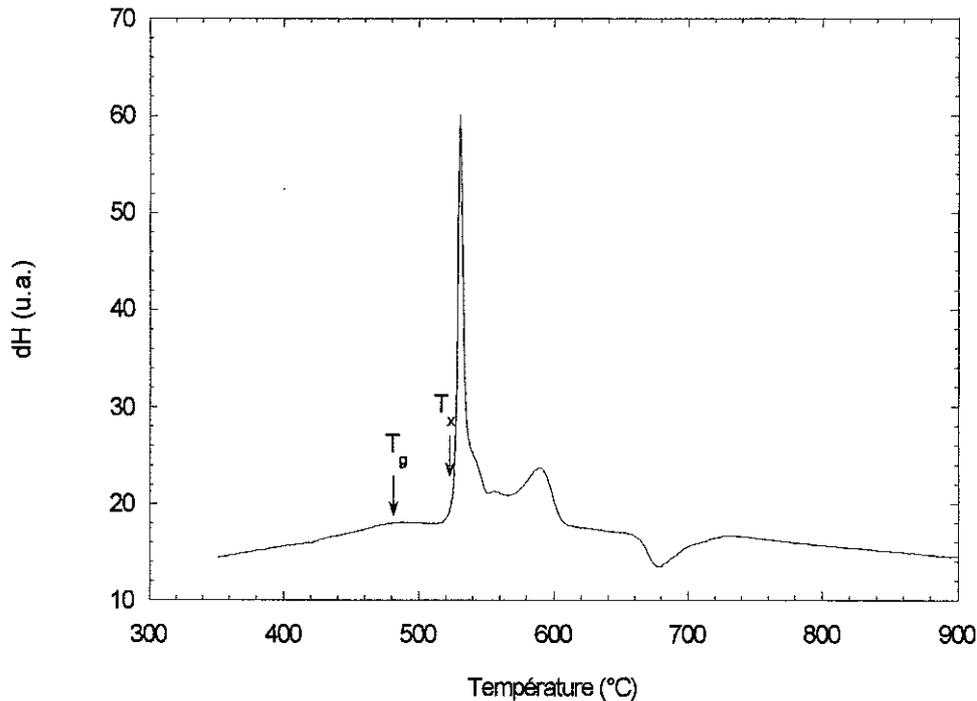


Figure V-8 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe20_b.

Nous obtenons une température de transition vitreuse de 478 °C et une température de première cristallisation de 526 °C. Le domaine de surfusion s'étend donc sur 48 degrés. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour les alliages du groupe de Chiriatic, notamment au niveau de ΔT_x qui est un des critères utilisés pour évaluer la capacité de vitrification des différentes compositions. Un domaine de surfusion d'une cinquantaine de degrés reste néanmoins une valeur importante, justifiant amplement la poursuite de cette analyse. Nous pouvons également observer une seconde cristallisation située à une température proche de 570 °C, ainsi qu'une réaction endothermique débutant entre 650 °C et 660 °C.

Nous avons ensuite étudié la cristallisation de l'échantillon en le soumettant à une thermodiffraction neutronique dont nous pouvons voir le résultat sur la figure V-9.

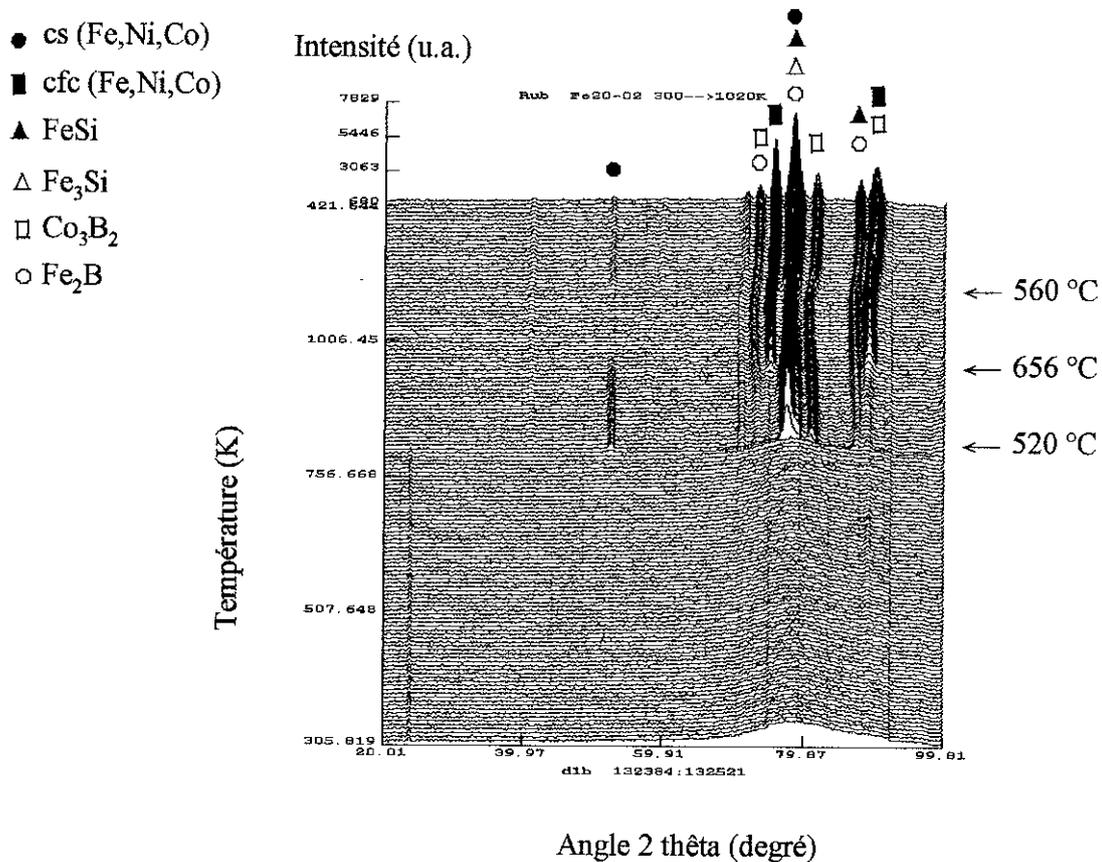


Figure V-9 : Diagramme de thermodiffraction neutronique de l'échantillon Fe20_b.

Le processus de cristallisation de Fe20_b se déroule principalement en deux étapes. La première, à une température proche de 520 °C, voit l'apparition de plusieurs phases, dont certaines métastables, caractérisées par des pics se trouvant aux angles $2\theta \cong 53^\circ$, $2\theta \cong 73^\circ$, $2\theta \cong 78^\circ$, $2\theta \cong 80,6^\circ$ et $2\theta \cong 86,8^\circ$.

La seconde étape du processus de cristallisation, qui se produit à 656 °C, voit la disparition du pic situé à l'angle $2\theta \cong 53^\circ$ et la diminution en intensité de celui de l'angle $2\theta \cong 78^\circ$. Par contre, deux nouveaux pics apparaissent lors de cette deuxième cristallisation, il

s'agit des pics situés aux angles $2\theta \cong 75,3^\circ$ et $2\theta \cong 89,6^\circ$. Une amorce de ce dernier pouvait néanmoins être observée, mais lors de cette seconde cristallisation, de nouvelles phases sont apparues avec ce même angle de diffraction car l'intensité de celui-ci est plus que décuplée.

Nous constatons enfin, lors du refroidissement, qu'une troisième transition apparaît à une température comprise entre 560 et 565 °C. Cette transition est essentiellement marquée par le décalage de certains pics vers des distances interréticulaires inférieures, autrement dit vers des angles 2θ plus grands. Nous constatons, par ailleurs, la réapparition du pic de l'angle $2\theta \cong 53^\circ$, et l'augmentation d'intensité de celui situé à un angle $2\theta \cong 78^\circ$.

En effectuant la comparaison entre ce que nous observons sur ce diagramme et les données obtenues avec la DSC, nous constatons que les températures de première cristallisation correspondent bien dans les deux cas, sachant que les enregistrements de diffraction neutronique ne sont effectués que tous les 10 degrés, entraînant une imprécision de mesure du même ordre de grandeur. La seconde cristallisation observée grâce au calorimètre différentiel à balayage n'est, par contre, pas visible sur le diagramme ci-dessus. Quant à la réaction endothermique du diagramme de DSC, elle correspond à l'important changement de structure se produisant à une température proche de 656 °C. Cette réaction endothermique a donc été produite par la transformation de la phase métastable, qui a abouti à l'apparition de certains pics et le renforcement en intensité de la plupart des autres déjà présents.

Pour effectuer l'indexation des pics, nous pouvons comparer ce diagramme avec celui de l'échantillon coulé en cylindre de 3 mm. Nous remarquons donc une certaine similitude entre ce diagramme et ce que nous obtenons après la seconde cristallisation. Nous constatons d'abord que le pic situé à l'angle $2\theta \cong 75,3^\circ$ qui apparaît lors de la seconde cristallisation et celui de l'angle $2\theta \cong 89,6^\circ$ qui augmente très nettement d'intensité à ce même moment, s'apparentent à ceux que nous avons indexés comme étant caractéristiques du cobalt, du nickel et de phases métastables cfc (Fe,Ni,Co). Nous remarquons néanmoins que ces deux pics ont des d_{hkl} légèrement supérieures à ce que nous avons pour Fe₂₀, donc les angles sont

légèrement plus faibles. Il semblerait alors que nous observions plutôt les phases métastables composées de plusieurs types d'atomes, la petite variation de distance interréticulaire pouvant s'expliquer par la présence en plus grande quantité d'un des types d'atomes plus gros que les autres. C'est le cas de l'atome de fer qui a un rayon atomique légèrement supérieur aux deux autres. Il est, par contre, peu probable que ce soit du cobalt ou du nickel pur car cette hypothèse d'une variation de composition entre les différents éléments de la phase, pour expliquer le décalage, ne peut pas être retenue ici.

Après avoir indexé les phases apparaissant lors de la seconde cristallisation, nous pouvons également déterminer celles qui sont apparues dès 520 °C. Les deux pics des angles $2\theta \cong 78^\circ$ et $2\theta \cong 86,8^\circ$ caractérisent les phases repérées comme étant du FeSi et du Fe₃Si. De plus, ces deux pics sont également caractéristiques du Fe₂B, avec aussi celui de l'angle $2\theta \cong 73^\circ$. Nous devons tout de même noter que les pics théoriques caractéristiques de cette phase sont légèrement décalés vers des d_{hkl} plus grands. De plus, le pic de l'angle $2\theta \cong 73^\circ$, avec ceux des angles $2\theta \cong 80,6^\circ$ et $2\theta \cong 89,6^\circ$ sont représentatifs d'une phase de Co₃B₂. L'indexation de ces phases justifie ainsi l'apparition de ces pics dès la première cristallisation. Ensuite, une phase métastable cubique simple, caractérisée par les pics des angles $2\theta \cong 53^\circ$ et $2\theta \cong 78^\circ$ peut être distinguée. Celle-ci correspond à la phase cs (Fe,Ni,Co) décrite pour l'échantillon Fe20 et composée principalement de fer, mais également de cobalt et de nickel, ce qui la rend métastable, comme supposé pour cet échantillon Fe20. Elle se décompose probablement, lors de la seconde cristallisation, en une autre phase métastable, cfc (Fe,Ni,Co) cette fois-ci, comme nous l'avons vu au-dessus. Cela expliquerait, d'une part, la réaction endothermique observée sur le diagramme de la DSC entre 650 °C et 660 °C, et d'autre part, la diminution en intensité du pic de l'angle $2\theta \cong 78^\circ$ et la disparition de celui de l'angle $2\theta \cong 53^\circ$, toutes deux constatées lors de la deuxième cristallisation du diagramme de thermodiffraction.

Il n'y a, ensuite, aucun changement notable jusqu'à 800 °C, puis, lors du refroidissement, nous avons essayé de comprendre ce qui se passait lors de la troisième transition se produisant à une température comprise entre 560 et 565 °C. Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que cette transition était essentiellement marquée par le décalage de certains pics vers des angles plus grands, par la réapparition du pic de l'angle $2\theta \cong 53^\circ$ et par

le regain d'intensité de celui situé à un angle $2\theta \cong 78^\circ$. Cela témoigne donc de l'évolution de certaines phases présentes dans le matériau lors du refroidissement et confirme ainsi la formation, lors de la montée en température, de la phase métastable cfc (Fe,Ni,Co) et non des autres phases stables dont nous avons parlé. Quant à l'indexation des pics, nous revenons finalement à des paramètres cristallins correspondant mieux à ces diverses phases stables évoquées précédemment, les phases de cobalt et de nickel, que nous pouvons appeler phases stables cfc (Fe,Ni,Co). Nous gardons cette dénomination (Fe,Ni,Co) car nous ne savons pas si c'est bien, par exemple, du cobalt pur sans le moindre atome de fer, que nous obtenons. Mais si des atomes "étrangers" à la phase sont présents à l'intérieur de celle-ci, c'est forcément en petite quantité car nous parlons bien de phases stables. Par ailleurs, cette évolution va, là encore, dans le sens de la décomposition de la phase métastable cfc (Fe,Ni,Co). A cela s'ajoute la réapparition du pic de l'angle $2\theta \cong 53^\circ$ et l'augmentation sensible de l'intensité du pic de l'angle $2\theta \cong 78^\circ$, laissant supposer que nous avons reformé la phase cubique simple qui s'était décomposée vers 656°C . Mais il s'agit très probablement, cette fois-ci, de la phase stable cs (Fe,Ni,Co), étant donné les conditions de formation, bien moins brutales que précédemment. Ce serait donc une structure cubique centrée caractéristique du fer α , conservant des atomes au niveau de la position de l'atome central lui faisant perdre sa symétrie centrale, mais néanmoins en quantité insuffisante pour la rendre métastable.

Il paraît toutefois un peu précipité d'indexer ce diagramme avec certitude. Nous avons ainsi effectué une mesure thermomagnétique sur cet échantillon afin d'obtenir quelques éclaircissements sur la nature des phases ferromagnétiques présentes dans le matériau. Cela a été fait sachant que cet alliage contient une grande quantité d'éléments magnétiques et qu'il est donc probable que plusieurs phases magnétiques soient distinguables sur une telle courbe.

Nous avons donc utilisé la balance thermomagnétique afin d'obtenir cette courbe, qui a été reportée sur la figure V-10.

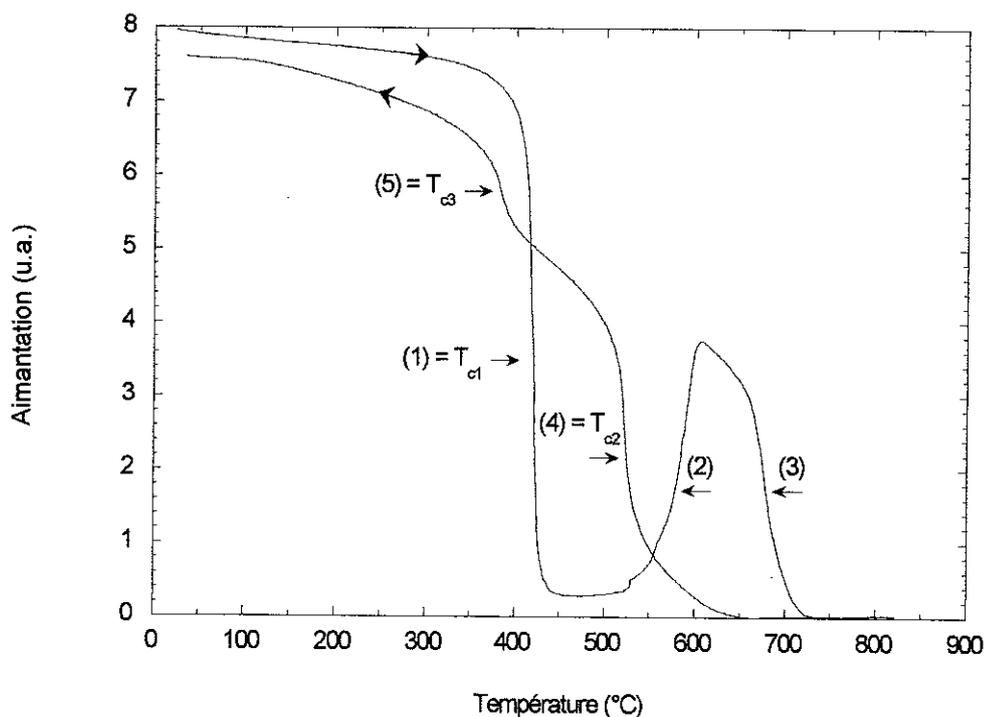


Figure V-10 : Courbe thermomagnétique de l'échantillon Fe20_b.

Nous constatons, tout d'abord, que la courbe de refroidissement n'emprunte pas le chemin inverse de celui observé lors de la montée en température et notamment après les cristallisations. Cela confirme donc qu'une partie, au moins, des phases formées lors du chauffage n'est pas stable. Celles-ci ont donc subi une évolution.

Au cours de la montée en température, nous constatons une première transition magnétique vers 420 °C. Or, à cette température, le matériau est encore à l'état vitreux. Il paraît donc évident de considérer la température de 420 °C comme étant caractéristique de la T_c de la phase vitreuse (T_{c1}). Ensuite, au passage de la température de première cristallisation,

aucune variation de l'aimantation n'est visible. Cela signifie que la phase métastable cs (Fe,Ni,Co) apparue à 520 °C et caractérisée par les pics $2\theta \cong 53^\circ$ et $2\theta \cong 78^\circ$, n'est pas ferromagnétique, en l'état, à une telle température. De plus, nous pouvons nous interroger sur la phase Fe₂B, dont nous avons supposé l'apparition lors de cette première cristallisation. En effet, cette phase possède une température de Curie de 739 °C et est donc encore ferromagnétique au-dessus de 520 °C, ce qui pourrait indiquer son absence du matériau. Néanmoins, nous avons vu que les pics théoriques caractérisant cette phase étaient légèrement décalés vers des d_{hkl} plus grands. La phase apparaissant réellement a donc une composition un peu différente de la composition théorique avec une distance interréticulaire inférieure. Nous pouvons alors nous demander si une phase proche de celle de Fe₂B ne serait tout de même pas apparue mais avec un certain nombre de substitutions d'atomes de fer par du cobalt ou du nickel, par exemple. Quant aux autres phases dont nous avons supposé l'apparition à 520 °C, celles-ci ne sont pas magnétiques à cette température. C'est en particulier le cas de Fe₃Si dont la T_c est de 510 °C.

La seconde transition se produit à une température proche de 570 °C qui est celle de la seconde cristallisation observée sur le diagramme de DSC mais qui n'est caractérisé par aucun évènement particulier sur le diagramme de thermodiffraction. Il est possible que la réaction exothermique observée avec le calorimètre différentiel à balayage ne soit qu'une évolution de phase se produisant sans que de nouveaux pics apparaissent ou disparaissent. Il est notamment possible que ce soit la phase métastable cs (Fe,Ni,Co) qui devienne magnétique, alors qu'elle ne l'était pas lors de sa formation à 520 °C. Cette augmentation de l'aimantation est de courte durée puisqu'elle commence à diminuer dès 600 °C avant de s'écrouler à partir d'une température proche de 660 °C. Cela correspond à la seconde cristallisation du diagramme de thermodiffraction. La phase métastable cfc (Fe,Ni,Co) apparue à ce moment là, n'est donc pas magnétique à cette température. La température de 660 °C doit donc être vue soit comme étant la température de Curie de la phase apparue à 570 °C, soit comme étant la température de sa disparition. Cette dernière hypothèse, la plus probable, est liée au fait que nous n'observons pas le retour à l'état ferromagnétique de cette phase lors du refroidissement. Il n'est cependant pas impossible qu'une phase ayant une T_c de 660 °C, disparaisse par la suite, lors d'un chauffage jusqu'à 800 °C.

Nous voyons donc au refroidissement que l'aimantation n'augmente à nouveau que pour une température proche de 560 °C, qui correspond à la troisième transition observée par

thermodiffraction neutronique et qui est essentiellement marquée par l'évolution progressive de la phase métastable cfc (Fe,Ni,Co), vers une structure cristalline plus proche, notamment, de celle du cobalt α , et par la réapparition de la phase cs (Fe,Ni,Co), maintenant probablement stable. Cela semble donc cohérent avec l'augmentation progressive de l'aimantation caractérisée, par ailleurs, par une accélération subite en dessous de 520 °C (T_{c2}). Cette augmentation peut non seulement correspondre à un réarrangement des phases précitées, favorable au magnétisme, mais aussi au retour à l'état ferromagnétique des phases Fe-Si, qui se produit à une telle température. Nous observons enfin une dernière transition magnétique à une température voisine de 380 °C (T_{c3}). Cela peut correspondre au passage à l'état ferromagnétique d'une phase de nickel de structure cubique faces centrées. En effet, un léger enrichissement en fer ou en cobalt, augmentant ainsi la température de Curie de cette phase, expliquerait la différence observée par rapport à la T_c du nickel pur, qui est de 354 °C.

