



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE  
Faculté des Sciences et Techniques  
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physiques Appliquées

N° d'ordre : 316/20

# Thèse de Doctorat

Présentée par

**KHMICH Abderrahim**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

*Option : Physique*

*Spécialité : Physique des Matériaux*

---

---

## Contribution à l'amélioration des propriétés mécaniques du verre métallique monoatomique de Ta – Etude par simulation de dynamique moléculaire

---

---

Soutenue le Samedi 06 Mars 2021 à 10h00 à la F.P.K de Khouribga devant le jury composé de :

Pr. M. El Bouziani	PES – Université Chouaib Doukali d'El Jadida, Maroc	Président
Pr. M. Bennai	PES – Université Hassan II de Casablanca, Maroc	Rapporteur
Pr. My. A. El Mhammedi	PES – Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, Maroc	Rapporteur
Pr. A. Hajjaji	PES – Université Chouaib Doukali d'El Jadida, Maroc	Rapporteur
Pr. A. Lfakir	PH – Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, Maroc	Examineur
Dr. A. Alouani	Docteur-Ingénieur – Vice-Président - Groupe OCP (Site de Khouribga), Maroc	Invité
Pr. K. Sbiaai	PH – Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, Maroc	Co-Directeur
Pr. A. Hasnaoui	PES – Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, Maroc	Directeur de thèse

*Structure de recherche : Laboratoire des Sciences des Matériaux, des Mathématiques  
et de la Modélisation (LS3M)*

*Etablissement : Faculté Polydisciplinaire de Khouribga (FPK)*

*« Les œuvres de l'esprit, de la science et du savoir doivent être au service de l'humanité pour rendre la vie plus simple et plus belle, et non à l'enrichissement de quelques individus ... »*

Nikola Tesla (1856-1943)

# Remerciements

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences des Matériaux, des Mathématiques et de la Modélisation (LS3M) à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, sous la direction du **Professeur Abdellatif HASNAOUI** et du **Professeur Khalid SBIAAI**.

En marge de ce travail, il est agréable de présenter spécialement l'expression de ma profonde gratitude et chaleureux sentiments de remerciements envers mes directeurs de thèse **Pr. Abdellatif HASNAOUI** et **Pr. Khalid SBIAAI** qui m'ont offert l'opportunité d'effectuer cette thèse de Doctorat en m'apportant toute l'assistance et l'encadrement nécessaires pour réussir ma mission dans les meilleures conditions et ceci par leur rigueur scientifique, leur capacité d'encadrement, leur sens de responsabilité, leurs conseils de valeur ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordées. Je leur exprime mes vifs remerciements, mon grand respect et ma profonde considération.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au **Pr. Mohammed EL BOUZIANI**, Professeur à l'Université Chouaib Doukali d'El Jadida, d'avoir présider le jury de cette thèse. Mes vifs remerciements s'adressent également à Messieurs **les Professeurs Mohammed BENNAI, Moulay Abderrahim EL MHAMMEDI** et **Abdelwahed HAJJAJI** d'avoir accepté d'être les rapporteurs du présent travail ainsi que pour les remarques qu'ils m'ont apportées. J'ai été également privilégié par l'acceptation de **Pr. Abderrazak LFAKIR** pour être examinateur de ma thèse. Je lui exprime mes profondes expressions de remerciements. J'exprime ma gratitude aussi à **Mr. Abdelkader ALOUANI**, Docteur-Ingénieur, Vice-Président au Groupe OCP (Site-Khouribga), d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier Messieurs **les Professeurs Abdessamad HASSANI, Moulay Mustapha CHARAFI, Soufiane EL HOUSAME, Ahmed FATHI** et **Rachid FAKHAR** pour leurs précieux conseils qu'ils m'ont apportés durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous les responsables de l'Université Sultan Moulay Slimane qui m'ont donné cette occasion pour effectuer cette thèse dans les meilleures conditions. J'exprime également mes remerciements à tout le personnel de la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous les membres du Laboratoire LS3M, mes collègues et amis pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement et à la réussite de ma thèse de Doctorat.

# Dédicace

*Grace à ALLAH et à sa bonté, je dédie cette thèse à mes  
parents, mes frères, mes sœurs et à tous mes chers amis ...*

***Abderrahim KHMICH***

# Résumé

À l'aide de simulations de dynamique moléculaire, le comportement structural et mécanique du verre métallique (*VM*) monoatomique de Tantale (Ta) et du nanocomposite à matrice de *VM* de Ta ont été étudiés en utilisant la méthode de l'atome émergé (*EAM*). Afin de décrire la structure atomique locale du *VM* du Ta, plusieurs techniques d'analyse structurale sont adoptées pour caractériser le réseau polyédrique en termes d'ordre à courte portée (*SRO*) et d'ordre à moyenne portée (*MRO*). La subdivision du deuxième pic de la fonction de distribution radiale (*RDF*) a confirmé la formation de la phase amorphe, et l'icosaèdre déformé indexé par  $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$  s'est avéré être le Polyèdre de Voronoi (*VP*) le plus dominant dans le verre formé. En termes de *MRO*, les clusters icosaédriques sont connectés en volume par le partage croisé (*IS*), le partage de face (*FS*), le partage d'arrête (*ES*) et le partage de sommets (*VS*). Nous avons également trouvé que la symétrie de rotation d'ordre cinq peut se comporter comme une indication principale de la formation de l'état vitreux pendant le processus de refroidissement. De plus, les rapports  $R_i/R_1$  des positions des pics de la fonction *RDF* normalisées par celle du premier pic ont montré la présence d'un ordre cristallin caché dans la phase amorphe, qui peut être interprété par une combinaison entre l'ordre périodique sphérique (*SPO*) et la symétrie translationnelle locale (*LTS*). En outre, l'effet du processus de recuit sur le comportement mécanique et structural du *VM* de Ta a également été étudié, les échantillons de *VM*-Ta ont été recuits pendant des périodes allant de 0 à 10 ns à trois différentes températures (500 K, 900 K et 1100 K). Pendant le processus de recuit, le système subit un durcissement corrélé à l'augmentation du module de Young (*E*) et du module de cisaillement (*G*) qui suggère l'amélioration du comportement élastique et de la résistance aux bandes de cisaillement (*SBs*), respectivement. L'augmentation de la quantité d'icosaèdre parfait au niveau du *SRO* pendant le processus de recuit est la clé principale pour interpréter le durcissement obtenu. Les essais de traction ont permis de constater que les déformations plastiques sont caractérisées par la localisation des *SBs* dans les zones amorphes et l'ajout de fibres cristallines de Ta augmente la ductilité du système et diminue sa contrainte de traction ultime. En revanche, le renforcement de la matrice du *VM* de Ta par des fibres de Tungstène (W) a durci la matrice en augmentant la résistance maximale et a amélioré la ténacité de l'échantillon, ceci est expliqué par la présence de l'interface hétérogène qui se comporte comme un obstacle face au mouvement des *SBs*.