La figure V-11 présente un résumé des différentes étapes de la transformation de l'échantillon Fe20_b au cours d'un cycle thermique. Ces observations ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage, par thermodiffraction neutronique et par mesure thermomagnétique.

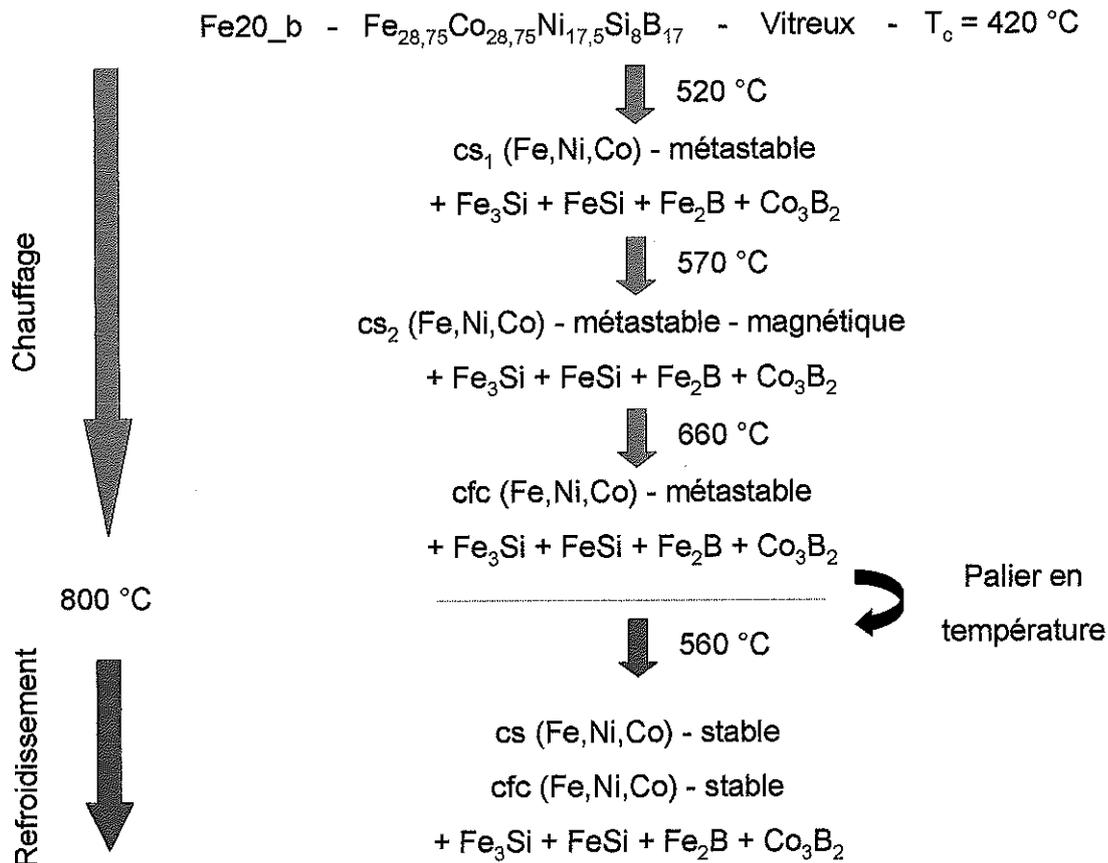


Figure V-11 : Résumé des différentes étapes de la transformation de l'échantillon Fe20_b au cours d'un cycle thermique

Après l'étude des caractéristiques de stabilité thermique et du processus de cristallisation de cet alliage, nous avons voulu savoir si l'épaisseur des rubans pouvait être augmentée de manière significative tout en conservant l'état vitreux. Nous avons ainsi produit un premier ruban de 50 μm d'épaisseur en utilisant une vitesse de roue de $12,5 \text{ m.s}^{-1}$. Une étude par diffraction de rayons X nous ayant prouvé qu'il était parfaitement vitreux, nous avons formé un nouveau ruban en abaissant la vitesse de rotation de la roue à $10,5 \text{ m.s}^{-1}$. Ce ruban, appelé Fe20_c et d'une épaisseur de 80 μm , s'est également révélé vitreux, comme nous pouvons le voir sur la figure V-12 qui représente son diagramme de diffraction de rayons X.

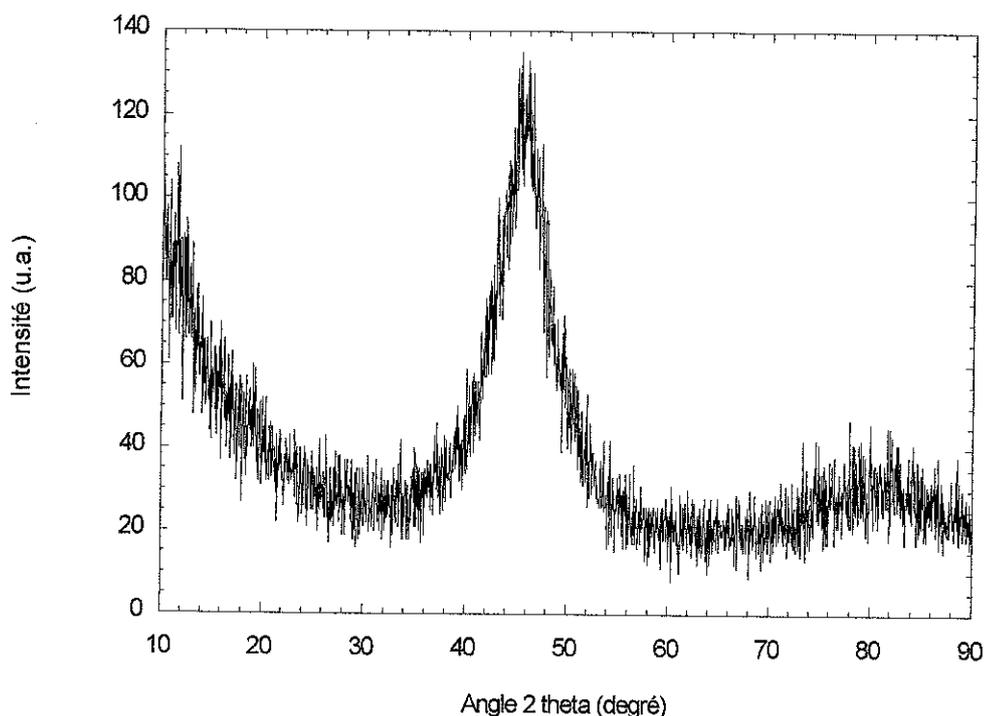


Figure V-12 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe20_c.

Constatant cela, nous avons alors produit un nouvel échantillon, appelé Fe20_d, en coulant cet alliage par injection sous forme de cylindre de 2 mm de diamètre, avec une nouvelle lingotière. Nous avons effectivement vu qu'avec une lingotière de 3 mm de diamètre, le matériau était entièrement cristallisé, mais après avoir constaté que ses capacités de vitrification étaient relativement bonnes et en diminuant sensiblement le diamètre du cylindre, nous espérons que cela soit suffisant pour obtenir un état vitreux. L'état structural de cet échantillon a été déterminé par diffraction neutronique dont le diagramme résultant est visible sur la figure V-13. Nous constatons alors que ce matériau est tout autant cristallisé que Fe20, les mêmes phases apparaissant.

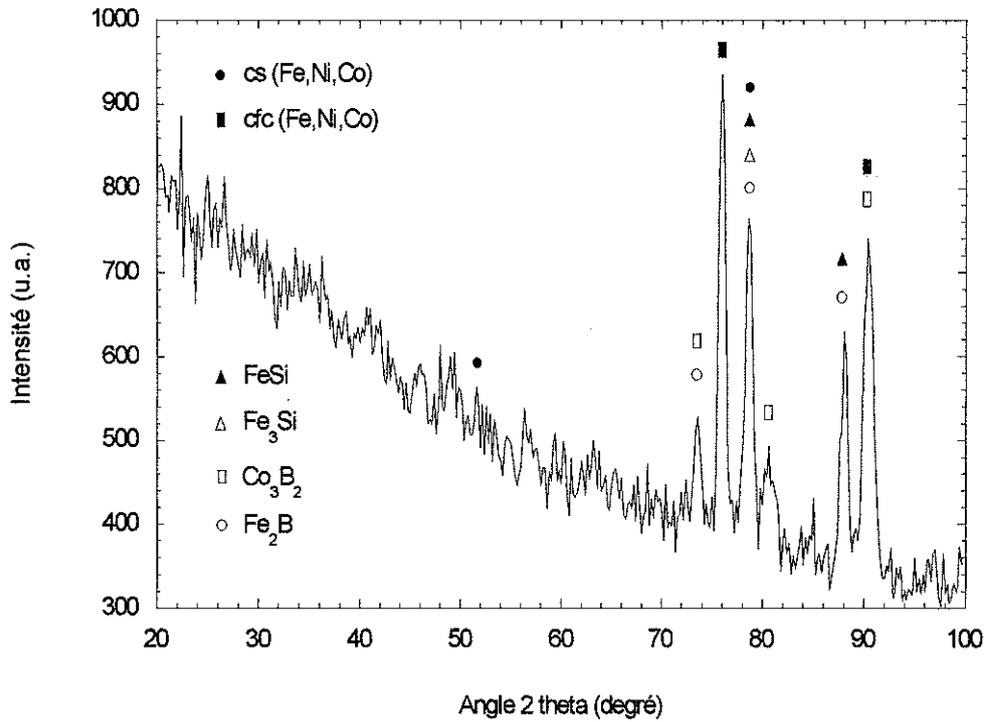


Figure V-13 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe20_d.

(2) Alliage Fe21

Après avoir analysé plus en détail la composition Fe20, nous avons étudié de la même manière la composition Fe21.

Nous avons donc synthétisé un premier ruban, appelé Fe21_b, avec une vitesse de roue de 21 m.s^{-1} . L'épaisseur obtenue est d'approximativement $60 \text{ }\mu\text{m}$. L'alliage avait préalablement été formé par fusion inductive dans le creuset froid.

La caractérisation structurale du ruban a été réalisée par diffraction de rayons X (voir figure V-14).

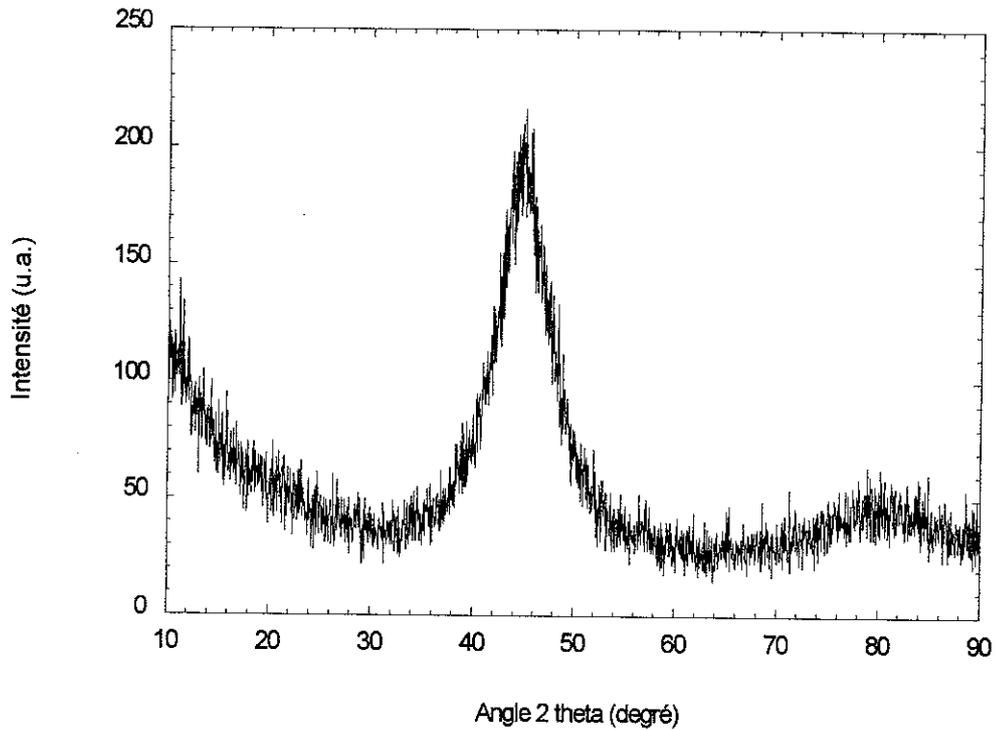


Figure V-14 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe21_b.

Nous constatons que ce ruban est vitreux. Nous avons alors déterminé ses caractéristiques de stabilité thermique grâce au dispositif de DSC, comme nous pouvons le voir sur la figure V-15.

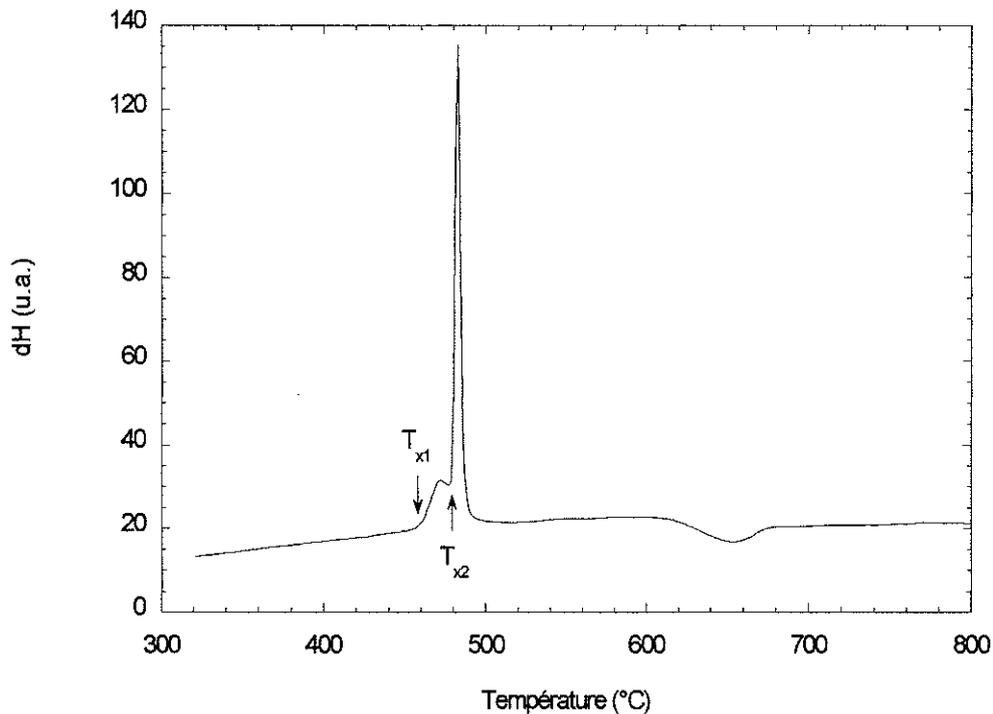


Figure V-15 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe21_b.

Nous constatons alors que le diagramme obtenu est assez inhabituel, sans que cela puisse être dû à une erreur de manipulation car cette mesure a été refaite et a donné un résultat en tout point identique. En effet, si nous voyons très nettement deux réactions exothermiques se suivant et témoignant de la cristallisation de plusieurs phases aux températures de 460 °C pour la première et vers 480 °C pour la deuxième, nous ne distinguons aucune zone de surfusion. Il n'y a donc ni valeur de T_g ni de ΔT_x . L'estimation de la capacité de vitrification de cet alliage n'est, par conséquent, pas possible. Par contre, nous voyons, comme pour l'alliage précédent, une réaction endothermique après les différentes cristallisations. Elle intervient à une température proche de 620 °C.

La cristallisation de cet échantillon a ensuite été analysée par thermodiffraction neutronique dont nous voyons le diagramme sur la figure V-16.

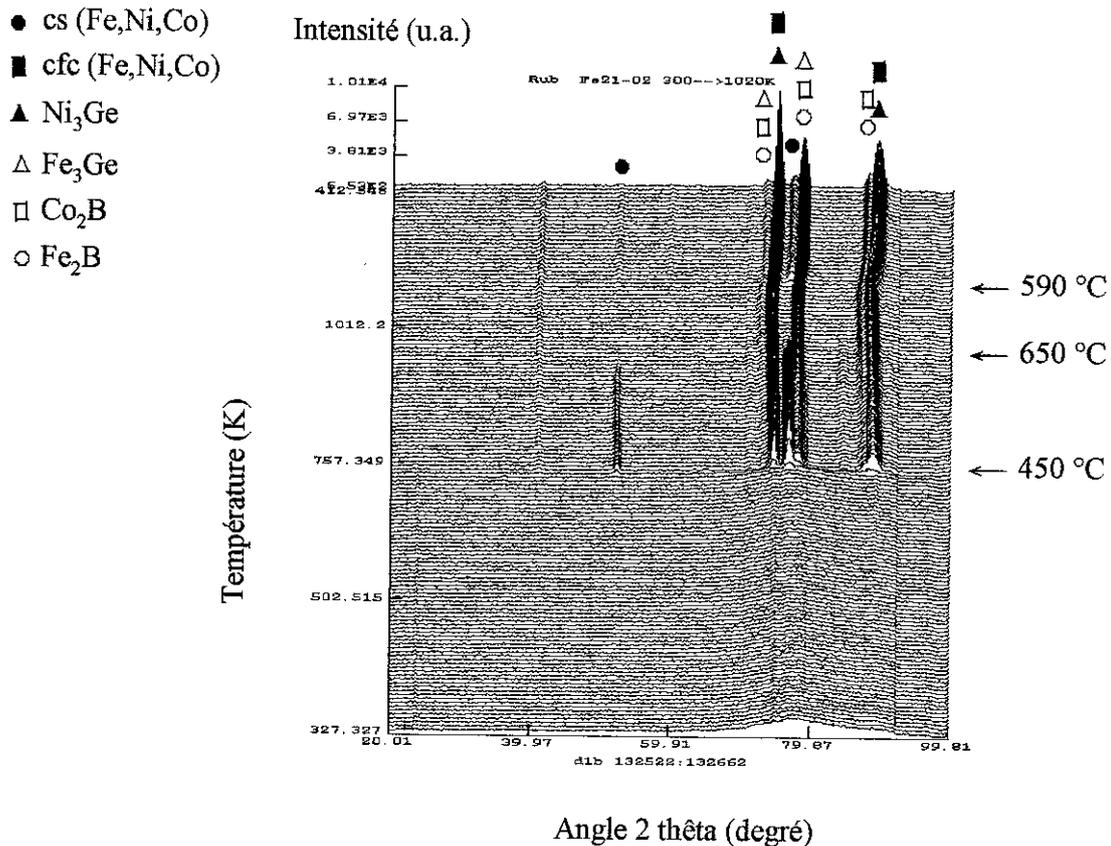


Figure V-16 : Diagramme de thermodiffraction neutronique de l'échantillon Fe21_b.

Comme pour le précédent échantillon, le processus de cristallisation de Fe21_b se déroule en deux étapes. La première se produit à une température de 450 °C et la seconde vers 650 °C. Lors de la première cristallisation, nous voyons apparaître des pics aux angles suivants : $2\theta \cong 52,6^\circ$, $2\theta \cong 72,2^\circ$ (pic de faible intensité), $2\theta \cong 74,1^\circ$, $2\theta \cong 77^\circ$, $2\theta \cong 77,6^\circ$, $2\theta \cong 87,2^\circ$ (pic de faible intensité) et $2\theta \cong 88,3^\circ$. La seconde étape se caractérise par la disparition du pic de l'angle $2\theta \cong 52,6^\circ$ et de celui situé en $2\theta \cong 77^\circ$. Nous observons également l'évolution d'autres pics. Ainsi, ceux des angles $2\theta \cong 74,1^\circ$, $2\theta \cong 77,6^\circ$ et $2\theta \cong 88,3^\circ$ voient leur intensité progresser sensiblement.

Enfin, nous constatons qu'une troisième transition apparaît lors du refroidissement, à une température légèrement inférieure à 590 °C. Comme pour l'échantillon Fe20_b, cette transition est surtout caractérisée par le décalage des pics vers des angles 2θ plus grands, c'est à dire avec des distances interréticulaires plus petites et par la réapparition, avec de faibles intensités, des pics des angles $2\theta \cong 52,6^\circ$ et $2\theta \cong 77^\circ$.

En comparant ces données avec celles obtenues avec la DSC, nous retrouvons approximativement les mêmes températures de première cristallisation mais nous n'observons pas la seconde réaction se produisant entre 15 et 20 degrés après la première, d'après la mesure de la DSC. Etant donné que les séries de diffraction neutronique se font tous les 10 degrés, il n'est cependant pas surprenant que la distinction entre ces deux cristallisations ne puisse pas être faite. Par ailleurs, la réaction endothermique observée grâce au calorimètre différentiel à balayage correspond approximativement à l'important changement de structure qui se produit vers 650 °C. Cette réaction endothermique semble donc avoir été produite par l'évolution des phases constatée sur le diagramme, tout comme cela avait été le cas pour l'échantillon Fe20_b.

Afin d'indexer le diagramme, nous pouvons effectuer la comparaison avec celui de la diffraction neutronique de l'échantillon Fe21 coulé en cylindre de 3mm, comme dans le cas précédent puisqu'il existe un certain nombre de ressemblances entre ce diagramme et celui obtenu lors de la thermodiffraction. Nous retrouvons donc les principaux pics indexés pour Fe21.

Nous constatons, tout d'abord, que parmi les pics apparus lors de la première cristallisation, ceux situés en $2\theta \cong 52,6^\circ$ et en $2\theta \cong 77^\circ$, et qui disparaissent à 650 °C, correspondent à la phase métastable cubique simple, cs (Fe,Ni,Co), composée de fer, de nickel et de cobalt. Nous voyons ensuite que les pics situés aux angles $2\theta \cong 74,1^\circ$ et $2\theta \cong 88,3^\circ$ sont ceux attribués à la phase Ni_3Ge et à la phase métastable cfc (Fe,Ni,Co). Or, ces deux pics augmentent considérablement d'intensité lors de l'évolution de la structure, vers

650 °C, lorsque la phase métastable cs (Fe,Ni,Co) disparaît. Plusieurs cas peuvent alors être imaginés : soit la phase Ni₃Ge était la seule présente dès la première cristallisation et, à 650 °C, la phase cs (Fe,Ni,Co) s'est décomposée en cfc (Fe,Ni,Co), comme cela c'est produit pour l'alliage Fe20, soit la phase cfc (Fe,Ni,Co) est apparue dès la première cristallisation et, à 650 °C, la décomposition de la phase cs (Fe,Ni,Co) l'a renforcée, que la phase Ni₃Ge soit elle-même présente dans le matériau ou non. Dans tous les cas, cette décomposition expliquerait alors la réaction endothermique observée sur le diagramme de DSC à cette température.

Enfin, nous retrouvons dès la première cristallisation, les phases Fe₂B, Co₂B et Fe₃Ge, indexées par les pics situés aux angles $2\theta \cong 72,2^\circ$ et $2\theta \cong 77,6^\circ$, ainsi que par celui de l'angle $2\theta \cong 87,2^\circ$ pour les deux borures. Nous remarquons, là encore, que les pics se rapportant au Fe₂B et au Co₂B sont légèrement décalés par rapport à leurs pics théoriques, de manière similaire à ce que nous avons indiqué pour l'échantillon Fe21.

Ne sachant pas avec certitude les phases réellement présentes et celles qui ne le sont pas, il est difficile de déterminer clairement ce qui s'est produit au cours de la montée en température.

Après une montée à 800 °C, lors du refroidissement, il se produit une troisième transition à une température comprise entre 585 et 590 °C. Comme nous l'avons vu, au-dessus, cette transition est surtout marquée par le décalage des pics vers des angles 2θ plus grands et par la réapparition, avec de faibles intensités, des pics situés aux angles $2\theta \cong 52,6^\circ$ et $2\theta \cong 77^\circ$. Nous nous retrouvons dans une situation très proche de celle de Fe20. En effet, nous constatons que certaines phases présentes dans le matériau ont évolué pendant le refroidissement. Cela confirme, en particulier, la formation lors de la montée en température, d'une phase métastable. Cette phase cfc (Fe,Ni,Co) a donc évoluée pour redonner, là encore, des phases stables cfc (Fe,Ni,Co) aux paramètres cristallins plus proches du cobalt pur ou du nickel pur (tous deux cubiques faces centrées). La dénomination (Fe,Ni,Co) a été conservée pour la même raison que précédemment. La réapparition des pics des angles $2\theta \cong 52,6^\circ$ et $2\theta \cong 77^\circ$ laisse supposer que nous avons reformé une phase cs (Fe,Ni,Co). Il s'agirait, là encore, de la phase stable cs (Fe,Ni,Co), étant donné les conditions de formation.

A l'image de ce que nous avons fait pour l'alliage Fe20_b, nous avons effectué une mesure thermomagnétique sur cet échantillon, espérant ainsi mieux comprendre ce qu'il se produit dans le matériau. Là encore, nous avons fait cela en sachant que nous pourrions probablement distinguer plusieurs phases magnétiques sur cette courbe, étant donné la grande quantité d'éléments magnétiques présents dans la composition.

Nous avons donc utilisé la balance thermomagnétique. La courbe obtenue a été reportée sur la figure V-17.

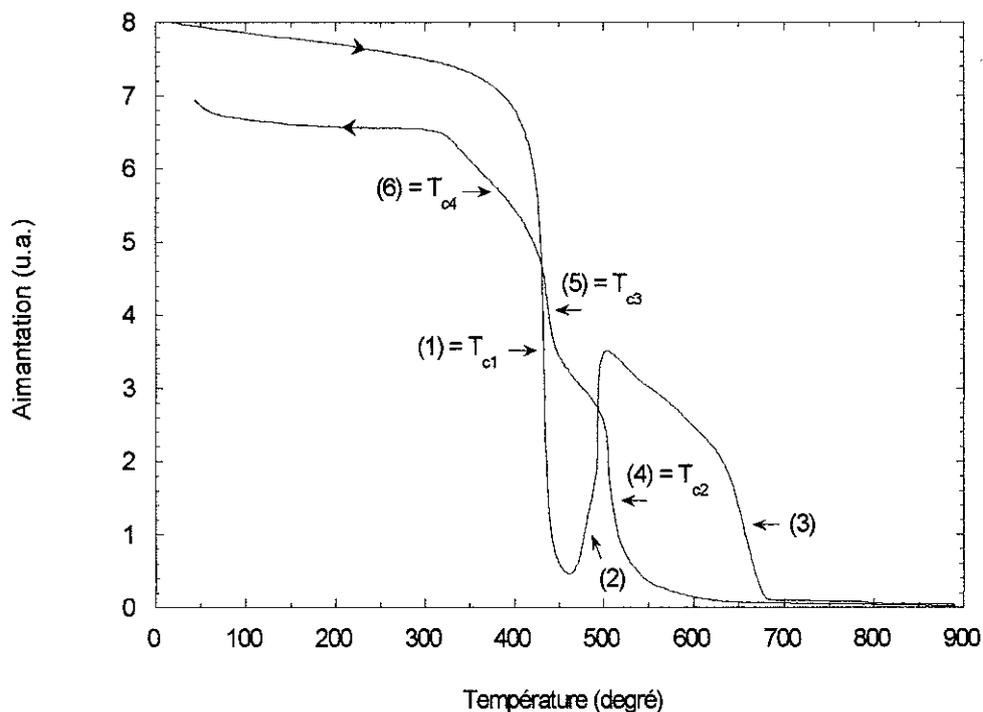


Figure V-17 : Courbe thermomagnétique de l'échantillon Fe21_b.

Nous constatons que cette courbe ressemble beaucoup à celle de l'échantillon Fe20_b même si les températures des transitions magnétiques sont parfois différentes. Ainsi, la première particularité que nous pouvons remarquer est que cette courbe n'emprunte pas, lors

du refroidissement, le chemin inverse de celui qu'elle a pris pendant la montée en température. Nous pouvons donc confirmer, là encore, qu'une partie des phases apparues lors du chauffage n'est pas stable.

La première transition magnétique apparaît vers 430 °C (T_{c1}), soit pratiquement à la même température que pour Fe20_b. Il s'agit vraisemblablement du passage de la température de Curie de la phase vitreuse. Mais à la différence de Fe20_b, la T_c de la phase vitreuse de cet échantillon apparaît alors particulièrement proche de la température de première cristallisation qui se produit vers 460 °C, d'après le diagramme de DSC. Cette température marque d'ailleurs le début d'une augmentation de l'aimantation se déroulant avec deux températures de transition successives, la première étant vers 480 °C. Si aucun changement notable, à une telle température, ne peut être vu sur le diagramme de thermodiffraction, nous constatons que le second pic de cristallisation repéré sur le diagramme de la DSC, et qui caractérise d'ailleurs la réaction exothermique la plus importante, se produit justement à cette température. Le lien entre cette transition magnétique et la cristallisation observée à cette même température, paraît donc évident. De plus, nous pouvons penser que cette transition est due à la phase métastable cs (Fe,Ni,Co) dont nous avons parlé précédemment. En effet, d'une part nous voyons disparaître l'aimantation vers 650 °C qui est justement la température à laquelle cette phase disparaît et d'autre part, comme nous l'avons signalé précédemment, le retour à l'état ferromagnétique de cette phase n'apparaît pas lors du refroidissement. Cette transition magnétique semble donc correspondre à une évolution des phases présentes dans le matériau plutôt qu'au franchissement d'une température de Curie. Cela signifie également que les phases métastables cfc (Fe,Ni,Co) ne sont pas ferromagnétiques à de telles températures. Nous pouvons remarquer que la composition métastable cs (Fe,Ni,Co), formée dans le cas de cet échantillon, est ferromagnétique dès 480 °C, ce qui n'a pas été le cas avec l'échantillon Fe20. Cela doit être relié au fait que même si nous leur donnons un nom identique, caractérisant leur structure cristalline et les éléments les composant, ces phases ont très probablement des compositions suffisamment différentes pour modifier leurs propriétés magnétiques tout en conservant un même arrangement cristallin. Les caractéristiques magnétiques de ces phases dépendent de leur composition et donc de leurs conditions de formation, deux paramètres que nous ne contrôlons pas. Nous avons d'ailleurs vu dans le cas de l'alliage Fe20 que l'aimantation semblait bien liée à une phase métastable cs (Fe,Ni,Co), mais celle-ci n'apparaissait pas immédiatement, lors de la première cristallisation. Enfin,

comme nous l'avons dit pour l'échantillon Fe20_b, cette disparition de l'aimantation vers 650 °C nous conduit à nous interroger sur la présence de la phase Fe₂B, dont la température de Curie est de 739 °C et dont nous avons supposé l'apparition lors de la première cristallisation. Néanmoins, là non plus, nous ne pouvons pas être catégorique et cela pour la même raison que pour Fe20_b. Cela est d'autant plus vrai dans ce cas que, comme nous l'avons dit pour Fe21, il est possible que les pics attribués au Fe₂B et au Co₂B décrivent, en fait, une phase ayant la structure cristalline de ces deux phases, mais avec un paramètre de maille intermédiaire indiquant la présence, au sein de la même phase, des atomes de fer et de ceux de cobalt. Cela aurait notamment une influence sur la température de Curie de la phase.

Lors du refroidissement, nous n'observons donc pas de transition magnétique à 650 °C. L'augmentation de l'aimantation se produit à des températures inférieures et en trois étapes. La première a lieu vers 510 °C (T_{c2}), suivie d'une seconde transition magnétique à une température comprise entre 430 et 440 °C (T_{c3}) et enfin d'une troisième proche de 370 °C (T_{c4}). Sachant que la troisième évolution de phases, visible sur le diagramme de thermodiffraction, se produit à une température comprise entre 585 et 590 °C, nous pouvons supposer que les transitions magnétiques ne correspondent pas à des formations de phases mais plutôt à des passages de T_c , à moins que des évolutions de phases se produisent à des températures inférieures à 585 °C sans changement de structure cristalline. A l'image de ce que nous avons dit pour l'échantillon Fe20_b, la T_{c4} qui est proche de 370 °C, peut correspondre au passage à l'état ferromagnétique d'une phase de nickel de structure cubique faces centrées. La différence de température peu importante par rapport à la T_c du nickel pur, qui est de 354 °C, pouvant être expliquée par un léger enrichissement en fer ou en cobalt, qui augmente la température de Curie de cette phase.

Afin de vérifier l'état de stabilité des phases obtenues à la fin du cycle thermique, nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation de ce même échantillon au cours d'un second cycle. Le résultat a été reporté sur la figure V-18.

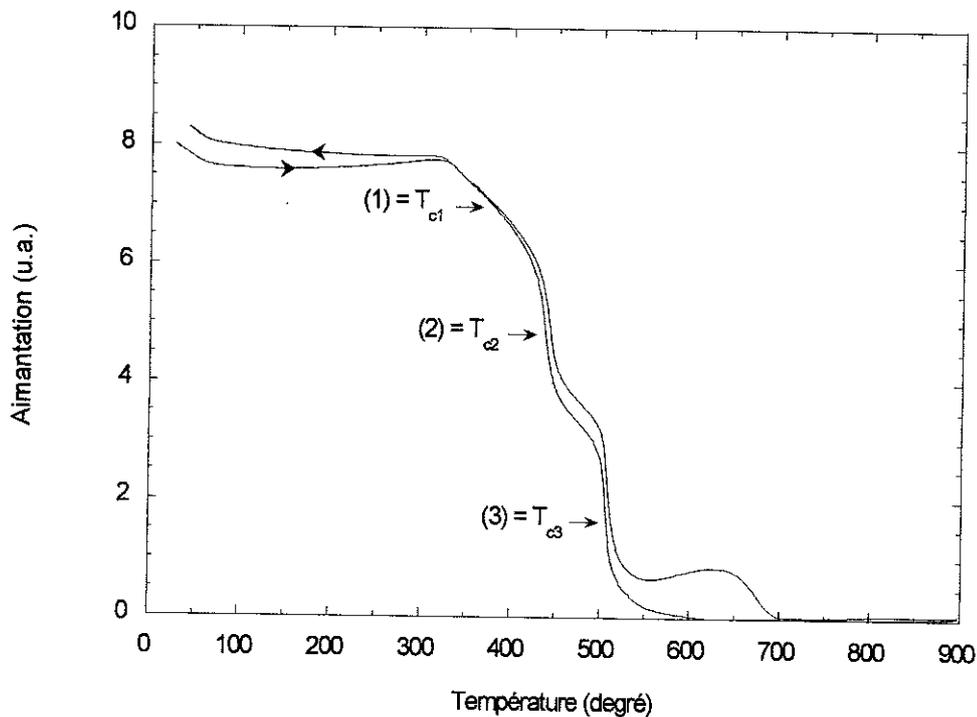


Figure V-18 : Seconde courbe thermomagnétique de l'échantillon Fe21_b.

Nous constatons alors que les courbes de montée et de descente en température sont très semblables. Nous pouvons simplement voir une légère différence au-dessus de 400 °C, où la courbe d'aimantation lors du chauffage est quelque peu supérieure à celle du refroidissement. Cela est probablement dû à un résidu de phase métastable cs (Fe,Ni,Co) qui n'avait pas fondu lors de la première mesure et dont nous observons, à nouveau, la disparition à 650 °C. Hormis cela, nous retrouvons les trois mêmes transitions magnétiques avec des T_c identiques. Ces deux courbes sont d'ailleurs également similaires de celle de la descente en température de la figure V-17. Cela prouve bien que les trois phases magnétiques, dont nous pouvons observer les températures de Curie de 370 °C (T_{c1}), 435 °C (T_{c2}) et 510 °C (T_{c3}), sont bien stables.

Comme pour Fe20_b, nous avons résumé les différentes étapes de la transformation de l'échantillon Fe21_b au cours d'un cycle thermique. Ce résumé a été reporté sur la figure V-19. Les observations ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage, par thermodiffraction neutronique et par mesure thermomagnétique.

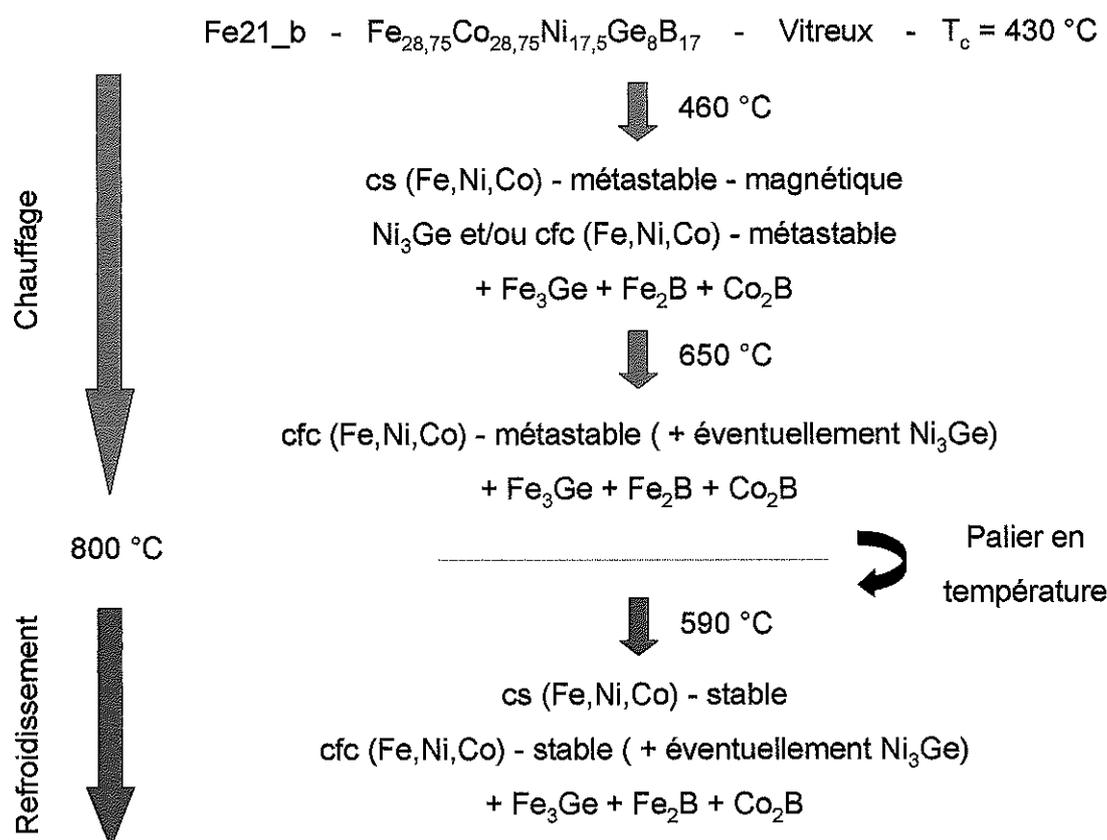


Figure V-19 : Résumé des différentes étapes de la transformation de l'échantillon Fe21_b au cours d'un cycle thermique

De manière similaire à ce que nous avons fait pour l'alliage Fe20, nous avons ensuite voulu savoir si l'épaisseur du ruban pouvait être nettement augmentée sans qu'il ne cristallise. Nous avons ainsi produit plusieurs rubans en diminuant la vitesse de rotation de la roue. Les études par diffraction de rayons X nous ont prouvé qu'ils étaient tous à l'état vitreux. Nous sommes enfin arrivés à une épaisseur de 90 μm en utilisant une vitesse de roue de $10,5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce ruban, appelé Fe21_c, a également été analysé par diffraction de rayons X. Son diagramme

de diffraction, représenté sur la figure V-20, nous montre clairement qu'il est, lui aussi, vitreux.