**Mots clés** : *Dynamique moléculaire, Méthode de l'atome entouré (EAM), VM de Ta, Clusters icosaédriques, Propriétés élastiques, Processus de recuit, Durcissement, Bandes de cisaillement, Nanocomposite à base de matrice de VM du Ta.*

# Abstract

Using molecular dynamics simulations, the structural and mechanical behaviors of Tantalum (Ta) monatomic metallic glass (*MG*) and nanocomposite-based Ta *MG* matrix have been carried out within the framework of the embedded atom method (*EAM*) potential. Owing to studying the local atomic structure of Ta monatomic *MG*, several structural analysis techniques are adopted to characterize the polyhedral network in terms of short-range order (*SRO*) and medium-range order (*MRO*). The simulation results confirm the occurrence of the splitting in the second peak of the radial distribution function (*RDF*) proving the formation of amorphous phase. We found that the distorted Voronoi icosahedra  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  is the most dominant polyhedral cluster in the formed Ta monatomic *MG*. From another side, in terms of *MRO*, the icosahedral clusters are found to be connected via intercross-sharing (*IS*), face-sharing (*FS*), edge-sharing (*ES*) and vertex-sharing (*VS*). We have also found that the five-fold symmetry governs the formation of the amorphous state and may behaves as a principal indication of the formation of the glassy state during the cooling process. Moreover, the obtained ratios of  $R_i/R_l$  of the *RDFs* showed the presence of a hidden crystalline order in Ta monatomic *MG*, which can be interpreted by a combination between spherical-periodic order (*SPO*) and local translational symmetry (*LTS*). In addition, the impact of annealing process on the mechanical and structural behavior of Ta monatomic *MG* has been also studied, the Ta-*MG* samples were heat treated for periods ranging from 0 to 10 ns at three aging temperatures (500 K, 900 K and 1100 K). During annealing process, the annealed system undergoes a hardening and its yield strength increases. This has been correlated to the increase of Young's modulus (*E*) and shear modulus (*G*) which suggests the improvement of the elastic behavior and the resistance to the shear bands (*SBs*), respectively. The increase of the amount of the full icosahedral *SRO* during annealing process is the principal key to interpret the achieved hardening. The tensile tests lead to note that the plastic deformations are characterized by the localization of *SBs* in the amorphous zones and the adding of Ta crystalline fibers increases the system ductility and decreases its ultimate tensile stress. In contrast, adding of Tungsten (W) fibers strengthened the Ta *MG* matrix by increasing the maximum strength and enhanced the sample toughness, this mechanical improvement has been explained by the presence of the heterogeneous interface which behaves as an obstacle to *SBs* motion.

**Keywords** : *Molecular dynamics, Embedded atom method (EAM), Ta MG, Icosahedral clusters, Elastic properties, Annealing process, Hardening, Shear bands, nanocomposite-based Ta MG matrix.*

# Table des matières

## Introduction générale

## Chapitre I : Etude bibliographique

1. Introduction .....	17
2. Bref historique des verres métalliques massifs ( <i>BMG</i> ) .....	17
3. Cycle thermique d'élaboration des verres métalliques .....	19
4. Techniques d'élaboration et de caractérisation des <i>VMs</i> .....	20
a. Techniques d'élaboration expérimentales des verres métalliques .....	20
b. Techniques de caractérisation expérimentales des verres métalliques .....	22
5. Structure des verres métalliques .....	24
a. Caractérisation de la structure des verres métalliques .....	24
b. Modélisation de la structure des verres métalliques .....	26
c. Structure icosaédrique des verres métalliques .....	26
6. Aptitude de formation des verres métalliques : <i>GFA</i> .....	27
7. Propriétés mécaniques des verres métalliques .....	29
a. Limite élastique proche de la limite théorique .....	29
b. Propriétés élastiques : haute résilience .....	29
c. Propriétés plastiques : plasticité localisée sévère .....	30
d. Ténacité des verres métalliques .....	31
e. Dureté des verres métalliques .....	31
8. Propriétés chimiques des verres métalliques .....	32
9. Propriétés magnétiques des verres métalliques .....	32
10. Applications des verres métalliques .....	33
a. Industrie du luxe et horlogerie .....	34
b. Coques et articles de sport .....	34

c. Fabrication des instruments chirurgicaux .....	35
d. Application en micromécanique .....	35
11. Bandes de cisaillement .....	36
a. Zone de transformation de cisaillement .....	37
b. Initiation des bandes de cisaillement .....	39
c. Comparaison entre la dislocation et les <i>STZs</i> .....	40
12. Volume libre.....	42
13. Conclusion et problématique.....	44
14. Références bibliographiques .....	46

## **Chapitre II : Aperçu général sur la méthode de dynamique moléculaire et les techniques d'analyse structurales**

1. Introduction .....	56
2. Méthode de la dynamique moléculaire.....	56
a. Principe de la dynamique moléculaire .....	56
b. Algorithmes d'intégration .....	58
3. Potentiel interatomique.....	58
a. Energie d'interaction.....	58
b. Approche semi-empirique de l'atome entouré.....	59
4. Conditions périodiques .....	60
5. Ensembles statistiques .....	60
6. Code de simulation <i>LAMMPS</i> .....	61
7. Techniques et méthodes d'analyse .....	62
a. Fonction de distribution radiale .....	62
b. Nombre de coordination .....	63
c. Analyse de proches voisins communs ( <i>CNA</i> ).....	64
d. Tessellation de Voronoi ( <i>VTA</i> ) .....	64