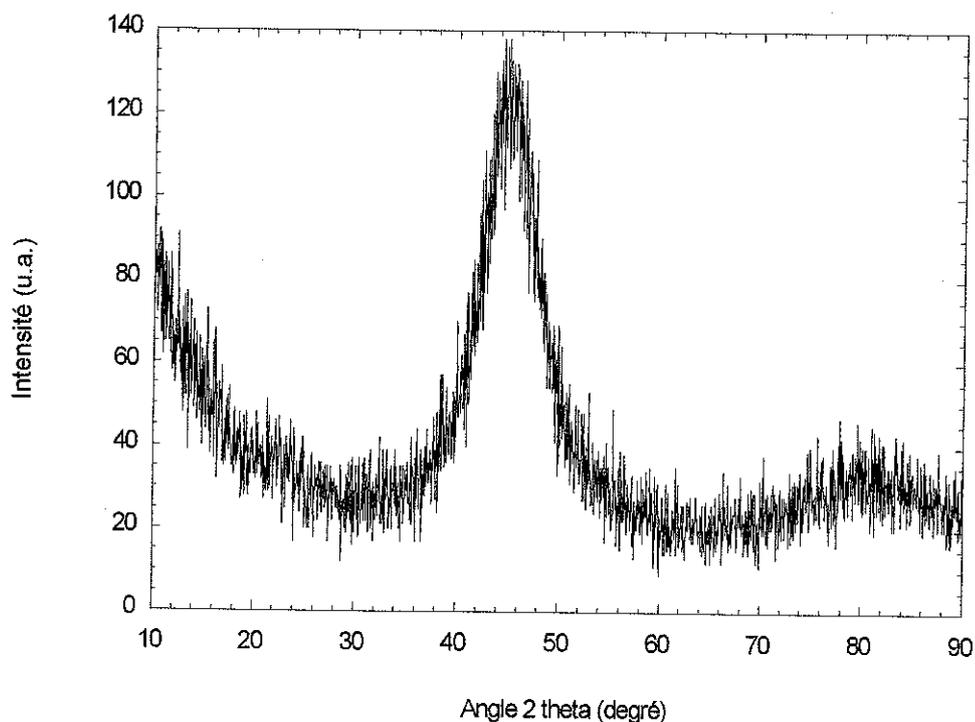


Figure V-20 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe21_c.

Là encore, à la suite de la synthèse de rubans épais, nous avons décidé de produire un nouvel échantillon en injectant l'alliage dans la lingotière de 2 mm de diamètre. Nous avons déterminé l'état structural de cet échantillon, appelé Fe21_d, par diffraction neutronique. Le diagramme obtenu a été reporté sur la figure V-21. Nous voyons clairement que ce matériau est cristallisé. Nous observons ainsi les mêmes phases que pour l'échantillon Fe21 après cristallisation in situ.

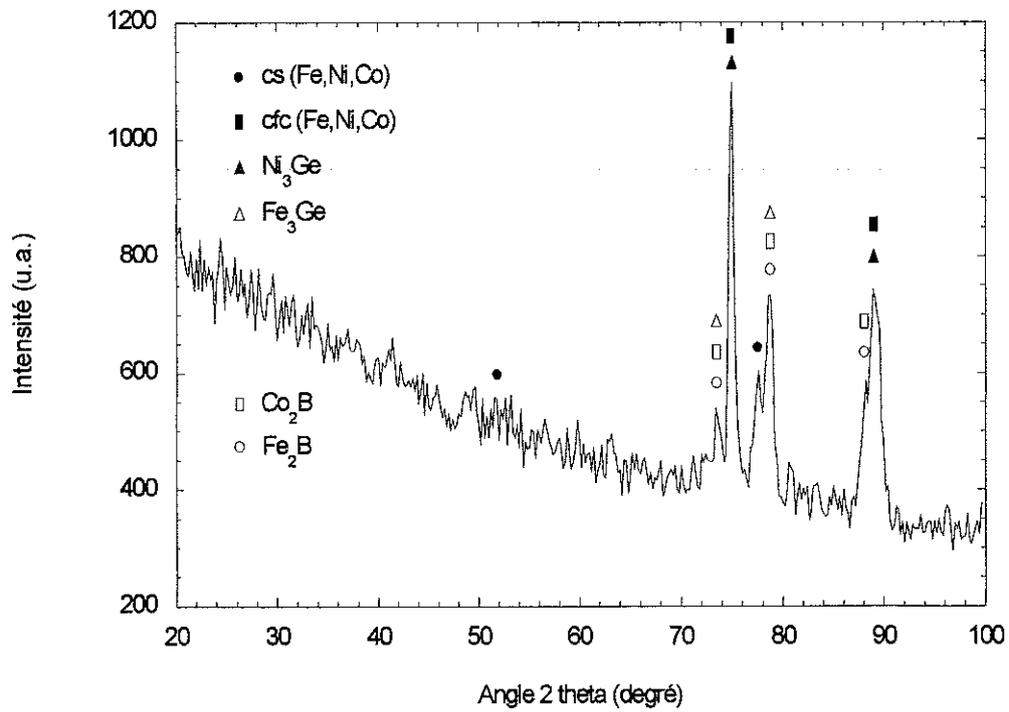


Figure V-21 : Diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon Fe21_d.

V-2-b Alliage Fe25

Après avoir étudié les alliages d'Inoue et de Chiriac essentiellement sous leur forme massive, et après avoir analysé ci-dessus des alliages qui s'en éloignaient sensiblement, nous avons voulu étudier des compositions chimiques qui sont à la fois proche des formules du chapitre IV, tout en étant pauvre en zirconium, afin d'essayer de contourner le problème récurant de la phase ZrB_2 apparaissant lors de la fusion et lors de la solidification.

Nous avons pour cela, formé une première série de rubans de formule chimique $Fe_{56}Co_7Ni_7Ti_{7,5}Nb_{2,5}B_{20}$, ne contenant donc aucun atome de zirconium. Cette composition, appelée Fe24, nous a révélé une capacité de vitrification particulièrement faible avec un domaine de surfusion inférieur à 30 degrés et avec une apparition des premiers pics de cristallisation pour les rubans dont l'épaisseur dépassait 50 μm .

Nous avons donc décidé de remplacer une partie du titane de la composition par du zirconium donnant ainsi la formule chimique $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{1,5}Ti_6Nb_{2,5}B_{20}$, appelée Fe25.

Un premier ruban, Fe25_a, a été produit en utilisant une vitesse de roue de 21 $m.s^{-1}$ donnant une épaisseur d'une cinquantaine de microns. L'alliage avait été formé par fusion inductive dans le creuset froid avant d'être injecté. Une peau très fine a été observée à la surface de l'alliage pendant la fusion.

L'étude structurale de cet échantillon a été réalisée par diffraction de rayons X. Le résultat est représenté sur la figure V-22 où nous voyons clairement que Fe25_a est à l'état vitreux.

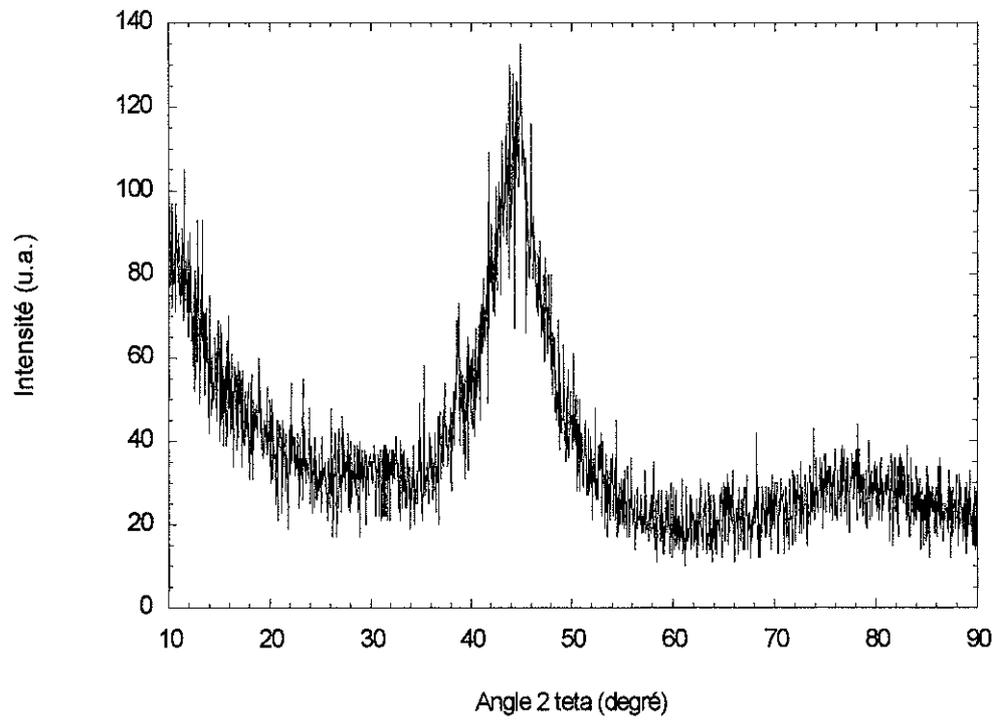


Figure V-22 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe25_a.

Nous avons ensuite pu obtenir les caractéristiques de stabilité thermique du matériau à l'aide du calorimètre différentiel à balayage dont la courbe résultante est visible sur la figure V-23.

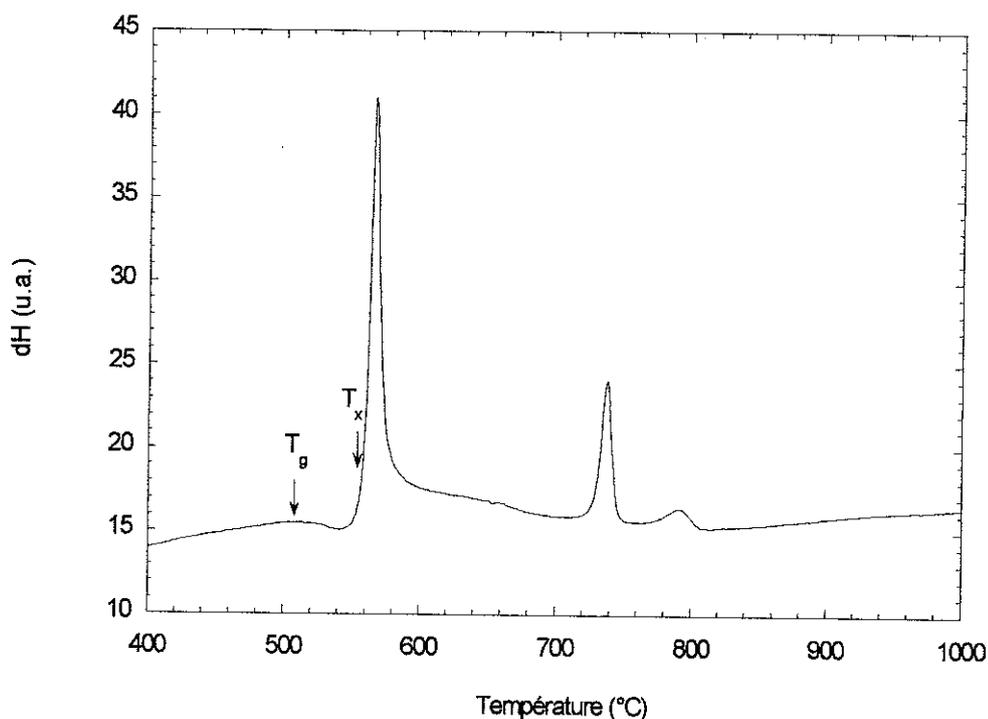


Figure V-23 : Diagramme de DSC de l'échantillon Fe25_a.

La transition vitreuse intervient à 508 °C et la première cristallisation à 558 °C, ce qui donne un domaine de surfusion de 50 degrés. Cette valeur de ΔT_x est tout à fait raisonnable. Nous distinguons également deux autres cristallisations, l'une vers 740 °C et l'autre proche de 780 °C.

Nous avons ensuite poursuivi l'étude de cet échantillon en le soumettant à une thermodiffraction neutronique, comme nous pouvons le voir sur la figure V-24.

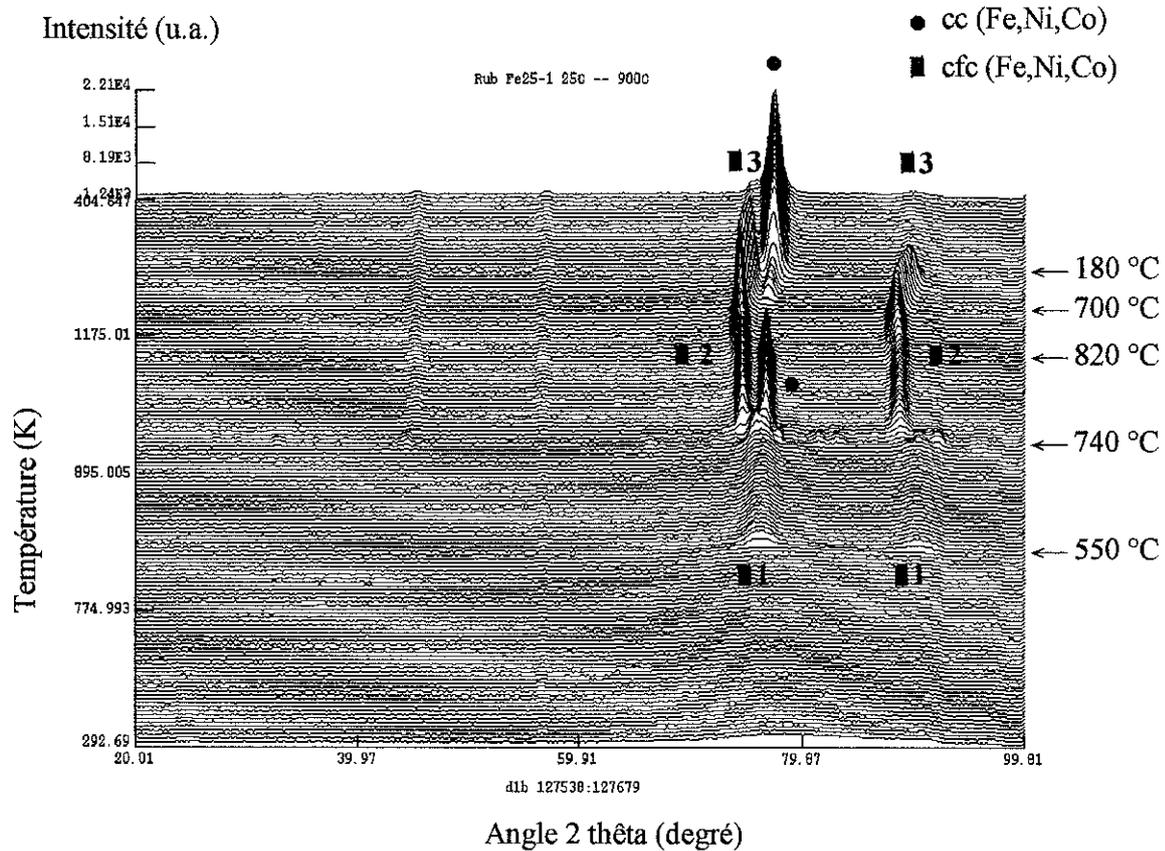


Figure V-24 : Diagramme de thermodiffraction neutronique de l'échantillon Fe25_a.

Cette évolution s'est déroulée en plusieurs étapes. La première, qui correspond à la première cristallisation, se produit à une température proche de 550 °C. Deux pics ressortent de cette première réaction, il s'agit de ceux situés aux angles $2\theta \cong 76,5^\circ$ et $2\theta \cong 89,8^\circ$. L'intensité de ces pics est néanmoins peu importante. De plus, leur largeur est assez importante. La phase qu'ils caractérisent est donc constituée de grains de très petite taille.

La seconde étape, qui se produit vers 740 °C, après un passage par une phase mal définie, se caractérise par la séparation du pic de l'angle $2\theta \cong 76,5^\circ$ en deux. L'un de ces deux

nouveaux pics conserve pratiquement le même angle et se trouve en $2\theta \cong 77^\circ$, mais accroît considérablement son intensité et s'affine nettement. L'autre se situe à un angle $2\theta \cong 74,1^\circ$. Enfin, le pic de l'angle $2\theta \cong 89,8^\circ$ se décale vers les d_{hkl} croissants pour se situer au niveau de l'angle $2\theta \cong 88,6^\circ$. De plus, l'intensité de ce pic augmente sensiblement.

La troisième étape se produit entre 820 et 830 °C. Elle est simplement caractérisée par la disparition du pic de l'angle $2\theta \cong 77^\circ$.

Enfin, deux transitions apparaissent lors du refroidissement, l'une vers 700 °C et l'autre proche de 180 °C. Cette dernière transition est caractérisée par la disparition des deux derniers pics restants et par la réapparition de celui qui était présent au début de la seconde étape, mais à un angle de $2\theta \cong 77,5$, légèrement supérieur. De plus, les deux pics de la première cristallisation réapparaissent également, aux mêmes angles $2\theta \cong 76,5^\circ$ et $2\theta \cong 89,8^\circ$. Et à l'image de ce que nous avons vu pour ces deux pics apparus dès 550 °C, ceux qui viennent d'apparaître ont une intensité très faible et une largeur assez importante. Avant de disparaître, les deux pics situés aux angles $2\theta \cong 74,1^\circ$ et $2\theta \cong 88,6^\circ$ avaient subi un décalage vers des angles 2θ plus grands, c'est à dire avec des distances interréticulaires plus petites.

Nous pouvons alors effectuer la comparaison de ces données avec celles obtenues grâce à la DSC. Nous retrouvons exactement les mêmes températures de première et seconde cristallisation. La troisième réaction exothermique du diagramme de DSC, se produisant à 780 °C peut être rapprochée de celle qui se produit entre 820 et 830 °C lors de la thermodiffraction. En effet, il s'agit très certainement de la même réaction mais avec un léger décalage en température entre les deux mesures.

Pour indexer le diagramme, nous l'avons comparé avec ceux des échantillons Fe20 et Fe21. Nous pouvons effectivement remarquer certaines ressemblances entre ces diagrammes.

Tout d'abord, les pics apparaissant lors de la première cristallisation, aux angles $2\theta \cong 76,5^\circ$ et $2\theta \cong 89,8^\circ$, correspondent à ceux que nous avons indexés comme étant caractéristiques de la phase métastable cfc_1 (Fe,Ni,Co) avec un paramètre de maille $a \cong 3,55 \text{ \AA}$. Cette phase évolue au-delà de $740 \text{ }^\circ\text{C}$, température qui marque le début de la seconde étape, en se décalant vers des distances interréticulaires supérieures. Les deux pics se retrouvent alors à des angles $2\theta \cong 74,1^\circ$ et $2\theta \cong 88,6^\circ$, le paramètre de maille, de cette phase cfc_2 (Fe,Ni,Co), passant alors à $a \cong 3,61 \text{ \AA}$. La composition de la phase a donc évolué. La seconde cristallisation est également caractérisée par l'apparition du pic $2\theta \cong 77^\circ$, caractéristique d'une phase métastable cubique centrée cc (Fe,Ni,Co) de paramètre de maille $a \cong 2,87 \text{ \AA}$. De manière similaire à ce qu'il s'est passé pour l'échantillon Fe21, la décomposition de la phase cc (Fe,Ni,Co), entre 820 et $830 \text{ }^\circ\text{C}$, conduit au renforcement de la phase cfc_2 (Fe,Ni,Co).

Au cours du refroidissement, à partir d'une température inférieure à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, un décalage des deux pics de la phase métastable cfc_3 (Fe,Ni,Co) vers les d_{hkl} décroissants peut être observé, avec une diminution très importante de l'intensité de ces mêmes pics. Nous remarquons également l'amorce d'un pic au niveau de l'angle $2\theta \cong 77,5^\circ$. Ce pic est celui de la phase cc (Fe,Ni,Co) avec un paramètre de maille $a \cong 2,85 \text{ \AA}$. Cette phase est très probablement stable. La dernière transition, intervient alors vers $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle est notamment caractérisée par la disparition complète de la phase cfc_3 (Fe,Ni,Co) et par l'importante augmentation de l'intensité de celle de cc (Fe,Ni,Co). De plus, une phase de faible intensité et de structure cfc, est également apparue pour une température inférieure à $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette phase, caractérisée par des pics aux angles $2\theta \cong 76,3^\circ$ et $2\theta \cong 89,6^\circ$, a un paramètre de maille $a \cong 3,57 \text{ \AA}$. Il peut s'agir de phases proches du cobalt pur ou du nickel pur.

Il est à noter que peu d'autres phases, notamment les borures, apparaissent sur ce diagramme de diffraction neutronique pour des raisons déjà évoquées, mais ces phases doivent être présentes.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de l'aimantation de ce ruban lorsqu'il subissait un cycle thermique jusqu'à une température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, espérant mieux

comprendre l'évolution du matériau durant ce cycle. Cela a été fait en espérant distinguer plusieurs phases magnétiques sur la courbe, étant donné la grande quantité d'éléments magnétiques présents dans la composition. Nous avons utilisé, pour cela, la balance thermomagnétique. La courbe obtenue lors de cette mesure a été reportée sur la figure V-25.

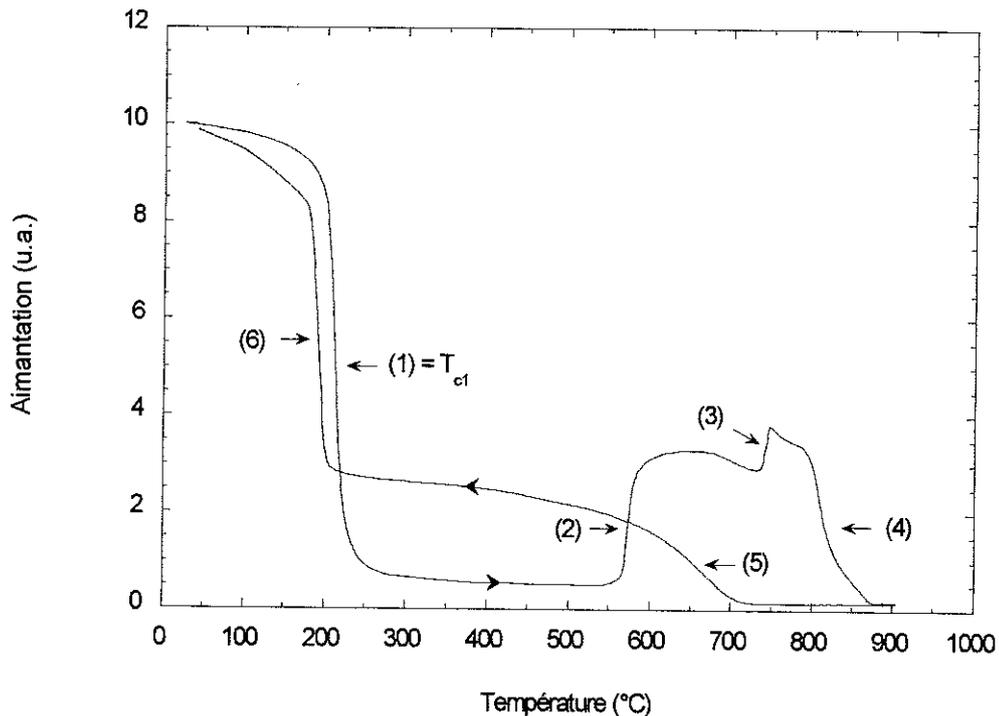


Figure V-25 : Courbe thermomagnétique de l'échantillon Fe25_a.

Un certain nombre de similitudes sont à nouveau observables par rapport aux deux autres échantillons, même si les températures diffèrent dans chaque cas.

Nous observons donc une première transition magnétique à une température comprise entre 210 et 220 °C (T_{c1}). Étant donné que le matériau est encore à l'état vitreux à cette température, il s'agit donc du passage de la température de Curie de la phase vitreuse. La seconde transition magnétique se produit vers 570 °C. Cette température est légèrement

supérieure à la température de la première cristallisation obtenue avec la DSC. Il semble alors logique de faire le lien entre les deux. La phase métastable cfc_1 (Fe,Ni,Co) apparaissant, de manière peu intense, à cette température est donc ferromagnétique. Ensuite, nous observons une nouvelle augmentation de l'aimantation vers 740 °C. Cette température correspond à la seconde étape du processus de cristallisation et donc à l'apparition du pic attribué à la phase métastable cc (Fe,Ni,Co) plutôt qu'à l'apparition de la phase métastable cfc_2 (Fe,Ni,Co). Cela semble confirmé par le fait que l'aimantation devient pratiquement nulle lors de la disparition de cette phase cc (Fe,Ni,Co) entre 820 et 830 °C. Cette dernière transition pourrait également être due au passage de la T_c de la phase restante, c'est à dire de la phase cfc_2 (Fe,Ni,Co), mais aucune augmentation de l'aimantation à cette température n'est visible lors du refroidissement. De plus, cette dernière phase n'a jamais montré de comportement ferromagnétique dans les précédents échantillons.

Lors du refroidissement, ce n'est qu'en dessous de 700 °C que nous observons la première transition magnétique. Cela correspond d'ailleurs avec l'amorce du pic de la phase cc (Fe,Ni,Co) caractérisée par le pic de l'angle $2\theta \cong 77,5^\circ$. Par la suite, l'aimantation augmente lentement avant de connaître une brusque croissance à une température proche de 180 °C. Ceci n'est pas une surprise puisque c'est également la température de la dernière transition cristalline qui voit la même phase croître sensiblement. Pour cet échantillon, il apparaît alors que la phase cc (Fe,Ni,Co), probablement stable, est la phase la plus magnétique. Cette phase peut être considérée comme proche de celle du fer α , qui a une température de Curie de 770 °C.

Nous avons donc analysé cet alliage en étudiant successivement ses caractéristiques de stabilité thermique, son processus de cristallisation et l'évolution de son aimantation au cours d'un cycle thermique. Nous avons résumé les différentes étapes de la transformation de cet échantillon sur la figure V-26.

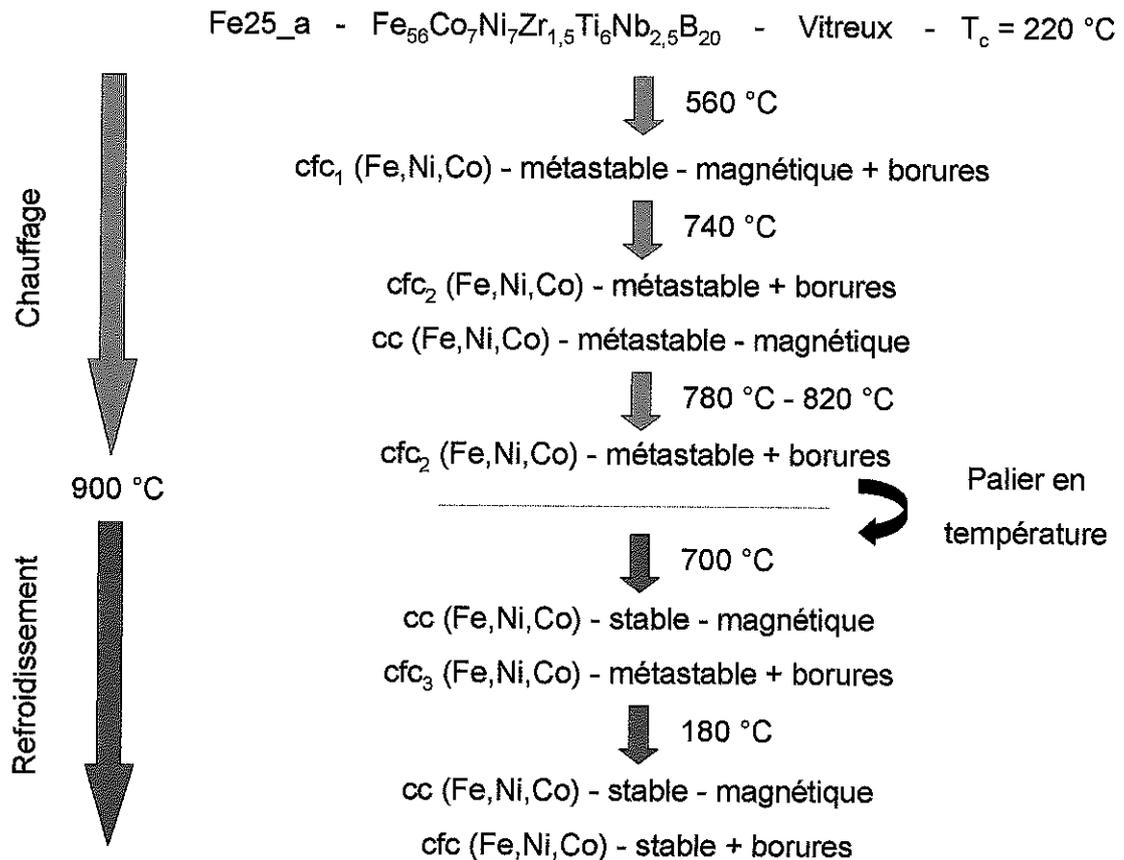


Figure V-26 : Résumé des différentes étapes de la transformation de l'échantillon Fe25_a au cours d'un cycle thermique

Nous avons ensuite voulu savoir qu'elle était l'épaisseur maximale que pouvaient avoir les rubans sans que la cristallisation ne débute. Nous avons alors produit un second ruban en utilisant une vitesse de roue de $15,7\text{ m.s}^{-1}$. Une épaisseur de $90\text{ }\mu\text{m}$ a été obtenue. L'étude par diffraction de rayons X de ce ruban nous a montré qu'il se trouvait dans l'état vitreux. Nous avons donc formé un autre ruban, avec une vitesse de rotation de la roue abaissée à $12,5\text{ m.s}^{-1}$. Celui-ci, appelé Fe25_b, a une épaisseur proche de $130\text{ }\mu\text{m}$. Son diagramme de diffraction de rayons X a été reporté sur la figure V-27.

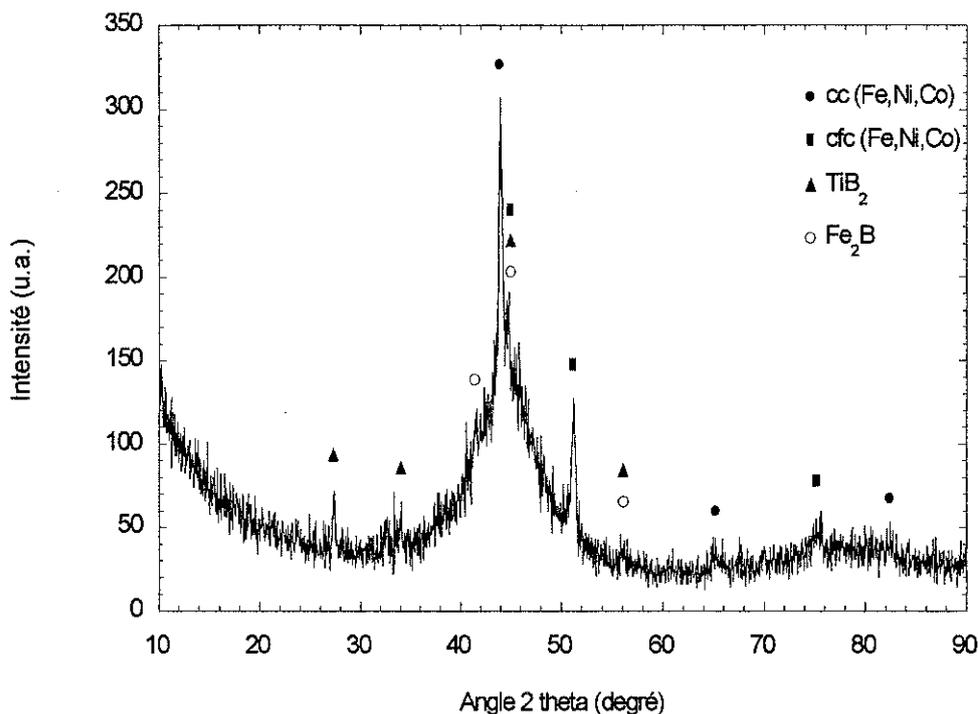


Figure V-27 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe25_b.

Nous constatons clairement l'apparition des premiers pics de cristallisation. L'épaisseur maximale de ruban, obtenu dans l'état vitreux, est donc légèrement inférieure à 130 μm .

Pour l'indexation de ce diagramme, nous devons prendre un certain nombre de précautions par rapport aux phases riches en fer, cobalt et nickel qui pourraient se révéler instables lors d'une montée en température. En effet, notre étude a montré jusqu'ici que ces phases présentaient souvent un caractère métastable lorsqu'elles étaient obtenues par trempe ou lorsqu'elles apparaissent en début de processus de cristallisation lors de recuits. Dans ce dernier cas, nous n'obtenons des phases stables, riches en fer, cobalt et nickel, qu'à la fin du cycle thermique. Or, le cas de cet échantillon se rapproche plus d'un début de cristallisation. Nous devons alors tenir compte de cela.

Nous pouvons donc constater la présence de deux phases riches en fer, cobalt et nickel. L'une est de structure cristalline cubique centrée, se rapprochant ainsi de la structure

du fer α , alors que l'autre est de structure cubique faces centrées, plus proche du cobalt α et du nickel. Nous avons donc indexé le diagramme en appelant la première de ces phases cc (Fe,Ni,Co) et la seconde cfc (Fe,Ni,Co).

En plus de ces deux phases, nous constatons la présence d'une phase de TiB_2 , remplaçant ainsi la phase ZrB_2 des alliages d'Inoue et de Chiriac. Cette phase TiB_2 est d'ailleurs tout aussi stable que celle de ZrB_2 . En effet, sa température de fusion dépasse, elle aussi, 3000 °C. Il est ainsi particulièrement néfaste, à la production de verres métalliques massifs, de voir réapparaître une phase pouvant s'apparenter à celle de ZrB_2 qui, comme nous l'avons vu pendant cette étude, cause de nombreux problèmes de synthèses et de vitrification des alliages.

Enfin, une phase de Fe_2B semble également apparaître.

V-3 Fusion des alliages sous champ magnétique

V-3-a Intérêt de la fusion sous champ magnétique

L'influence de la présence d'un champ magnétique lors de la fusion par induction des alliages en creuset froid est un point qui mérite l'attention. Il était d'ailleurs prévu, au début de ce travail sur les verres métalliques massifs à base de fer, que cela devait faire l'objet d'une étude particulièrement développée. Mais les problèmes rencontrés aussi bien lors de la synthèse des alliages que pour leur vitrification, nous ont empêchés de pouvoir consacrer beaucoup de temps à cette étude.

Il a été montré que le champ magnétique pouvait être utilisé en tant qu'outil pour la transformation de la matière lors de la fusion et de la solidification d'un alliage. Il peut ainsi

notamment conduire à la texturation d'un matériau lors de sa solidification ([Mik81], [Der91] et [Tou01]) et à l'orientation de fibres à l'intérieur d'un fluide ([Mic00]).

Mais pour notre étude, l'intérêt de la fusion sous champ magnétique a tout d'abord été de réaliser des fusions en diminuant le contact entre le matériau, alors paramagnétique dans cet état là, et le creuset froid, permettant ainsi d'élever la température du liquide et d'éliminer un maximum de germes de cristallisation. Il faut pour cela que la force magnétique appliquée au matériau soit dirigée vers le haut. L'alliage, alors soumis à cette force magnétique statique, tend à s'allonger suivant l'axe vertical de la bobine de champ, ce qui a pour conséquence de diminuer sa zone de contact avec les parois froides du creuset ([Cou95]).

Par ailleurs, cette technique permet de stabiliser la boule d'alliage liquide qui a tendance à s'agiter violemment lors de la fusion et à se projeter contre les parois du creuset. Cette agitation conduit au refroidissement de la partie de l'alliage en contact avec les parois et entraîne alors l'apparition de germes cristallins. La présence du champ magnétique statique tend à diminuer sensiblement ce phénomène de déplacement de matière. En effet, le mouvement d'un liquide conducteur dans un champ magnétique statique induit un courant et une dissipation d'énergie s'opposant au mouvement lui ayant donné naissance.

L'optimisation d'une telle démarche voudrait que la coulée en lingotière intervienne directement avec un alliage produit dans ces conditions. Le creuset du dispositif de fusion inductive sous champ est d'ailleurs prévu pour cela, étant donné qu'il est construit de manière identique aux autres creusets utilisés. Son fond est donc percé d'un trou, qu'un doigt amovible vient boucher durant la fusion. Lorsque ce doigt est retiré, le liquide coule dans une lingotière placée en dessous, à l'image de ce qui se produit avec les autres creusets froids. Mais les lingotières utilisées avec ce dispositif lui sont particulières et celles dont nous nous sommes servies jusque là, ne sont pas adaptées. Cette distinction est directement liée au fait que cet ensemble creuset-lingotière s'encastre à l'intérieur du trou de champ de la bobine. Les lingotières utilisées ne peuvent pas être de diamètre inférieur à 8 mm qui est le diamètre du doigt. En effet, dans ce dispositif, le doigt traverse la lingotière. Lorsqu'il est descendu du fond du creuset, il se positionne au fond de la lingotière placée juste en dessous du creuset, et empêche ainsi le liquide de tomber plus bas. Or, il est bien évident qu'un tel diamètre dépasse très nettement la taille maximale obtenue, jusqu'à ce jour, pour des matériaux vitreux massifs.

Nous avons donc simplement effectué la fusion des alliages à l'intérieur de la bobine de champ magnétique, le but étant de limiter au maximum, pendant la fusion, la formation de germes cristallins, qui se produit principalement lors du contact entre le liquide et les parois du creuset, et en particulier de ceux de ZrB_2 ou TiB_2 qui ensuite ne peuvent plus être fondus ($T_f > 3000$ °C).

Nous nous sommes intéressés, au cours de cette étude, à la composition chimique Fe25 (Fe-Co-Ni-Ti-Zr-Nb-B). Nous avons donc formé les alliages dans ce dispositif, puis nous avons utilisé la trempe sur roue pour obtenir des rubans nous permettant d'effectuer des comparaisons avec ceux obtenus précédemment, avec formation des alliages en creuset froid sans champ.

Il est évident que la formation de germes, et plus particulièrement de ceux de type ZrB_2 (TiB_2 dans ce cas précis), ne peut être complètement évitée. Il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, le matériau ne peut être soumis à la force magnétique qu'une fois les divers éléments du composé fondus, tous ensemble. Dans le cas contraire, l'alliage entre les éléments magnétiques et ceux qui ne le sont pas, s'avère difficile car il se produit une séparation mécanique de ces éléments avant même qu'ils ne soient alliés par effet du champ magnétique sur les métaux ferromagnétiques. Ensuite, l'alliage liquide a un contact moins important avec le creuset mais il n'est pas en lévitation complète. Enfin, le refroidissement, bien qu'étant rapide, car se produisant au contact de parois en cuivre refroidies à l'eau, ne l'est pas autant qu'une trempe. Cela peut donc laisser le temps aux germes de se former.

Nous avons néanmoins décidé d'expérimenter un tel processus de synthèse car nous avons remarqué que la peau de ZrB_2 apparue dans les alliages d'Inoue et de Chiriak, se développait constamment au cours de la fusion. Elle apparaît dès le début, puis ne cesse de croître pendant le temps que l'alliage s'homogénéise. Il en est d'ailleurs probablement de même pour tous les germes. De plus, nous avons pu constater visuellement que cette peau venait bien de la partie inférieure de la boule liquide, donc de la partie en contact avec le creuset. Ne pouvant diminuer le temps de la fusion, étant donné que 10 minutes au moins sont nécessaires pour obtenir un alliage bien homogène, nous avons donc essayé de diminuer le contact entre l'alliage et la paroi et donc de diminuer le développement de ces germes.

V-3-b Expérimentations

Nous savons tout d'abord que seule la moitié inférieure du trou de champ de la bobine présente un intérêt pour nos matériaux qui ne sont pas diamagnétiques. Nous souhaitons leur appliquer une force magnétique dirigée vers le haut afin de limiter les contacts avec le creuset. Comme nous l'avons reporté sur la figure II-4, la force magnétique s'appliquant à un matériau paramagnétique ou ferromagnétique est dirigée vers le bas au-dessus du niveau de \vec{H}_{\max} et vers le haut en dessous. Nous avons également montré que cette force magnétique était centrifuge à l'intérieur du trou de champ et centripète à l'extérieur.

Connaissant cela, nous avons effectué plusieurs essais en variant la position du creuset à l'intérieur du trou de champ de la bobine, autour de cette position, en variant également l'intensité du champ magnétique appliqué entre 1 et 7 Tesla ou encore en variant ces deux paramètres au cours d'une même fusion. Cela nous a permis de tirer plusieurs enseignements.

Nous avons ainsi pu constater que si nous plaçons le creuset en dessous de \vec{H}_{\max} , il était impossible de monter le champ sans avoir auparavant fait transiter les composés magnétiques dans leur état paramagnétique en les chauffant, et donc sans que l'alliage soit en fusion à ces températures. Dans le cas contraire, les matériaux ferromagnétiques à température ambiante sont attirés vers une zone de champ plus fort et sortent immédiatement du creuset. Cela est vrai même en positionnant celui-ci en dessous du trou de champ, à l'extérieur de la bobine. Il faut donc positionner le creuset au niveau de \vec{H}_{\max} , où la force magnétique verticale F_z est nulle, avant de monter le champ. Une fois le champ magnétique établi, le chauffage du matériau peut commencer avec descente progressive du creuset à partir de la fusion du composé, l'alliage liquide n'étant pas ferromagnétique.