8. Conclusion .....	65
9. Références bibliographiques.....	66

### **Chapitre III : Détermination de la structure du verre métallique monoatomique de Ta**

1. Introduction .....	70
2. Détails de la simulation .....	71
3. Vitrifaction du système.....	72
a. Variation du volume .....	72
b. Fonction de distribution radiale ( <i>RDF</i> ).....	74
c. Température de transition vitreuse.....	76
4. Comportement structural du verre métallique de Ta .....	77
a. Ordre à courte portée.....	77
b. Evolution des polyèdres durant la solidification.....	80
c. Symétrie de rotation ( <i>Fold Symmetry</i> ) .....	80
d. Evolution des nombres de coordination.....	82
e. Ordre à moyenne distance.....	84
5. Caractéristiques structurales particulières .....	87
a. Ordre cristallin caché .....	87
b. Dimension fractale .....	89
6. Conclusion .....	91
7. Références bibliographiques.....	92

### **Chapitre IV : Effet du recuit sur le comportement élastique du verre métallique monoatomique de Ta**

1. Introduction .....	98
2. Méthode de calcul.....	99
3. Structure du verre préparé .....	100

a. Transition vitreuse .....	100
b. Analyse structurale.....	101
4. Recuit du verre métallique monoatomique du Ta .....	103
5. Propriétés élastiques – Effet du recuit .....	107
a. Constantes élastiques .....	109
b. Module de Young .....	110
c. Module de cisaillement .....	111
d. Coefficient de Poisson .....	112
e. Elasticité isotrope.....	114
6. Comportement dynamique du système sous traitement thermique .....	115
a. Déplacement carré moyen.....	115
b. Coefficient d'autodiffusion .....	116
7. Evolution structurale.....	117
a. Caractérisation de l'ordre à courte portée .....	117
b. Evolution de l'ordre à courte portée .....	119
c. Evolution de la symétrie de rotation d'ordre cinq.....	120
d. Caractérisation d'ordre à moyenne distance .....	123
e. Evolution de l'ordre à moyen terme .....	124
8. Conclusion .....	126
9. Références bibliographiques.....	128

## **Chapitre V : Comportement mécanique de nanocomposite à matrice de verre métallique de Ta**

1. Introduction .....	133
2. Méthodologie et processus de modélisation.....	134
3. Formation de l'état vitreux .....	135
4. Température de transition vitreuse .....	137
5. Effet du recuit sur la stabilité des pores.....	139

6. Comportement mécanique sous traction.....	142
a. Plaque de <i>VM</i> monoatomique de Ta .....	142
b. Plaque de <i>VM</i> monoatomique de Ta nanoporeuse .....	144
c. <i>VM</i> de Ta renforcé par des fibres cristallines de Ta.....	145
d. Nanocomposite de <i>VM</i> du Ta renforcé par des fibres cristallines de W ...	148
7. Comparaison entre les échantillons étudiés.....	150
8. Conclusion .....	151
9. Références bibliographiques.....	153

## **Conclusion générale**

## **Annexe**

# **Introduction générale**

En réponse à la crise énergétique et industrielle mondiale actuelle et au fort développement technologique, il existe une demande en croissance rapide pour les matériaux de hautes performances en termes de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques. À cet égard, les recherches scientifiques et d'ingénierie de nouveaux matériaux répondant aux soucis industriels et technologiques sont hautement demandées. Les métaux et les verres sont connus de l'humanité depuis longtemps, les gens fabriquaient déjà des outils et des armes avec du bronze, un alliage composé principalement de cuivre. Même plus tôt à l'âge de pierre, un verre à formation naturelle à base de silice a été découvert et utilisé comme haches et couteaux. Depuis des milliers d'années, ces deux catégories de matériaux ont été reconnues comme possédant des propriétés distinctement différentes, et exploré et développé plus ou moins indépendamment. Les métaux sont constitués d'éléments liés par liaisons métalliques, dont les atomes sont connus pour résider sur un réseau cristallin avec un ordre de translation à longue portée. Les lunettes, en revanche, souvent impliquent des liaisons covalentes et ioniques, ou des interactions de Van Der Waals, et sont caractérisées par une structure amorphe sans corrélation structurale à longue distance. Les différentes structures atomiques et électroniques sous-tendent les propriétés contrastées des métaux et des verres. Ce n'est que dans les années 1960 que le premier verre métallique a été synthétisé avec succès, chevauchant ces deux catégories de matériaux. Les verres métalliques sont considérés comme des matériaux « verts » ("green" materials), ils se composent principalement d'éléments métalliques et de liaisons métalliques, mais ont en même temps une structure interne amorphe. Une telle combinaison de « métal » et de « verre » conduit à des propriétés et des opportunités sans précédent. Parmi les nombreuses énigmes non résolues, la structure au niveau atomique et la relation structure-propriété sont l'un des sujets centraux. En effet, depuis la découverte et la formation du premier verre métallique à base d'or par trempe rapide de l'alliage  $Au_{75}Si_{25}$  dans le centre de technologie en Californie en utilisant la technique de refroidissement rapide, les verres métalliques ont connu une formidable évolution et un intérêt croissant pour développer et comprendre cette nouvelle famille de matériaux. La structure amorphe combinée à une liaison métallique confère aux verres métalliques des propriétés non conventionnelles qui ne peuvent être obtenues pour d'autres matériaux et offre ensuite de nouvelles opportunités pour répondre aux besoins de l'industrie moderne. Dans ce contexte, les questions suivantes peuvent être posées : que sont les verres métalliques ? Quelle est leur structure et quelles sont leurs propriétés ? De plus, quels sont leurs domaines d'application ?