Toutefois, ce liquide reste suffisamment magnétique pour être sorti du creuset et plaqué contre les parois du four si, pour un champ donné, nous le descendons trop près du niveau maximum de F_z . Nous avons donc pu observer, pour diverses valeurs de champ magnétique appliqué, la position limite en dessous de laquelle il ne fallait pas descendre le creuset pour une masse d'alliage donnée. Cette position correspond d'ailleurs au niveau où la force magnétique verticale appliquée au matériau est optimale. En dessous, elle deviendrait

trop importante et le matériau sortirait du creuset. Au-dessus, elle ne permettrait pas de limiter suffisamment le contact entre le creuset et la boule d'alliage liquide.

A la suite de cela, nous avons synthétisé plusieurs alliages en utilisant des protocoles différents.

Nous citerons le cas de celui que nous appellerons Fe25sc. Pour la fusion de cet alliage, nous avons placé le creuset au centre du trou de champ, là où F_z est nulle, avant de monter l'induction magnétique jusqu'à 5 T. Une fois cette induction établie, nous avons progressivement monté la température jusqu'à obtenir la fusion du composé. A partir de ce moment là, nous avons commencé à descendre le creuset, petit à petit, jusqu'à 25 mm en dessous du centre de la bobine.

Nous observons alors une boule bien formée et qui bouge peu. Cette composition ne donnant pas des alliages très liquides, nous avons alors augmenté la puissance délivrée par le générateur du creuset. Celle-ci est poussée à un niveau qui aurait créé une grande agitation dans un creuset sans champ, mais dans ce creuset, si la boule se déforme plus nettement qu'avant, par mouvements brusques, elle ne s'agite pas au point de se coller aux secteurs du creuset. Au contraire, elle a même tendance à prendre une forme allongée vers le haut. Cela nous indique, par ailleurs, que nous sommes bien à un niveau qui apparaît comme la position optimale pour la fusion. Nous devons tout de même noter que, malgré une surface de contact entre le matériau et la paroi du creuset diminuée, cette surface reste importante. C'est certainement une des raisons expliquant que la fine peau déjà observée pour les premiers échantillons Fe25, dans la partie V-2-b, apparaît à nouveau pour cet alliage Fe25sc.

Nous avons ensuite remonté le creuset jusqu'à la position d'équilibre, puis nous avons coupé le courant du générateur. Enfin, l'induction magnétique a été abaissée à 0 Tesla.

Nous nous sommes ensuite servi de cet alliage pour former un ruban, la vitesse de rotation de la roue utilisée étant de $12,5 \text{ m.s}^{-1}$. C'est la même vitesse de roue que celle utilisée pour l'échantillon Fe25_b, et l'épaisseur obtenue est également de $130 \mu\text{m}$. Nous avons choisi cette vitesse là car, comme nous l'a montré l'échantillon Fe25_b, une épaisseur de $130 \mu\text{m}$

constitue la limite à partir de laquelle les premiers pics de cristallisation apparaissent, dans le cas de la préparation habituelle. Nous voulions donc savoir si la fusion sous champ magnétique avait une influence sur le matériau formé en ruban.

Ce ruban a été analysé par diffraction de rayons X, dont le diagramme a été reporté sur la figure V-28.

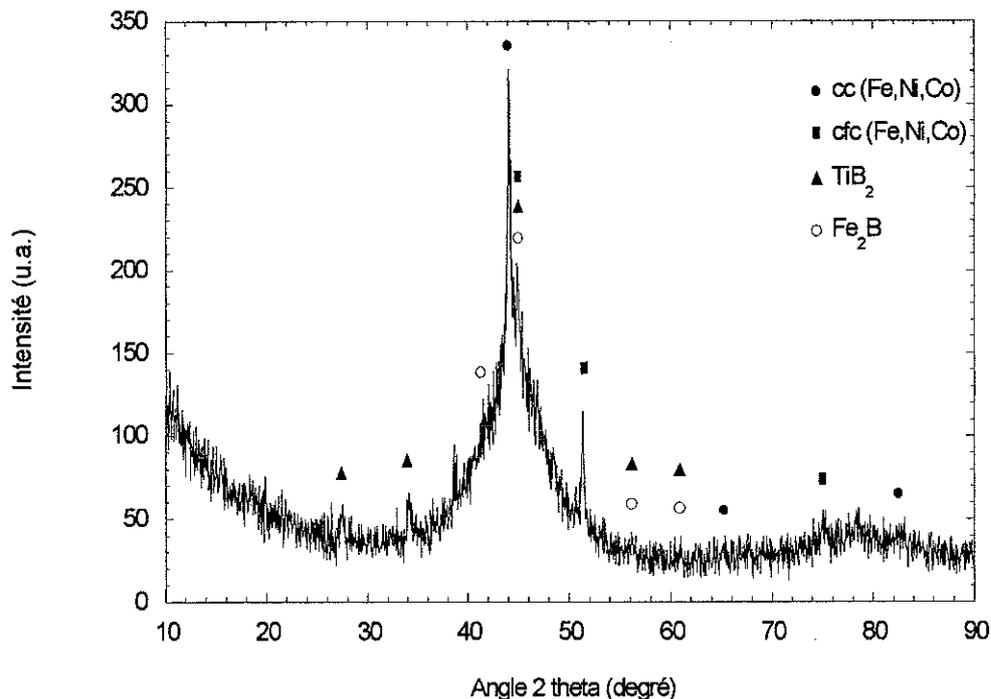


Figure V-28 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Fe25sc.

Nous constatons que ce diagramme est en tous points identique à celui de Fe25_b. Nous retrouvons la bosse de diffraction nous indiquant qu'une majorité du matériau est à l'état vitreux, mais nous observons également la présence des premiers pics de cristallisation qui sont situés aux mêmes angles que pour Fe25_b. Nous avons donc, à nouveau, des phases cc (Fe,Ni,Co) et cfc (Fe,Ni,Co), qui sont éventuellement métastables étant donné leur condition d'apparition. De même, nous retrouvons les phases de TiB₂ et de Fe₂B.

Il apparaît clairement que la fusion sous champ magnétique de cet alliage n'a pas eu l'influence escomptée sur sa capacité de vitrification.

D'autres alliages ont été obtenus en utilisant des protocoles de fusion sous champ différents. Malgré cela, tous ont vu l'apparition d'une fine peau à leur surface. Ils ont ensuite été utilisés pour former des rubans avec une vitesse de rotation de roue conservée constante et égale à $12,5 \text{ m.s}^{-1}$. Les rubans produits ont tous eu une épaisseur moyenne proche de $130 \mu\text{m}$, comme Fe25_b et Fe25sc. Leurs diagrammes de diffraction de rayons X ont montré qu'ils étaient tous caractérisés par un début de cristallisation, seule l'intensité des différents pics variant légèrement.

Comme nous l'avons expliqué dans la partie V-3-a, les conditions expérimentales que nous avons utilisées ne sont pas idéales pour exploiter pleinement l'intérêt, reconnu, de la fusion sous champ. Il aurait, bien évidemment, été plus profitable de pouvoir tremper l'alliage depuis son état liquide obtenu dans le creuset de la bobine. Malheureusement, les compositions à base de fer que nous étudions, ne se prêtent pas à des coulées sous forme de matériaux aussi massifs que ceux formés avec le dispositif existant.

CONCLUSION

DISCUSSION CONCLUSION

L'étude de l'élaboration de verres métalliques massifs à base de fer, avec caractérisation des propriétés structurales et magnétiques, s'est déroulée en trois temps.

Nous avons d'abord pris comme point de départ des compositions d'alliages majoritairement à base de zirconium. Nous sommes, en effet, partis d'une famille étudiée et caractérisée au laboratoire mais ne contenant aucun atome de fer, et nous avons alors remplacé le nickel de sa composition chimique par du fer. L'objectif d'une telle démarche était de s'appuyer sur une famille d'alliages connus pour être facilement vitrifiables jusqu'à plusieurs millimètres de diamètre, afin d'obtenir des composés vitreux d'épaisseur assez conséquente et de faire apparaître des propriétés magnétiques nouvelles grâce à la substitution effectuée, tout en conservant d'excellentes propriétés mécaniques.

Dans un deuxième temps, nous avons décidé de baser nos recherches sur des alliages composés majoritairement de fer, présentant ainsi l'avantage de donner des matériaux ayant de bonnes propriétés magnétiques douces. Par contre, ces matériaux ont l'énorme inconvénient d'être très difficilement vitrifiables à l'état massif. Nous nous sommes intéressés à la famille d'alliages conduisant actuellement aux résultats les plus prometteurs d'après la littérature. Cette famille, (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B, a fait l'objet d'études, notamment de la part des équipes d'Inoue et de Chiriac. Les compositions de cette famille combinent de très intéressantes propriétés magnétiques avec une capacité de vitrification suffisamment importante pour donner des échantillons dont le diamètre maximal peut atteindre 3 millimètres.

Enfin, nous avons travaillé, dans un dernier chapitre, sur de nouvelles compositions chimiques n'ayant fait l'objet d'aucune étude. Nous avons synthétisé des alliages de formules chimiques différentes, soit en conservant la composition de base des systèmes Fe-Zr-B d'Inoue, soit en s'en éloignant mais en gardant une majorité d'éléments ferromagnétiques et en respectant des différences de rayon atomique importantes ainsi que la présence d'eutectiques profonds dans les diagrammes de phases binaires, parmi les principaux éléments de l'alliage. Nous avons ensuite sélectionné ceux qui apparaissaient être les plus intéressants et nous les avons étudié plus en détail.

Dans le chapitre III, après avoir étudié les rubans de la famille Zr-Ti-Cu-Fe-Al, afin de sélectionner les compositions chimiques les plus prometteuses en vue de former des matériaux vitreux massifs, nous avons synthétisé des échantillons massifs. Des cylindres de 5,5 mm de diamètre ont été formés, puis, constatant que ce diamètre était trop important pour obtenir un état vitreux, nous avons formé des échantillons de 3 mm de diamètre. Cette taille représente la moitié de celle pour laquelle les alliages sans remplacement de fer, peuvent être obtenus à l'état vitreux. Malgré cela, aucune des compositions chimiques élaborées n'a abouti à la formation d'un verre.

Dans ces formules, nous avons essentiellement remplacé 12 atomes pourcent de nickel par du fer. Les ΔT_x , mesurés par calorimétrie différentielle à balayage sur des rubans, étaient assez importants et pourtant les barreaux de 3 mm de diamètre sont cristallisés. Il faut alors se demander quels sont les critères de vitrification qui ont été modifiés puisque du point de vue expérimental, les mêmes appareillages et les mêmes métaux (au niveau de leur pureté) ont été utilisés.

Nous pouvons remarquer qu'une telle dégradation des capacités de vitrification s'est produite alors que les atomes de fer et de nickel ont approximativement la même taille (rayon atomique de 1,26 Å pour le premier et de 1,24 Å pour le second). Par contre, les enthalpies de formation avec le zirconium et le titane, dans les proportions atomiques des composés, sont assez différentes pour le fer et pour le nickel, même si elles sont toutes négatives ([Deb88]). Ainsi, les ΔH_f avec le nickel ont des valeurs plus négatives que celles avec le fer. Cela pourrait alors justifier la différence de comportement que nous avons observé.

N'ayant pu synthétiser de verres métalliques massifs de diamètre suffisamment important lors de l'étude de cette famille, nous avons alors décidé de concentrer notre attention sur les alliages à base de fer puisque nous recherchions des phases magnétiques douces et que les systèmes, aujourd'hui étudiés sous forme de rubans, contiennent de 70 à 90 % de fer.

Par la suite, nous avons donc étudié la famille de matériaux Fe-Zr-B, qui possède de bonnes propriétés magnétiques douces mais une capacité de vitrification relativement faible que nous voulions améliorer.

Nous nous sommes ainsi intéressés, dans un premier temps, aux compositions mises au point par l'équipe d'Inoue, dont les formules chimiques sont les suivantes : $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_{15}$ et $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_8\text{Ta}_2\text{B}_{20}$. Nous avons produit des échantillons massifs en plaque de 2 mm d'épaisseur selon ces compositions par fusion inductive en creuset froid avec coulée en lingotière. Or, si Inoue a obtenu des cylindres de 2 mm à l'état vitreux, nos échantillons se sont révélés cristallisés, avec notamment la présence d'une phase de ZrB_2 et d'une autre assimilée à du fer de structure cristalline cubique centrée. Cette phase de ZrB_2 apparaît lors de la fusion, sous forme d'une peau fine enrobant la boule de matière fondue, rendant l'alliage moins liquide et compliquant ainsi la fusion et la coulée. Nous avons également été amené à nous interroger sur l'influence de ces germes sur le déclenchement de la réaction globale de cristallisation. Ainsi, ces germes pourraient non seulement générer l'apparition de la phase ZrB_2 , mais il n'est pas impossible de penser qu'ils ont aussi une certaine influence sur la cristallisation des autres phases. Deux raisons peuvent justifier cela : soit ces autres phases cristalliseraient au contact de celles de ZrB_2 , soit l'appauvrissement du milieu liquide en zirconium et en bore, l'éloignant ainsi des critères empiriques de composition des alliages, précipiterait la réaction de cristallisation. Des préformations d'alliages Fe-B avec les masses de fer et de bore utilisées dans les compositions des alliages ont alors été réalisées afin d'essayer de lier fortement ces deux espèces d'atomes pour qu'ils évitent de donner naissance à la phase ZrB_2 , au moment de la fusion finale, mais il semble qu'à haute température, l'homogénéisation se déroulant en moyenne vers 1500 °C, le

bore soit très mobile et qu'il se combine alors avec le zirconium puisque la phase ZrB_2 commence à se former assez rapidement. A titre indicatif, le coefficient de diffusion du bore dans le verre $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ varie entre 2.10^{-19} et $7.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'intervalle de température de 340 à 370 °C ([Cah80] et [Kos80]).

La technique expérimentale utilisée pour la formation de ces échantillons n'étant pas la même que celle employée par le groupe d'Inoue, nous avons ensuite employé une technique de fusion sous arc, similaire à la leur. La trempe n'a néanmoins pas été réalisée par coulée dans une lingotière mais par écrasement entre un piston et une coupelle. De plus, la formation de l'alliage a été faite par fusion inductive avant qu'il ne soit utilisé par le dispositif de fusion sous arc. La galette ainsi formée, de 1,7 mm d'épaisseur pour un diamètre d'une dizaine de millimètres, ne présente aucune caractéristique vitreuse.

Le fait de former des plaques de 2 mm d'épaisseur plutôt que des cylindres de 2 mm de diamètre peut tout à fait expliquer la différence de comportement entre les matériaux que nous avons synthétisés et ceux du groupe d'Inoue, la différence d'efficacité du refroidissement pouvant expliquer la sortie du domaine de formation de l'état vitreux.

Par contre, le fait de ne pas avoir formé de verre avec la technique de fusion sous arc avec écrasement par un piston, s'explique plus difficilement. La justification de la non reproductibilité des résultats donnés par Inoue pourrait venir du fait que son équipe utilise la fusion sous arc pour former l'alliage. Une particularité a déjà été remarquée au sujet de la fusion sous arc : les trois électrodes à l'origine du court-circuit sont habituellement en carbone, or il a été montré dans de précédentes études, que lors de telles fusions, des impuretés de carbone pouvaient se retrouver dans l'alliage en provenance de ces électrodes. En effet, il arrive qu'elles se détériorent au cours de la fusion, et qu'une pollution par le carbone se produise. Dans ce cas là, le carbone peut jouer un rôle dans le mécanisme de vitrification et ainsi expliquer la différence de résultat.

De plus, étant donné que la technique d'écrasement par un piston est plus efficace, au niveau du refroidissement, que celle de la coulée dans une lingotière de cuivre, aucune justification ne peut être reliée au mode de trempe.

Par ailleurs, l'oxygène peut également jouer un rôle non négligeable. L'étude du pouvoir vitrifiant en fonction du taux d'oxygène présent dans les alliages a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs publications ([Lin97]). L'oxygène peut par exemple stabiliser certaines phases (quasi-cristallines) aux dépens d'autres phases, comme dans le cas des alliages Zr-Cu-

Ni-Al ([Eck98], [Geb98] et [Mur00]). Les publications d'Inoue et de ses collaborateurs ne précisent pas le taux d'oxygène présent dans leurs alliages, mais il est très difficile d'en éviter la présence lorsque nous nous servons de métaux. Notre démarche est d'ailleurs d'utiliser des métaux que nous trouvons à des prix raisonnables, d'une pureté moyenne de 99,9 %, afin de pouvoir transposer nos expériences vers de petites séries industrielles. Si le groupe d'Inoue utilise des métaux de très haute pureté et si l'oxygène, dans ces alliages, a un rôle très négatif sur la vitrification, alors cela expliquerait que nous obtenons des propriétés différentes. Dans les alliages à base de zirconium, nous avons fait analyser le taux d'oxygène présent dans nos alliages en utilisant notre protocole habituel de fusion (pompages primaires, rinçages à l'argon et fusion sous argon). Les analyses donnaient un taux de 400 ppm d'oxygène sur plusieurs alliages. Dans les études citées, l'influence de l'oxygène était sensible pour des taux plus importants, mais aucune étude n'a été faite dans les systèmes à base de fer.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux travaux effectués par H. Chiriac et son équipe sur les formules chimiques $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_6Nb_{2,5}Ti_{1,5}B_{20}$, $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_6Nb_{2,5}Mo_{1,5}B_{20}$ et $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_6Nb_{2,5}Ta_{1,5}B_{20}$. Nous avons alors synthétisé des échantillons massifs sous diverses formes et en modifiant progressivement la technique de coulée en lingotière pour aboutir à l'injection de l'alliage liquide, comme pour une trempe sur roue.

Les échantillons produits, du cylindre de 3 mm de diamètre par coulée avec aspiration à la plaque de 2 mm par injection, ne l'ont jamais été à l'état vitreux mais ont conduit à des phases métastables. Nous avons ainsi pu observer la présence de phases cristallines pour chacun d'entre eux. Les diagrammes de diffraction de rayons X se sont révélés identiques à ceux des alliages précédents avec apparition d'une phase de ZrB_2 et d'une autre assimilée à du fer de structure cristalline cubique centrée. La diffraction neutronique nous a donné, quant à elle, un résultat différent en mettant en évidence la phase assimilée au fer cubique centré, et les phases de Fe_2Zr , de Fe_3B , voire de Fe_2B . Celle de ZrB_2 n'est pas apparue, mais cela ne signifie pas qu'elle soit absente du matériau étant donné que le bore est un élément absorbeur de neutrons et vu la quantité de bore dans cette phase, il n'est pas surprenant que celle-ci ne soit pas détectable.

Nous avons donc constaté une différence de caractérisation entre la diffraction de rayons X, qui est une technique surfacique, et celle de neutrons, qui est une technique volumique. Cela a, par ailleurs, été confirmé par les observations faites au MEB. Nous

pouvons supposer que la différence au niveau du volume analysé en est la cause, les rayons X ne caractérisant le matériau que sur une profondeur de 10 μm à la longueur d'onde du cuivre. Cela est cohérent avec le fait qu'il existe une différence de vitesse de refroidissement entre le centre du matériau et le bord, qui est directement en contact avec les parois en cuivre de la lingotière. Le bord se refroidit ainsi plus rapidement que le reste de l'échantillon, et par conséquent, c'est également la partie qui se solidifie en premier. Il n'est donc pas surprenant d'observer une différence de cristallisation entre ces deux zones. Nous pouvons, par ailleurs, nous demander si les noyaux de ZrB_2 , provenant de la peau dont nous avons déjà parlée, ne facilitent pas la cristallisation de la phase au bord de l'échantillon, en agissant comme sites de nucléation hétérogène là où la solidification est la plus brutale, cet effet diminuant vers le centre du matériau, sans forcément disparaître complètement, laissant apparaître les phases de Fe_2Zr et de Fe_3B .

Un autre élément important a été apporté au cours de cette étude, suite aux mesures thermomagnétiques. En effet, nous avons pu constater que la phase que nous avons indexée comme étant du fer α sur les diagrammes de diffraction de rayons X et de neutrons, n'était pas du fer α pur. En effet, cette phase ferromagnétique est stable jusqu'à 912 $^\circ\text{C}$ où elle se transforme en fer γ . Or, en effectuant un cycle thermique depuis l'état trempé, nous avons pu remarquer que la phase assimilée à du fer disparaissait lors d'une montée en température à 900 $^\circ\text{C}$. Nous ne l'observons plus lors du refroidissement. Cette phase, de structure cristalline cubique centrée caractéristique du fer α et qui est très probablement composée en grande partie de fer, est donc métastable. Il est probable qu'elle contienne une quantité non négligeable de nickel et de cobalt, ce qui serait la cause de son état métastable. Sa décomposition lors de la montée en température semble aboutir à la formation de deux phases magnétiques, lors du refroidissement, dont l'une serait proche du fer α cubique centré tout en conservant un certain nombre d'atomes de nickel et de cobalt, ce qui porterait sa température de Curie à 515 $^\circ\text{C}$. L'explication de ces inclusions d'atomes à l'intérieur de phases qui cristallisent sans leur présence lors de refroidissements à des vitesses plus lentes, vient très certainement du fait que les matériaux que nous étudions, sont trempés. Ils cristallisent donc d'une manière particulièrement brutale qui, même si cela ne conduit pas à la formation d'un verre, donne naissance à des compositions instables et totalement inhabituelles avec un grand nombre de substitutions de sites. Lors d'un recuit, ces phases "mal cristallisées" se décomposent et forment d'autres phases dont le nombre de sites de substitutions est bien moins important et qui sont donc dans un état stable.