Les verres métalliques sont des matériaux solides à structure amorphe, ils se distinguent des métaux cristallins par l'absence d'ordre atomique à longue portée puis par l'absence de

microstructures (pas de joints de grains, ni de grains). La structure de ces matériaux est formée par les éléments structuraux de base des amas dits icosaédriques, qui devraient se comporter comme le principal obstacle devant la nucléation et à la croissance des ordres cristallins à longue distance. Cela confère à ce type de matériaux plusieurs propriétés remarquables et particulières dont des propriétés mécaniques, chimiques, électriques et magnétiques. D'un côté, les verres métalliques se caractérisent par une résistance mécanique élevée avec une limite de déformation élastique élevée. D'un autre côté, ils possèdent une bonne conductivité électrique, une résistance à l'abrasion supérieure et une bonne résistance à la corrosion en raison de l'absence de joints de grains par rapport aux alliages conventionnels de leurs homologues cristallins. En conséquence, les hautes performances en termes de propriétés font des verres métalliques parmi les principaux candidats dans diverses applications potentielles (industrie du luxe, articles de sport, instruments chirurgicaux et dispositifs biomédicaux, équipements électroniques ...). Cependant, les verres métalliques sont obtenus en refroidissant rapidement un métal surfondu en agissant sur la vitesse de refroidissement, tout en empêchant les atomes de se réarranger jusqu'à la formation d'un état solide gelé déséquilibré. Expérimentalement, les verres métalliques sont élaborés par plusieurs techniques telles que la trempe sur roue, la trempe par splat, le filage à chaud et les techniques de trempe au laser pulsé. De plus, leur structure est caractérisée par différentes techniques, à savoir la diffraction des rayons X, la structure fine d'absorption des rayons X, la microscopie électronique à fluctuation, la microscopie électronique à transmission et la résonance magnétique nucléaire. Le développement de méthodes de calcul telles que *Reverse Monte Carlo (RMC)*, la dynamique moléculaire classique et la dynamique moléculaire *ab initio*, a facilité l'accès aux propriétés des verres métalliques. Ces méthodes de calcul computationnelles fournissent des outils supplémentaires à l'expérience pour mieux comprendre le comportement de ces matériaux, et également pour donner des détails microstructuraux supplémentaires que les méthodes expérimentales restent incapables de fournir. Pour ces raisons, les études structurales restent une étape incontournable et fondamentale pour la compréhension du comportement des verres métalliques. De plus, l'ordre icosaédrique à courte portée (*SRO*) et l'ordre à moyen porté (*MRO*) caractérisant la structure des verres métalliques sont affectés par plusieurs paramètres tel que le remplacement ou l'ajout d'autres éléments dans le même alliage. En outre, la structure atomique des verres métalliques a une relation primordiale avec la capacité de formation de verre (*GFA*) qui pondère la relation formation-structure de l'état vitreux. Cette notion (*GFA*) est considérée comme un paramètre clé pour déterminer la facilité ou la difficulté de la formation de l'état vitreux au cours et après processus de refroidissement rapide du système surfondu. En d'autres termes, la *GFA* peut être affectée par diverses contraintes telles que le décalage de taille entre les constituants ainsi que

l'entropie du système global, la différence entre la température de cristallisation ( $T_x$ ) et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que le rapport entre  $T_g$  et la température du liquides ( $T_l$ ). Par conséquent, la description et l'analyse de l'arrangement atomique des verres métalliques ont été effectuées par plusieurs modèles structuraux tels que le modèle de Miracle, le modèle de Gaskell, le modèle de Bernal et la théorie du volume libre de Spaepen. Les perturbations mécaniques, telles que la traction, la compression, la fatigue et la déformation de fluage, sont d'autres effets qui peuvent altérer la disposition atomique des verres métalliques dans certaines conditions de temps et de température, ce qui peut également affecter leur durée de vie. Dans ce contexte, plusieurs investigations expérimentales combinées à des simulations de dynamique moléculaire ont montré que la transition d'une déformation localisée à une déformation non localisée est conditionné par une température critique, le changement de composition réduirait la plasticité du système en améliorant la résistance intrinsèque du système et la connectivité entre différents clusters à l'échelle atomique et les comportements de cisaillement locaux sont corrélés à la réponse mécanique. D'après notre recherche approfondie et l'intérêt du sujet, il nous a apparu très opportun de consacrer ce sujet de thèse à l'investigation des propriétés importantes du verre métallique en se focalisant sur l'évolution des comportements mécanique et structural du verre métallique du Tantale (Ta) et de nanocomposite à matrice de verre métallique de Ta renforcée par des fibres monocristallines de Ta et de Tungstène (W) en adoptant des simulations par dynamique moléculaire (*MD*).

Cette mémoire de thèse de doctorat est structurée selon les cinq chapitres suivants :

**Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique, dans laquelle on va illustrer les concepts de base sur les verres métalliques (*VMs*), leur structure amorphe et défauts, et les aspects cinétiques de la vitrification, leurs procédures d'élaboration et les différents aspects de recherche scientifique. Dans ce chapitre nous allons aussi présenter les fameuses propriétés des *VMs* et leurs domaines d'application et par la suite illustrer notre motivation derrière le choix du sujet de cette thèse de doctorat.

**Le deuxième chapitre** sera consacré à la description de la méthode de simulation par dynamique moléculaire (*MD*). Dans cette partie, on va présenter brièvement le principe de la *MD* et les algorithmes de résolution numérique des équations de mouvement. De plus, des détails supplémentaires du potentiel adopté et adéquat afin de bien décrire les interactions interatomiques, des conditions périodiques et des ensembles statistiques sont présentées. A la fin de ce chapitre, on présente un aperçu général sur le code de simulation utilisé et les techniques permettant l'analyse des résultats obtenus par *MD*.

**Le troisième chapitre** est dévoué à la présentation des résultats de simulation par dynamique

moléculaire de la formation de verre métallique monoatomique de Tantale (Ta). Des détails supplémentaires seront donnés en suivant la structure atomique locale au cours de la formation de l'état vitreux durant les processus de chauffage et de refroidissement. Des analyses complémentaires telles que les modes de connectivités entre les clusters icosaédriques les plus dominants, la symétrie de rotation, l'évolution de la coordination, l'ordre cristallin caché et la dimension fractale ont été effectuées. Dans ce chapitre et afin d'étudier le comportement structural au niveau de *SRO* et de *MRO* lors du processus de solidification rapide, plusieurs techniques ont été adoptées : la fonction de distribution radiale (*RDF*), le numéro de coordination (*CN*), l'analyse du voisin commun (*CNA*) et l'analyse de la tessellation de Voronoi.

**Le quatrième chapitre** est dédié à l'étude de l'impact des contraintes externes (faibles perturbations) sur les performances du verre métallique de Ta, nous nous sommes concentrés sur l'étude des comportements élastique et structural du verre métallique monoatomique du Tantale (Ta) et l'effet du recuit sur ces propriétés à l'aide des simulations par dynamique moléculaire. Les échantillons étudiés ont été traités thermiquement en utilisant un processus de recuit pendant des périodes allant de 0 à 10 ns à trois températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K). Pour atteindre l'objectif visé dans cette étude, plusieurs techniques ont été mobilisées pour suivre l'évolution des constantes élastiques au cours du temps de recuit sous différentes températures inférieures à la transition vitreuse ( $T_g$ ).

**Le cinquième chapitre** est réservé à l'étude du comportement mécanique du *VM* monoatomique de Ta en adoptant des simulations de *MD* et en utilisant des essais de traction sous la même vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  pour caractériser l'évolution des bandes de cisaillement (*SB*). D'autre part, on présente des résultats relatifs à l'étude de la stabilité de pores nanométriques à l'intérieur du *VM* monoatomique de Ta ayant subi un traitement thermique. Ensuite, des détails supplémentaires seront présentés sur le comportement du *VM* monoatomique de Ta renforcé par des fibres cristallines de Tantale (Ta) et de Tungstène (W) formant le nanocomposite dont la matrice est du *VM* monoatomique de Ta.

Enfin, nous terminerons par une **conclusion générale** qui résumera le bilan des cruciaux résultats obtenus dans cette thèse de doctorat. Nous tracerons les divers aspects abordés et soulignerons les perspectives qui pourraient servir à la poursuite des recherches sur cette thématique.



# **Chapitre I : Etude bibliographique**

## 1. Introduction

Les verres métalliques (*VMs*) ou les métaux amorphes sont de nouveaux alliages qui se caractérisent par de hautes performances en termes de propriétés mécaniques, chimiques et physiques qui les classent parmi les candidats principaux dans diverses applications. Expérimentalement, ils sont obtenus par des techniques de refroidissement rapide des métaux surfondus. Après leur caractérisation par différents outils tel que la diffraction des rayons X, il a été démontré que leur structure n'est pas cristalline mais plutôt désordonnée, les atomes occupant des positions plus ou moins aléatoires dans la structure. D'un point de vue pratique, la structure amorphe des *VMs* leur confère deux propriétés importantes. Tout d'abord, comme d'autres types de verres, ils subissent une transition vitreuse dans un état liquide surfondu. Dans cet état, la viscosité du verre peut être contrôlée sur une large plage, créant la possibilité d'une grande flexibilité dans la mise en forme du verre. De plus, la structure atomique amorphe signifie que les *VMs* ne possèdent pas de défauts cristallins tels que les dislocations qui régissent de nombreuses propriétés mécaniques des métaux et leurs alliages. La conséquence de cette singularité implique que les *VMs* peuvent être beaucoup plus durs que leurs homologues cristallins. Un autre impact est que les *VMs* sont un peu moins rigides que les alliages cristallins qui leur confère une très grande résilience, qui est la capacité de stocker l'énergie de déformation élastique. D'un point de vue scientifique, les *VMs* sont fascinants car le nombre de leurs propriétés et comportements importants commencent à peine à être compris. Une partie du défi de leur compréhension vient du fait qu'il est beaucoup plus difficile de caractériser la structure (en particulier les défauts de la structure) d'un matériau amorphe que d'un matériau cristallin. Le développement de la recherche expérimentale et numérique tel que la méthode de la dynamique moléculaire a couvert un large éventail de sujets dans les *VMs*, allant de la conception d'alliages (y compris le développement de nouveaux matériaux composites à matrice de *VM*) et des études de la structure à l'échelle atomique à des études très pratiques du comportement mécanique.

## 2. Bref historique des verres métalliques massifs (*BMG*)

Le premier verre métallique massif « *Bulk Metallic Glass (BMG)* » rapporté, obtenu scientifiquement, était l'alliage  $Au_{75}Si_{25}$  produit à Caltech par Klement, Willens et Duwez en 1959 [1]. Dans un chapitre de livre, intitulé *Metallic glasses-historical background*, Duwez décrit la première expérience, basée sur "gun technique" comme "un succès combiné à un échec". Le succès a été donné par suffisamment de verre métallique obtenu pour faire le modèle de Debye-Scherrer. L'échec a été la destruction de l'appareil. Duwez dit : «la pression de choc

était trop élevée et environ la moitié des appareils se sont désintégrés, envoyant des morceaux chauds cassés dans le laboratoire » [2]. Cet alliage et d'autres ont dû être extrêmement refroidis rapidement pour éviter la cristallisation. Une conséquence importante de cela est que les verres métalliques ne peuvent être produits que dans un nombre de formes (généralement des rubans, des feuilles ou des fils) dans lesquelles la dimension est petite pour que la chaleur puisse être extraite assez rapidement pour atteindre la vitesse de refroidissement nécessaire. L'élaboration des VMs passe par des dates historiques importantes qui sont résumées dans le **tableau I.1**.