Nous avons ensuite synthétisé des rubans ayant les compositions des alliages de Chiriak, afin d'étudier leurs caractéristiques de stabilité thermique. Les résultats obtenus nous ont montré une différence assez nette, en particulier au niveau de l'étendue du domaine de surfusion, ce qui reste un critère important dans l'estimation de la capacité d'un alliage à former un verre. Nous pouvons alors nous demander si les compositions chimiques sont bien rigoureusement identiques. Cela revient à soulever, non seulement, la question de la formation de l'alliage par fusion sous arc, avec l'éventualité d'un enrichissement des alliages en carbone, mais cela revient aussi à soulever la question de la présence d'oxygène dans ces alliages, ces deux enrichissements pouvant jouer un rôle déterminant, dont nous avons déjà discuté au-dessus, dans la formation de verres métalliques.

Enfin, pour conclure sur cette partie, nous pouvons nous demander si la capacité de refroidissement du dispositif que nous utilisons ne peut pas être, au même titre que l'apparition de germes de ZrB_2 et de l'utilisation de la fusion inductive pour former les alliages, une des principales raisons des différences de résultats entre ceux que nous obtenons et ceux parus dans la littérature. Or, les indications données par Inoue sur le dispositif de trempe que son équipe utilise, laissent penser que celui-ci est semblable à notre dispositif d'injection, avec une fusion par induction et une injection dans une lingotière de cuivre. Seule la formation initiale de l'alliage se fait de manière différente, avec utilisation de la fusion sous arc.

La dernière partie de cette étude a été consacrée à de nouvelles compositions chimiques. Nous avons produit un certain nombre d'échantillons en barreaux de 3 mm de diamètre dont nous avons analysé l'état structural par diffraction neutronique et dont nous avons pu comparer les valeurs de la polarisation à saturation et du champ magnétique coercitif. Aucun de ces alliages ne s'est révélé être vitreux dans nos conditions de trempes et nous avons finalement décidé de nous intéresser, dans un premier temps, à deux composés, Fe20 et Fe21, qui sont sensiblement différents des alliages Fe-Zr-B et qui ont surtout la particularité de ne pas contenir de zirconium. Etant donné l'interrogation que nous avons au sujet de l'influence de la phase de ZrB_2 sur le déclenchement de la cristallisation, et sachant

que nous avons essayé par de très nombreux moyens d'en limiter l'importance, sans que cela ne soit concluant, nous voyons bien que cette particularité est décisive. Ensuite, nous avons analysé une composition chimique, Fe25, qui se rapprochait des alliages d'Inoue mais avec une grande partie du zirconium remplacée par du titane.

Les compositions Fe20 et Fe21 ont donc fait l'objet d'études complémentaires. Leurs caractéristiques de stabilité thermique, leur processus de cristallisation et l'évolution de leur aimantation au cours d'un cycle thermique ont successivement été analysés. Des rubans vitreux ont été formés jusqu'à des épaisseurs relativement importantes. Des cylindres de 2 mm de diamètre ont été synthétisés dans une nouvelle lingotière mais n'ont pas présenté, pour leur part, de caractéristiques vitreuses. Le fait le plus marquant de l'étude de ces deux composés a été le caractère métastable de leurs principales phases riches en métaux 3d.

Ainsi, nous avons vu apparaître des phases métastables, plus ou moins riches en fer, cobalt et nickel, avec des structures cubiques faces centrées pour certaines, caractéristiques de phases composées de fer et de nickel comme ($\gamma\text{Fe,Ni}$), de fer et de cobalt comme ($\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co}$) ou encore de cobalt et de nickel comme ($\alpha\text{Co,Ni}$), alors que d'autres étaient cubiques simples découlant d'une structure cubique centrée ayant perdu la symétrie centrée. Ces phases se décomposent au cours d'un cycle thermique avec montée en température suffisamment haute. Dans les deux cas, nous avons notamment vu apparaître, lors de la première cristallisation, une phase métastable cubique simple dont la structure d'origine, cubique centrée, avait des paramètres de maille proches de ceux d'une phase de fer α . Cette phase se décompose ensuite en une autre phase métastable mais cubique faces centrées, cette fois-ci, qui possède un paramètre de maille proche d'une phase de cobalt, de nickel ou encore de fer γ . Pour l'échantillon Fe21, cette phase est même peut être apparue dès le début de la cristallisation. Enfin, lors du refroidissement, nous constatons que cette phase se décompose en deux phases stables, l'une cubique simple de paramètre de maille voisin du fer α et l'autre cubique faces centrées de paramètre de maille proche du cobalt pur ou du nickel pur.

La phase stable cubique simple de paramètre de maille du fer α , obtenue après recuit, peut éventuellement s'apparenter aux phases α_1 et α_2 que nous pouvons voir à la fois sur le diagramme de phase binaire Fe-Si (voir figure 1), pour les compositions Fe20, et sur celui de Fe-Ge (voir figure 2), pour les compositions Fe21. Ces phases, qui sont stables, correspondent à la phase α du fer avec 10 à 20 % d'atomes (voire 25 % pour Si) de silicium et de

germanium. Cet enrichissement du fer α de symétrie cubique centrée, expliquerait alors la symétrie cubique simple avec formation d'une phase stable, par substitution de l'atome central. Nous pouvons aussi penser que cette perte de symétrie est due à un enrichissement en cobalt ou en nickel mais cela donne une structure beaucoup moins stable, étant donné qu'il n'existe pas de telles phases α_1 ou α_2 pour ces éléments. La présence de silicium et de germanium à l'intérieur d'une phase α Fe a également pour conséquence d'abaisser la température de Curie de cette phase, ce qui pourrait expliquer les différences rencontrées à ce niveau pour chacun des alliages en fin de cycle des mesures thermomagnétiques.

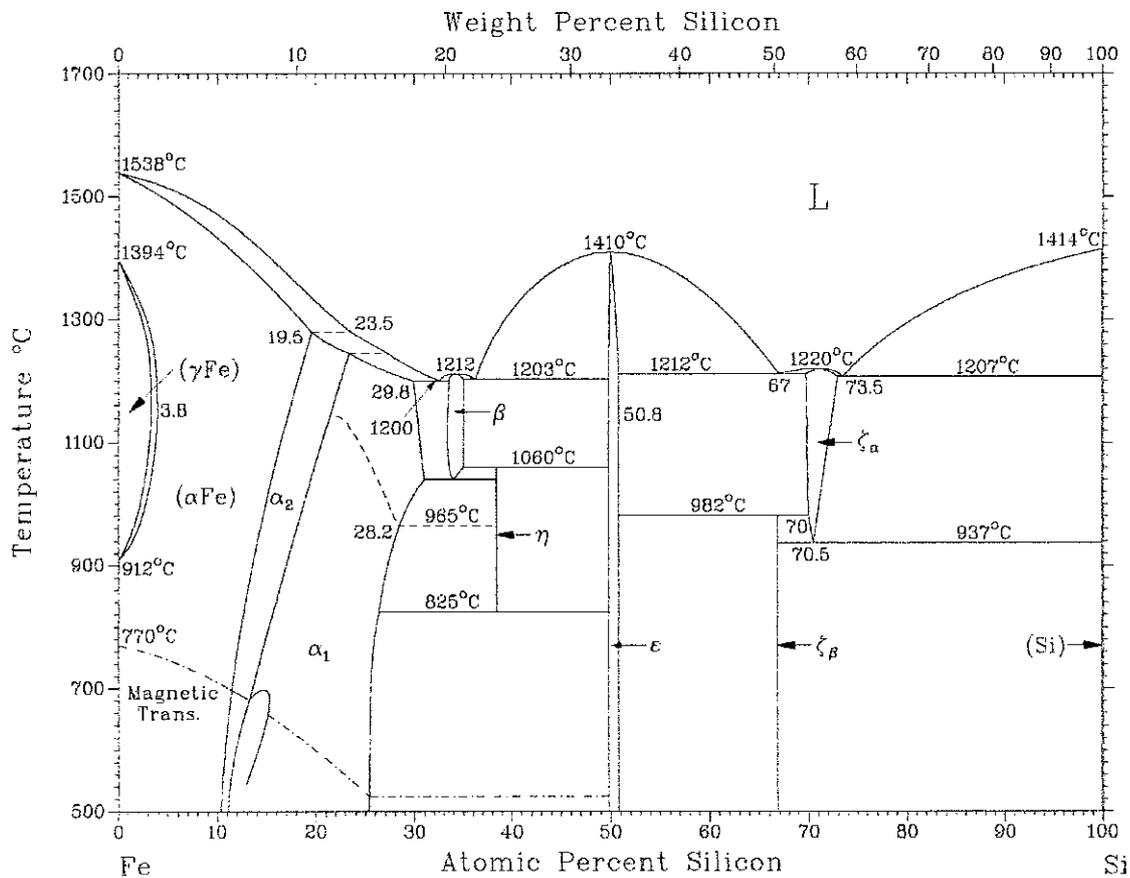


Figure 1 : Diagramme de phase binaire Fe-Si.

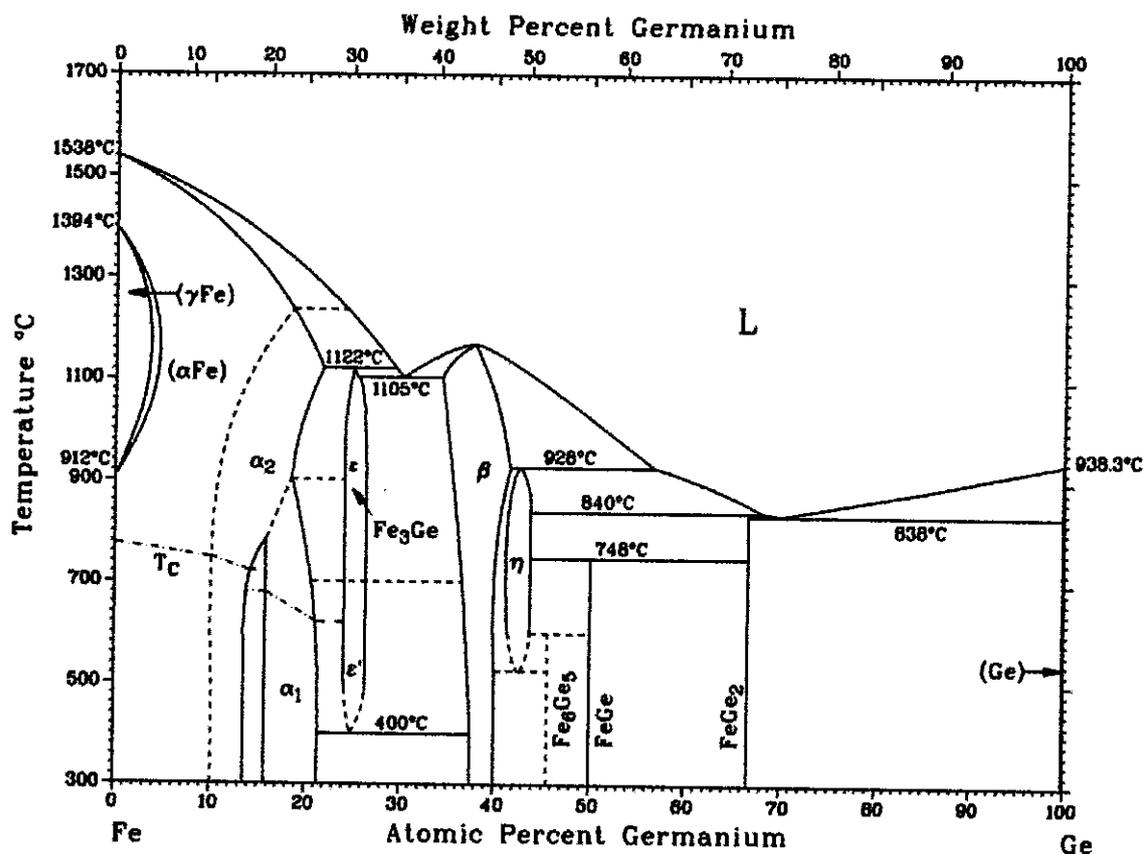


Figure 2 : Diagramme de phase binaire Fe-Ge.

Quant à la phase stable cubique faces centrées de paramètre de maille proche du cobalt α ou du nickel, nous pouvons penser qu'il ne s'agit pas de cobalt pur car celui-ci a une température de Curie ne correspondant pas aux observations faites sur les courbes thermomagnétiques. Par contre, le nickel a une T_c de 354 °C qui semble correspondre à une des transitions magnétiques obtenues en fin de refroidissement pour chacun des composés. En effet, nous observons des transitions à 380 °C pour Fe20_b et 370 °C pour Fe21_b. Or, comme nous l'avons dit dans le chapitre V, un léger enrichissement en fer ou en cobalt de la phase de nickel, augmente sa température de Curie, ce qui pourrait expliquer la faible différence de température observée. Nous pouvons d'ailleurs voir cela très clairement sur le diagramme de phase binaire Fe-Ni (voir figure 3). Nous remarquons également que la phase FeNi₃, qui est de structure cubique simple mais avec un paramètre de maille identique à celui des précédentes phases, se stabilise en dessous de 517 °C, température à laquelle elle est ferromagnétique. Nous pourrions alors nous demander si les transitions magnétiques observées proches de cette température sur les courbes thermomagnétiques des deux échantillons, ne correspondraient pas à l'apparition de cette phase.

Par ailleurs, ce phénomène d'apparition et de transformation des phases à base de fer, nickel et cobalt a fait l'objet de diverses publications ([Wal01]).

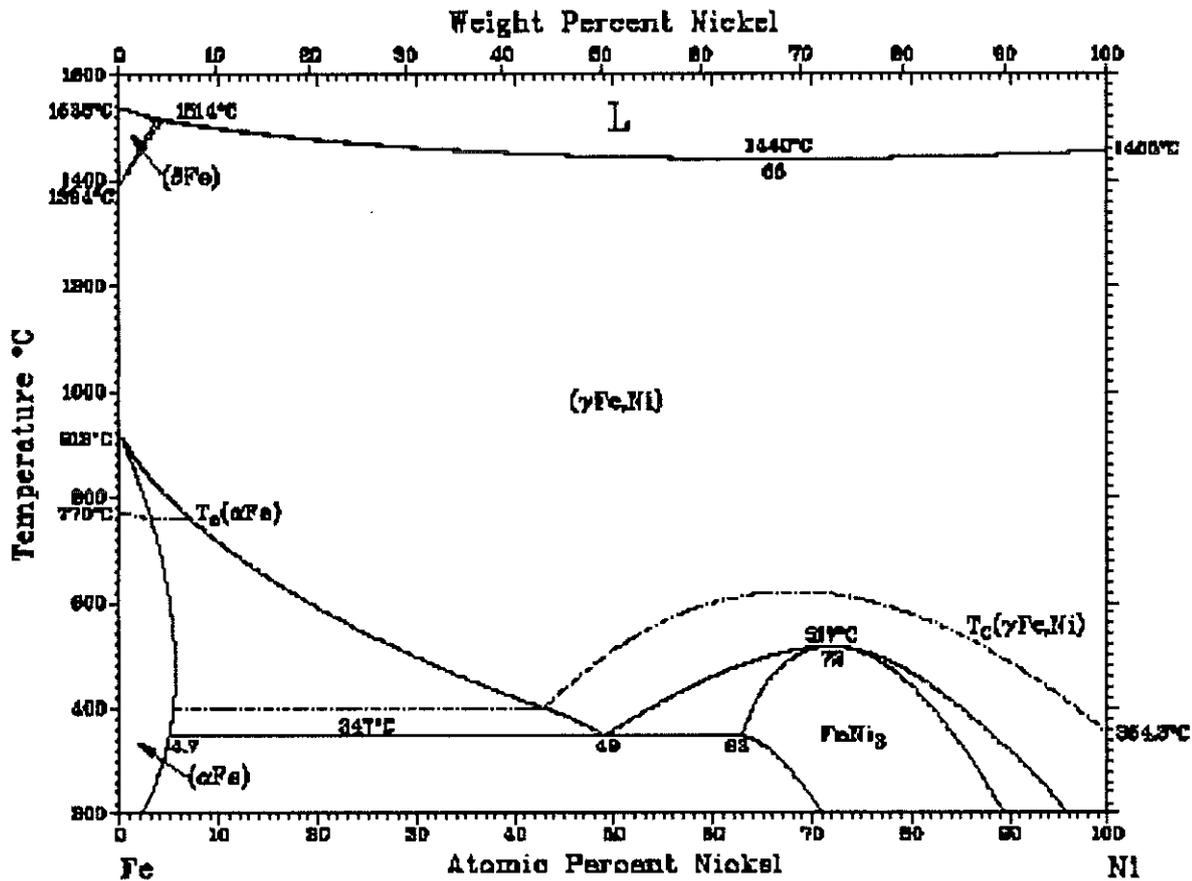


Figure 3 : Diagramme de phase binaire Fe-Ni.

L'apparition de ces phases métastables se produit aussi bien lors de la trempe d'un échantillon massif sans obtention d'un verre, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV pour une composition d'Inoue, que lors du processus de cristallisation d'un ruban vitreux. Cette présence est très certainement liée à la rapidité du refroidissement dans le premier cas, et à la complexité du réarrangement atomique depuis l'état vitreux pour le second.

L'étude de la composition Fe25 a été faite principalement sous forme de rubans. L'épaisseur des rubans produits a progressivement été augmentée jusqu'à atteindre 130 μm où

les premiers pics de cristallisation sont apparus. Ces pics représentaient en particulier une phase de TiB_2 . Celle-ci a ainsi remplacé celle de ZrB_2 et se révèle tout aussi stable en température, avec une T_f supérieure à 3300 °C. Nous pouvons, malheureusement supposer que le comportement de cette phase est lui aussi très proche de celui de ZrB_2 avec tous les inconvénients que cela comporte. Nous avons d'ailleurs pu observer, de manière similaire, l'apparition d'une fine peau entourant la boule d'alliage liquide lors de sa fusion. Par ailleurs, des phases métastables cubiques centrées proches du fer α et cubiques faces centrées proches du fer γ , du cobalt et du nickel ont également été indexées.

L'étude de la cristallisation d'un ruban vitreux confirme que ces deux types de phases métastables apparaissent bien, mais seule la phase cfc apparaît dès la première cristallisation sur le diagramme de thermodiffraction neutronique. A plus haute température, celle-ci évolue pour donner une autre phase métastable cfc avec un paramètre de maille différent et une phase métastable cubique centrée. Il est possible que ce soit un état similaire à celui là qui soit détecté pour le ruban de 130 μm . Lors du refroidissement, nous observons l'apparition de deux phases probablement stables, l'une cubique centrée voisine du fer α (probabilité renforcée par l'étude de la courbe thermomagnétique), et l'autre cubique faces centrées dont le paramètre de maille est proche de celui du cobalt α . Pour cette dernière, nous pouvons supposer, comme pour les échantillons précédents, qu'elle s'apparente plus à du nickel ou du $FeNi_3$ de structure cubique simple mais de même paramètre de maille. Nous pouvons également noter l'absence de pic lié au TiB_2 sur le diagramme de thermodiffraction, mais cela s'explique simplement par la forte présence de bore absorbant dans cette phase.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la fusion de l'alliage Fe25 sous champ magnétique. Le but étant de diminuer le contact entre le matériau et le creuset froid lors de la fusion afin de limiter, au maximum, la formation de germes cristallins. Nous savons, néanmoins, qu'une phase aussi stable que celle de TiB_2 peut difficilement être évitée. Il est, en effet, très difficile de supprimer tout contact entre le matériau et le creuset. Or, une fois que cette phase est formée, son point de fusion est trop haut et elle est trop stable pour être décomposée.