**Tableau I.1** : Synthèse de l'évolution historique des verres métalliques [3].

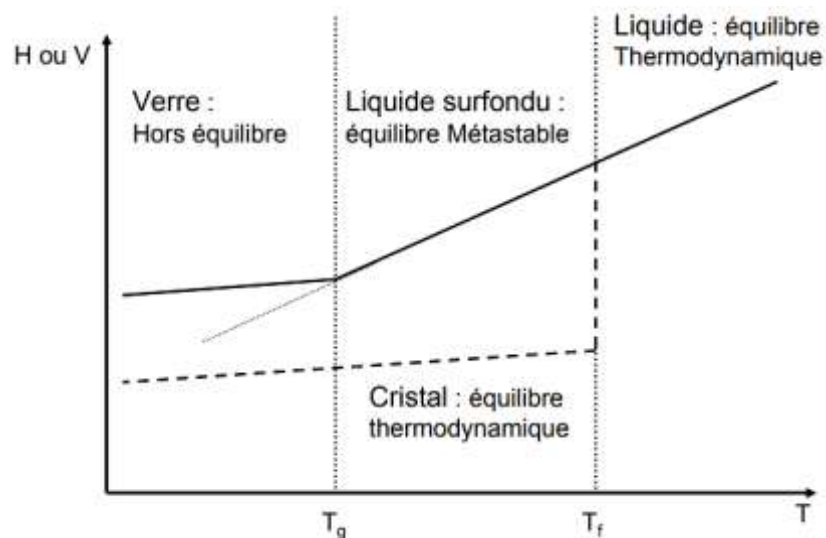
Year	BMGs composition	BMGs commercial name	Authors	BMGs place of birth
1959	Au <sub>25</sub> Si <sub>25</sub>	-	W. Klement Jr., Pol Duwez, and R.H. Willens	Caltech
1969	Pd-M-Si (where M = Ag, Cu, or Au)	-	H.S. Chen, and D. Turnbull	-
1976	Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> B <sub>20</sub>	MerGlass (since 1980)	H. Liebermann, and C. Graham	Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, PA
1992	Zr <sub>41</sub> Ti <sub>14</sub> Cu <sub>12</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22</sub>	Vitreloy I (produced by Liquidmetal Technologies <a href="http://www.liquidmetal.com">http://www.liquidmetal.com</a> )	W.L. Johnson, and A. Peker	Caltech
2001	Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloys	Similarity with Vit105 (Zr <sub>52.5</sub> Ti <sub>5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> )	A.A. Kündig	ETH Zürich - The Swiss Federal Institute of Technology Zurich
2004	Bulk amorphous steel	-	Liu and Zhao Ping Lu; Wallace Porter; James R. Thompson	Oak Ridge National Laboratory (ORNL) <a href="http://www.ornl.gov">http://www.ornl.gov</a> , University of Virginia
2010	Pd <sub>79</sub> Ag <sub>3.5</sub> P <sub>6</sub> Si <sub>9.5</sub> Ge <sub>2</sub>	-	Demetriou, Launey, Garrett, Schramm, Hofmann, Johnson, and Ritchie	California Institute of Technology and The University of California, Berkeley

En conséquence, les échantillons de verre métallique (à quelques exceptions près) étaient limités à des épaisseurs inférieures à cent micromètres [3]. En 1969, Chen et Turnbull [3] (voir **tableau I.1**) ont réussi à former des sphères amorphes en Pd-M-Si (où M=Ag, Cu ou Au) à des vitesses de refroidissement critiques de 100 à 1000 °C. s<sup>-1</sup>. En 1976, Liebermann et Graham ont développé une nouvelle méthode de fabrication de rubans minces en métal amorphe sur une roue à rotation rapide [4]. En 1992, le premier alliage amorphe commercialisé, Vitreloy 1 - Vit1 (41.2% Zr, 13.8% Ti, 12.5% Cu, 10% Ni et 22.5% Be), a été développé à Caltech (par W.L. Johnson et A. Peker), dans le cadre de la recherche du ministère de l'énergie et de la NASA sur les nouveaux matériaux aérospatiaux. En 2001, Kündig à l'ETH Zürich étudia les alliages Zr-Ti-Cu-Ni-Al en se concentrant sur ceux similaires à Vit105 (Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub>) – un des meilleurs alliages qui ont été vitrifiés [5]. En 2004, deux groupes ont réussi à produire un verre métallique en acier, l'un au Oak Ridge National Laboratory, l'autre à l'Université de Virginia. Le produit est non magnétique à température ambiante et significativement plus fort que l'acier conventionnel, bien qu'un long processus de recherche et de développement reste secret [3]. En 2010, le concept selon lequel les verres métalliques ne sont pas très résistants a été inscrit dans l'histoire par Marios Demetriou et ses collègues du « California Institute of Technology » et « University of California ». Demetriou et al. [6] ont développé un verre métallique à base de palladium (avec la formule Pd<sub>79</sub>Ag<sub>3.5</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>9.5</sub>Ge<sub>2</sub> [6]) qui est non seulement dur mais aussi résistant que l'acier. La résistance à l'endommagement de ce verre métallique, sa combinaison de résistance et de ténacité, est plus élevée que tout autre matériau connu et étudié. Dans [6]

Demetriou annonce une autre application potentielle de ce matériau : « *De nombreux alliages de métaux nobles, dont le palladium, sont actuellement utilisés en dentisterie en raison de leur inertie chimique et résistance à l'oxydation, au ternissement et à la corrosion. En raison de sa capacité supérieure de tolérance aux dommages, le présent alliage de palladium peut être considéré comme une alternative supérieure aux alliages dentaires de palladium conventionnel. [...] L'absence de tout élément considéré comme toxique ou allergène dans la composition du présent verre favorisera probablement une bonne compatibilité biologique* ».

### 3. Cycle thermique d'élaboration des verres métalliques

Un verre est traditionnellement considéré comme un solide non cristallin formé par refroidissement continu à partir de l'état liquide. Ainsi, les verres métalliques ne sont pas essentiellement différents du silicate ou de l'oxyde des lunettes ou des polymères organiques, sauf que des taux de solidification plus élevés sont nécessaires pour produire des alliages métalliques vitreux. On peut, pour avoir une vision de ce qui se passe lors du refroidissement d'un alliage métallique, tracer l'évolution d'une propriété thermodynamique (enthalpie  $H$  ou volume  $V$ ) en fonction de la température (voir [figure I.1](#)) [7].



**Fig. I.1** : Variation du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température durant les processus de chauffage et de refroidissement [7].

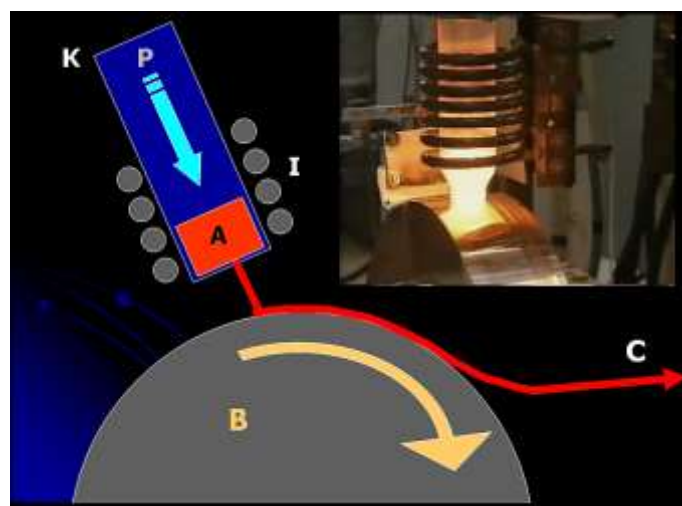
Lorsque la température d'un métal en fusion diminue, la solidification provoque généralement (à la température de fusion  $T_f$ ) une diminution brutale de l'enthalpie ainsi que du volume. Pendant cette solidification, les atomes se réorganisent pour créer une structure cristalline qui minimise leur énergie libre, permettant ainsi au système de rester à l'équilibre thermodynamique (courbe en pointillés de la [figure I.1](#)). Cette réorganisation nécessite un certain temps qui dépend des éléments en présence. Il est donc possible d'éviter cette cristallisation en augmentant la vitesse de refroidissement pour ne pas laisser le temps aux

atomes de se réorganiser. On arrive ainsi à garder le système à l'état liquide en dessous de la température « normale » de solidification. Dans ce cas, l'enthalpie continue à diminuer de manière continue et on aboutit à un état de la matière, appelé liquide surfondu, où le système est en équilibre métastable. Dans cette zone, les atomes continuent de se réorganiser pour rester dans cet état d'équilibre thermodynamique partiel. Cependant la température continue de diminuer, et par conséquent l'énergie est liée à l'activation thermique ; on aboutit alors à une température critique où les atomes n'ont plus le temps nécessaire pour se réorganiser et la structure reste donc figée dans le temps d'observation considéré. Cette température critique est appelée température de transition vitreuse ( $T_g$ ), elle est définie empiriquement comme la température à laquelle la viscosité atteint  $10^{12}$  Pa.s [8]; en dessous de cette limite le verre ainsi formé est hors équilibre thermodynamique. L'organisation du verre métallique peut donc être comparée à celle du liquide que l'on observe à un moment donné. On comprend ici l'importance fondamentale du couple temps-température sur les évolutions possibles de ce système considéré en hors équilibre thermodynamique.

#### 4. Techniques d'élaboration et de caractérisation des VMs

##### a. Techniques d'élaboration expérimentales des verres métalliques

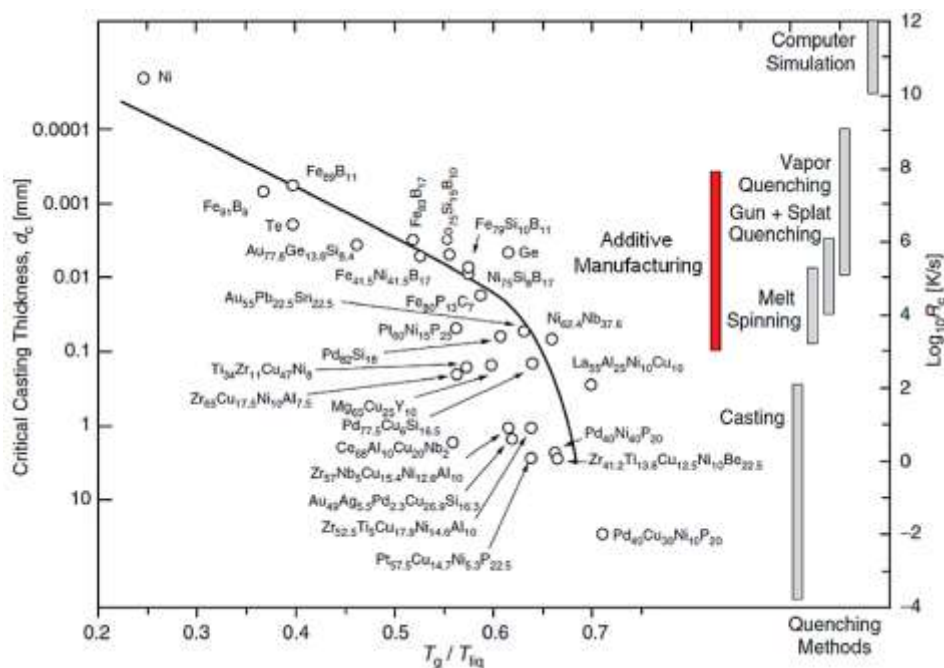
Pour fabriquer une variété de verres métalliques (VMs), les techniques de fusion et de trempe ont été largement explorées et développées au cours des dernières décennies. Expérimentalement, les VMs ont été élaborés par plusieurs techniques telles que « *trempe sur roue*, *refroidissement par éclaboussures*, *filage par fusion*, ... et *techniques de trempe par laser pulsé* » [9-10]. Par exemple, la **figure I.2** montre la technique « *trempe sur roue* ».