Lors de ces fusions, nous avons donc placé l'échantillon en fusion en dessous du niveau de champ maximum afin qu'il soit soumis à une force magnétique dirigée vers le haut, diminuant ainsi le contact avec le creuset. Nous avons effectivement pu constater qu'un effet

sur la boule liquide pouvait être observé. Celle-ci, qui est donc paramagnétique, ne lévite pas mais a tout de même tendance à prendre une forme allongée vers le haut. Nous avons alors formé des rubans de 130 μm d'épaisseur avec les alliages ainsi obtenus afin de savoir si la fusion sous champ magnétique avait eu une influence sur la capacité des alliages à former des verres. Le résultat s'est révélé négatif puisque qu'aucun changement notable n'a pu être observé sur le diagramme de diffraction de rayons X des échantillons. Nous avons vu réapparaître les mêmes phases que pour l'échantillon synthétisé sans utilisation du champ magnétique.

Perspectives

En ce qui concerne la recherche de verres métalliques massifs à base de fer, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

Ainsi, nous avons vu que la principale distinction au niveau du processus de synthèse des matériaux entre le groupe d'Inoue et nous, réside dans l'utilisation de la fusion sous arc comme technique de fusion des alliages. Or, nous savons que celle-ci pourrait être responsable d'un enrichissement de l'alliage en carbone, ce qui aurait pour effet d'améliorer la capacité de vitrification du composé. Il serait donc intéressant d'étudier plus longuement cette technique de fusion afin de vérifier si cette hypothèse peut s'avérer exacte. Cela pourrait, en effet, nous renseigner sur l'influence exacte d'un tel enrichissement. Une quantification de cette "pollution au carbone" de l'alliage selon le temps de fusion serait également particulièrement instructive.

Par ailleurs, nous savons que les impuretés d'oxygène peuvent jouer un rôle très important dans la formation des matériaux vitreux. Une étude plus approfondie pourrait, là aussi, être menée afin de connaître la quantité de ces impuretés présentes dans le matériau lorsque l'alliage est formé selon notre technique de préparation et avec les métaux dont nous disposons et dont le degré de pureté n'est pas optimum. L'influence de cette quantité

d'impuretés sur la capacité de vitrification pourrait alors être établie, ce qui se révélerait alors particulièrement enrichissant en vue de former des verres métalliques de taille massive.

Enfin, la fusion sous champ reste une technique prometteuse même si celle-ci n'a pas pu être pleinement exploitée au cours de cette étude. Le dispositif de creuset froid inductif actuellement utilisé au sein du trou de champ de la bobine, limite la formation, par coulée en lingotière, à des cylindres de 8 mm de diamètre minimum. Il est évident que cette taille de massifs est bien trop importante pour travailler sur des alliages vitreux à base de fer, étant donné leurs capacités de vitrification qui sont beaucoup trop faibles pour s'accommoder de ces conditions de coulée. Les conditions expérimentales utilisées ne sont donc pas appropriées pour notre étude. Il aurait ainsi été particulièrement intéressant de pouvoir tremper l'alliage depuis son état liquide obtenu dans le creuset de la bobine. Il peut donc être envisagé de concevoir un creuset qui permette une coulée sous champ. Il faut, pour cela, disposer d'un creuset avec un petit orifice de coulée (typiquement 2 mm) et prévoir un système d'injection gazeux sur la boule en fusion comme cela a été construit sur le dispositif de trempage. Le liquide est alors injecté dans la lingotière en passant par l'orifice du creuset. Cela permettrait une analyse beaucoup plus poussée de l'influence de la fusion sous champ sur la capacité de vitrification.

Concernant les familles d'alliages que nous avons étudiées, il apparaît évident que le système Zr-Ti-Cu-Fe-Al, pauvre en fer, ne constitue pas une voie de recherche intéressante en vue d'obtenir des matériaux massifs ayant de bonnes propriétés magnétiques douces. Le faible pourcentage d'éléments ferromagnétiques dans ces compositions n'est effectivement pas compensé par une grande capacité de vitrification.

La famille (Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb,Ta,...)-B reste, aujourd'hui encore, la famille donnant les matériaux vitreux magnétiques doux de plus grand diamètre. Bien qu'aucune avancée notable n'ait été publiée depuis 2000, année de la publication de Chiriac, au sujet de ce système, celui-ci mérite encore d'être étudié. L'éventail des substitutions possibles, tout en gardant à l'esprit les critères empiriques de formation des verres métalliques, reste très large. Le but du travail que nous avons consacré à cette famille était justement de partir des formules chimiques d'Inoue puis de Chiriac et d'effectuer quelques substitutions, sans pour autant sortir de ce système, afin d'observer les changements qui seraient intervenus. Et cela, non seulement au niveau du diamètre vitrifiable maximum et des propriétés magnétiques

douces mais aussi au niveau des propriétés mécaniques ou bien encore de la résistance à la corrosion, qui sont d'autres caractéristiques pouvant se révéler particulièrement intéressantes dans le cas des verres métalliques. En effet, une légère modification de la composition de ces alliages pourrait s'avérer intéressante, non pas du point de vue de l'augmentation du diamètre critique, mais plutôt pour donner à cet alliage, par exemple des propriétés mécaniques suffisamment bonnes pour en faire un matériau polyvalent. Il faudra, pour cela, commencer par régler les problèmes de synthèse en étudiant plus particulièrement l'influence des impuretés, comme cela a été dit au dessus.

Enfin, même si ce système, de même que le système Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) à un degré moindre, monopolisent l'attention des groupes de recherche, il ne faudrait en aucun cas négliger l'étude de nouvelles compositions. Cela doit se faire en conservant une grande quantité d'éléments ferromagnétiques (essentiellement fer, cobalt et nickel) afin d'obtenir des propriétés magnétiques douces intéressantes tout en se basant, là encore, sur les critères empiriques de vitrification qui reposent sur les observations faites jusqu'à aujourd'hui, au sujet des verres métalliques. Nous avons étudié, de ce point de vue, plusieurs compositions pouvant être intéressantes. Il conviendrait donc de poursuivre dans cette voie, et cela à plus forte raison si les difficultés de synthèse sont résolues.

En ce qui concerne les applications potentielles de ces matériaux, leur intérêt reposera principalement dans leurs propriétés mécaniques et de corrosion. Dans l'état actuel des recherches, ces propriétés ne sont pratiquement pas déterminées et il convient de maîtriser la production de ces matériaux. Les propriétés magnétiques attendues sont celles des rubans, la production sous forme de barreaux de 2 ou 3 mm de diamètre permettra d'utiliser directement ("nous l'espérons") ces barreaux dans de petites bobines d'induction pour des dispositifs miniaturisés. Les propriétés magnétostrictives peuvent également être exploitées dans des mécanismes "intelligents" (smart materials).

ANNEXES

Annexe 1Calcul de l'expression de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué

Nous connaissons l'expression de \vec{B} en fonction du champ magnétique \vec{H}_i :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}_i$$

Nous savons que \vec{H}_d peut s'exprimer en fonction de l'aimantation à l'intérieur du matériau par la relation :

$$\vec{H}_d = -N \cdot \vec{M}$$

où N est une constante sans unité, appelé coefficient de champ démagnétisant, et ne dépendant que de la forme de l'échantillon.

Sachant, de plus, que $\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}_i$, nous avons alors :

$$\vec{H}_d = -N \cdot \chi \cdot \vec{H}_i$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\vec{H}_i = \vec{H} - N \cdot \chi \cdot \vec{H}_i$$

$$\Leftrightarrow \vec{H} = (1 + N \cdot \chi) \cdot \vec{H}_i$$

$$\Leftrightarrow \vec{H} = (1 + N \cdot (\mu_r - 1)) \cdot \vec{H}_i$$

Or, en reportant cela dans l'équation définissant l'induction magnétique en fonction de \vec{H}_i , nous obtenons :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}_i$$

$$\Leftrightarrow \vec{B} = \mu_0 \cdot \frac{\mu_r}{1 + N \cdot (\mu_r - 1)} \cdot \vec{H}$$

$$\Leftrightarrow \vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_a \cdot \vec{H}$$

Annexe 2

Calcul de l'expression de l'intensité diffractée par un cristal

L'amplitude $A(\vec{K})$ de l'onde diffusée de manière cohérente par le volume de matière V décrit par \vec{r} , dans la direction définie par \vec{k} , le vecteur d'onde diffusé, s'écrit :

$$A(\vec{K}) = \int_V f(\vec{r}) \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r}$$

où $f(\vec{r}) \propto \rho(\vec{r})$ est appelé pouvoir diffusant, $\rho(\vec{r})$ étant la densité électronique et $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ est appelé vecteur de diffusion, $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ étant le vecteur d'onde incident avec λ_0 la longueur d'onde incidente. $\vec{r}(x,y,z)$ est repéré dans l'espace direct alors que $\vec{K}(h,k,l)$ est repéré dans l'espace réciproque.

Dans le cas de la matière à l'état cristallin, nous pouvons repérer l'atome n par le vecteur $\vec{r}_n = \vec{r}_j + \vec{r}_q$ où \vec{r}_j est le vecteur de position de l'atome n dans la maille à laquelle il appartient et \vec{r}_q le vecteur position de cette maille. L'amplitude de l'onde diffusée s'écrit alors :

$$A(\vec{K}) \propto \sum_{j,q} f_j \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_q))$$

$$\Leftrightarrow A(\vec{K}) \propto \left(\sum_j^{maille} f_j \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right) \cdot \left(\sum_q^{cristal} \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_q) \right)$$

$$\Leftrightarrow A(\vec{K}) \propto F(\vec{K}) \cdot L(\vec{K})$$

où

- $F(\vec{K}) = \sum_j^{maille} f_j \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j)$ est le facteur de structure du cristal, il est équivalent à

l'amplitude diffusée par une maille et dépend donc du contenu atomique de celle-ci. Il rend compte du déphasage entre atomes de cette maille et est indépendant de la taille du cristal.

- $L(\vec{K}) = \sum_q^{cristal} \exp(2i\pi.\vec{K}.\vec{r}_q)$ est le facteur de forme du cristal, il est équivalent à l'amplitude diffusée par le cristal en prenant comme unité celle diffusée par une maille et dépend des dimensions ou de la forme du cristal. Il rend compte du déphasage entre les mailles et est indépendant de la structure.

Pour rendre compte du désordre lié au déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique, nous pouvons rajouter un terme, appelé facteur de Debye-Waller, dans l'expression de $F(\vec{K})$:

$$F(\vec{K}) = \sum_j^{maille} f_j \cdot \exp(2i\pi.\vec{K}.\vec{r}_j) \cdot \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda_0})$$

où $B_j = 8.\pi^2.U_j$ avec U_j le déplacement quadratique moyen de l'atome j . B_j dépend de la masse de l'atome (plus il est lourd, moins il bouge) et de la structure de la maille (plus il a de l'espace, plus l'atome bouge).

L'intensité diffractée, qui est la grandeur que nous mesurons, s'écrit alors :

$$I(\vec{K}) = A(\vec{K}).A^*(\vec{K}) = |A(\vec{K})|^2$$

$$\Leftrightarrow I(\vec{K}) = |F(\vec{K})|^2 \cdot |L(\vec{K})|^2$$

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [Amo83] Amorphous Metallic Alloys (L.E. Luborsky ed., Butterworths, London, 1983)
- [Bag73] B.G. Bagley and F.J. DiSalvo, Amorphous Magnetism (H.O. Hooper and A.M. deGraaf eds, New York, Plenum, 1973) 143
- [Bro88] P.J. Brown, Magnetic form factors, new Tables for Crystallography, C (Ed. Int. Union of Cryst., 1988)
- [Cab90] F. Cabannes, Pyrométrie optique (Techniques de l'Ingénieur, vol. RAB, article R2610, 1990)
- [Cah80] R.W. Cahn, J.E. Evetts, J. Patterson, R.E. Somekh and C. Kenway Jackson, J. Mater. Sci., **15** (1980) 702
- [Che74] H.S. Chen, Acta Met., **22** (1974) 1505
- [Che80] H.S. Chen, Rep. Prog. Phys., **43** (1980) 353
- [Che91] H. Chen, Y. He, G.J. Shifet and S.J. Poon, Scripta Met., **25** (1991) 1421
- [Chi00] H. Chiriac and N. Lupu, J. Magn. Magn. Mater., **215-216** (1980) 394
- [Cou95] P. Courtois, Thèse (1995), Elaboration en creuset froid sous champ magnétique intense de quelques matériaux magnétiques en vue de leur texturation.
- [Cro84] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee and F.E. Pinkerton, J. Appl. Phys., **55** (1984) 2078
- [Cul78] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (Addison-Wesley Publishing, 2nd edition, 1978)
- [Dav75] H.A. Davies, J. Non-Cryst. Solids, **17** (1975) 266
- [Deb88] F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen, Cohesion in metals, Transition metal alloys (Ed. North-Holland, 1988)
- [Der91] P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germa and M. Pernet, Nature, **349** (1991) 770
- [Duw67] P. Duwez and S.C.H. Lin, J. Appl. Phys., **38** (1967) 4096

- [Ebe97] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux* (Ed. Dunod, Paris, 1997)
- [Eck98] J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch and M. Seidel, *Mater. Trans., JIM*, **39** (1998) 623
- [Ega74] T. Egami, P.J. Flanders and C.D. Graham, *AIP Conf. Proc.*, **24** (1974) 697
- [Fec95] H.J. Fecht, *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995) 777
- [Fuj74] H. Fujimori, M. Kikuchi, H. Obi and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13** (1974) 1889
- [Geb98] A. Gebert, J. Eckert and L. Schultz, *Acta Mater.*, **46** (1998) 5475
- [Gui57] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Ed. Dunod, 2^{ème} édition, Paris, 1964)
- [Her80] U. Herold, U. Köster and A.G. Dirks, *J. Magn. Magn. Mater.*, **19** (1980) 152
- [Ino78] A. Inoue, T. Masumoto, S. Arakawa and T. Iwadachi, *Rapidly Quenched Metals III* (B. Cantor ed., The Metals Society, vol. 1, 1978) 265
- [Ino80] A. Inoue, K. Kobayashi and T. Masumoto, *Proc. Conf. on Metallic Glasses, Science and Technology* (C. Hargitai and al. ed., Cent. Res. Inst. Phys. Budapest, vol. 2, 1980) 217
- [Ino80-2] A. Inoue, K. Kobayashi, M. Nose and T. Masumoto, *J. Phys., C-8*, **41** (1980) 831
- [Ino88] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L2248-L2251
- [Ino89] A. Inoue, M. Kohinata, A.P. Tsai and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989) 378
- [Ino89-2] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989) 965
- [Ino90] A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990) 104
- [Ino90-2] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990) 177
- [Ino93] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158** (1993) 473
- [Ino95] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995) 676

- [Ino95-2] A. Inoue, T. Shibata and T. Zhang, *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995) 1420
- [Ino95-3] A. Inoue and J.S. Gook, *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995) 1180
- [Ino95-4] A. Inoue, Y. Shinohara and J.S. Gook, *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995) 1427
- [Ino97] A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 464
- [Ino97-2] A. Inoue, A. Murakami, T. Zhang and A. Takeuchi, *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997) 189
- [Ino98] A. Inoue, T. Zhang, H. Koshiba and A. Makino, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 6326
- [Ino99] A. Inoue and W. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 4491
- [Int93] International Center for Diffraction Data (N.I.S.T. Crystal Data Center J.C.P.S. copyright 1993 U.S.A., 1993)
- [Ito00] T. Itoi and A. Inoue, *Mater. Trans., JIM*, **41** (2000) 1256
- [Kik75] M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14** (1975) 1077
- [Kim90] Y.H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990) 747
- [Kle60] W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, *Nature*, **187** (1960) 869
- [Kös79] U. Köster, *Krist. Tech.*, **14** (1979) 1369
- [Kös80] U. Köster and U. Herold, *J. Phys., C-8*, **41** (1980) 352
- [Kui84] H.W. Kui, A.L. Greer and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 615
- [Lin97] X.H. Lin, W.L. Johnson and W.K. Rhim, *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997) 473
- [Mas91] T. Masumoto, *Bull. Japan Inst. Metals*, **30** (1991) 375
- [Mat82] *Materials Science of Amorphous Materials* (T. Masumoto ed., Ohmu, Tokyo, 1982)
- [Met98] *Metallic Amorphous Alloys* (T. Masumoto ed., Ohmu Publishing Co., Tokyo, 1998)
- [Mic00] B. Michaud, E. Beaugnon, A. Sulpice, R. Tournier and J. Claverie, *Mater. Trans., JIM*, **41** (2000) 962
- [Mik81] A.E. Mikelson, Y.K. Karklin, *J. of Crystal Growth*, **52** (1981) 524
- [Mur00] B.S. Murty, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 55
- [Nos80] M. Nose and T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A-28** (1980) 222
- [Pek93] A.L. Peker and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 2342

- [Rap93] Rapidly Solidified Alloys (R.H.H. Libermann ed., Butterworths, New York, 1993)
- [Sea92] V.F. Sears, Neutron News, vol. 3, **3** (1992) 26
- [She74] R. C. Sherwood, E. M. Gyorgy, H. S. Chen, S. D. Ferris, G. Norman and H. J. Leamy, AIP Conf. Proc., **24** (1974) 745
- [She99] T.D. Shen and R.B. Schwarz, Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 49
- [She00] B. Shen and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, **41** (2000) 873
- [Sou01] J.L. Soubeyroux, N. Claret and J.M. Pelletier, Materials Science Forum, **360-362** (2001) 37
- [Sou02] J.L. Soubeyroux and N. Claret, Appl. Phys. A, à paraître
- [Suz90] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, **31** (1990) 743
- [Tou01] R. Tournier, E. Beaugnon and S. Pavard, The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), (The Japan Institute of Metals, 2001) 285
- [Tur50] D. Turnbull and R.E. Cech, J. Appl. Phys., **21** (1950) 804
- [Wal01] I.T. Walker, A.L. Greer, Mater. Sci. Eng., **A304-306** (2001) 905
- [Yam71] K. Yamauchi and Y. Nakagawa, Jpn. J. Appl. Phys., **10** (1971) 1730
- [Yos88] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64** (1988) 6044
- [Yos88-2] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane and H. Sugihara, J. Appl. Phys., **64** (1988) 6047
- [Zha01] T. Zhang and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, **42** (2001) 1015

Résumé

Les verres métalliques sont des matériaux d'une grande originalité laissant apparaître de nombreuses caractéristiques particulièrement intéressantes. Leur singularité, notamment au niveau de la configuration atomique, leur permet de présenter de bonnes propriétés magnétiques, mécaniques ou encore de résistance à la corrosion, alors que ces mêmes alliages en sont dépourvus à l'état cristallin.

Un des principaux centres d'intérêts des alliages vitreux est donc la synthèse de matériaux à l'état massif avec des propriétés magnétiques douces particulièrement développées. Pour former de tels verres, il est apparu que les alliages à base de fer étaient les plus prometteurs bien qu'ils soient particulièrement difficiles à produire. Leur formation requiert en effet une vitesse de refroidissement pouvant atteindre 10^3 K.s^{-1} .

L'objectif de ce travail a donc été de développer un système d'alliages donnant des verres métalliques massifs possédant d'intéressantes propriétés magnétiques douces. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié une famille d'alliages (Zr-Ti-Cu-Fe-Al) pauvres en fer mais s'appuyant sur des résultats très prometteurs au niveau de la capacité de vitrification. Nous avons ainsi formé des échantillons non seulement sous forme de massifs mais aussi sous forme de rubans, que nous avons caractérisé au niveau structural par l'intermédiaire de différentes techniques que sont la diffraction neutronique et de rayons X, la thermodiffraction neutronique ou bien encore la calorimétrie différentielle à balayage et la microscopie électronique à balayage.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la famille d'alliages à base de fer ((Fe,Co,Ni)-(Zr,Nb,...)-B) qui présente les meilleurs résultats parus dans la littérature. Les massifs et les rubans synthétisés ont été caractérisés aussi bien du point de vue structural, comme dans la partie précédente, que du point de vue magnétique par mesure d'hystérésis et par mesure thermomagnétique.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude de nouvelles compositions chimiques n'ayant fait l'objet d'aucune étude. S'inspirant, au départ, de la base Fe-Zr-B de la précédente famille, ces compositions s'en sont ensuite progressivement éloignées. Là encore, des caractérisations structurales et magnétiques ont été menées sur les massifs et les rubans obtenus, et cela à l'aide des mêmes techniques que celles utilisées précédemment.

Mots clés : Verre métallique massif - Système à base de fer - Propriétés magnétiques douces - Formation de phase métastable - Transition vitreuse - Liquide en surfusion - Capacité de vitrification - Diffraction neutronique in-situ - Trempe en lingotière de cuivre