**Fig. I.2** : Dispositif expérimental de fabrication du VM par « *trempe sur roue* » [11].

Le métal (A) est fondu par des bobines d'induction (I) et poussé par la pression du gaz (P), dans un jet à travers un petit orifice dans le creuset (K) sur le tambour de rotation (B) où il est

rapidement refroidi pour former le ruban de matériau amorphe (C). La **figure I.3** montre une variété de systèmes métalliques selon leur vitesse de refroidissement critique,  $R_c$ , et leur épaisseur critique,  $d_c$ , en fonction de leur température de transition vitreuse réduite,  $T_g/T_{liq}$ , où  $T_{liq}$  est la température de fusion [12]. Ce diagramme montre également une variété de techniques de traitement et la plage de leur vitesse de refroidissement effective. La vitrification des métaux à élément unique nécessite un taux de refroidissement critique très élevé en utilisant des techniques expérimentales nanométriques spéciales ou en utilisant des simulations sur ordinateurs. En ajustant les paramètres du procédé dans des techniques de fabrication additive, il est possible d'atteindre une vitesse de refroidissement effective de l'ordre de  $10^3$  à  $10^8$  K/s. Les procédés traditionnels, tels que « *fonderie* », « *filage par fusion* », ou « *atomisation de gaz* » ont des limites intrinsèques à la fabrication des VMs avec des complexités géométriques et des dimensions variables. D'autre part, des avancées récentes ont permis d'adopter des techniques de fabrication additive pour la fabrication de structures complexes à base de VM en raison de leur taux de trempe rapide [13–17].



**Fig. I.3** : Vitesse de refroidissement critique,  $R_c$ , et épaisseur critique de coulée,  $d_c$ , pour diverses formes d'alliages métalliques en fonction de leurs températures de transition vitreuse réduites,  $T_g / T_{liq}$ , corrélée avec la variété de techniques de trempe [12].

Généralement, les méthodes de fabrication additive sont appliquées pour produire des géométries et des composants complexes à partir d'une variété d'alliages métalliques et de polymères conventionnels. De plus, les techniques « *fusion sur lit de poudre (PBF)* » comme « *fusion laser sélective (SLM)* » [18-19] ou « *fusion sélective par faisceau d'électrons (SEBM)* » [20], en plus « *dépôt d'énergie dirigé (DED)* » telle que « *mise en forme de filet par laser*

(*LENS*) » [21] ont un potentiel élevé pour surmonter les limites des méthodes traditionnelles. Les techniques additives de fabrication ont récemment fait l'objet d'une attention considérable comme des techniques prometteuses pour fabriquer des géométries complexes avec une épaisseur souhaitable, qui n'étaient pas autrement possible. Elles pourraient être très bénéfiques pour fabriquer des produits biologiques minces et des dispositifs complexes, tels que les prothèses endo-cavitaires (stents cardiovasculaires) [12,22-23], en particulier utilisant des verres métalliques.

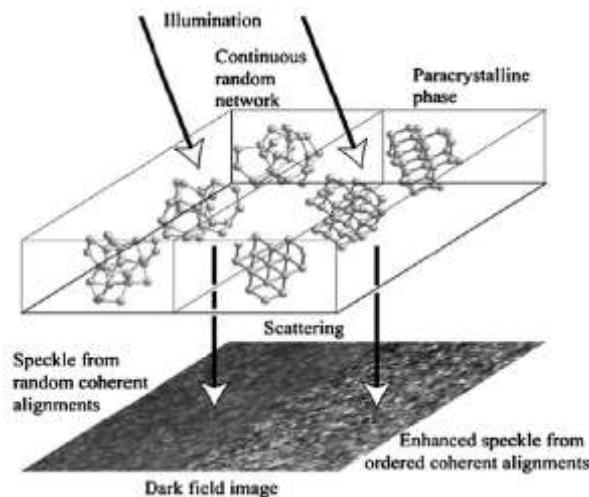
### **b. Techniques de caractérisation expérimentales des verres métalliques**

Les structures des cristaux simples sont très dégénérées, de sorte que la résolution de la structure cristalline peut être simplifiée pour identifier la cellule unitaire et les types limités de réseau de Bravais. En outre, pour les cristaux, une grande partie du puzzle de la structure est résolue a priori. Pour les *VMs*, cependant, la reconstruction directe de la structure 3D, même localement, est une proposition très difficile. De nombreuses techniques expérimentales peuvent être utilisées pour extraire des informations statistiques sur la structure à moyen terme des *VMs*, mais les données ne peuvent généralement pas fournir une image complète. Néanmoins, les résultats expérimentaux servent toujours de référence contre laquelle tout modèle structurel hypothétique devrait être vérifié. Parmi les techniques de caractérisation des *VMs*, on cite [24] :

- **Diffraction des rayons X (XRD) ou diffraction des neutrons** : c'est une technique largement utilisée pour l'analyse structurale. Le diagramme de diffraction intégré pour les matériaux amorphes est souvent diffus, avec une première diffraction large maximale (halo) et plusieurs autres qui s'humidifient et diminuent rapidement [25] ;
- **Structure fine d'absorption des rayons X (XAFS)** : y compris la structure fine d'absorption des rayons X étendue (*EXAFS*) et l'absorption des rayons X près de la structure du bord (*XANES*), est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation des *VMs*. *XAFS* mesure le coefficient d'absorption spécifique à résolution énergétique d'un matériau [26] ;
- **Microscopie électronique à fluctuation (FEM)** : c'est une technique de microscopie électronique particulièrement sensible à des caractéristiques structurales à moyenne portée (de l'ordre de 1 nm) [27]. En balayant l'échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X de taille nanométrique et en mesurant de la fluctuation de l'intensité de diffusion, on peut évaluer le degré d'ordre à moyen terme dans le matériau. Si le verre est complètement sans particularité et isotrope à l'échelle de la longueur de la taille



du faisceau, le *FEM* ne devrait produire aucune fluctuation évidente. Cependant, si une certaine corrélation structurale à moyen terme existe, ce qui rend la structure anisotrope à l'échelle de longueur correspondante, le *FEM* peut mesurer des fluctuations importantes dues aux différentes orientations des grappes de taille moyenne à travers l'échantillon, voir la [figure I.4](#). Cette technique s'est avérée très efficace pour détecter l'inhomogénéité structurale des amorphes de germanium et de silicium, où la structure à moyenne portée ressemble à l'ordre cristallin, formant des entités appelées para-cristaux [\[27\]](#) ;



**Fig. I.4:** Croquis montrant comment le *FEM* fonctionne pour détecter la corrélation structurale à moyen terme [\[27\]](#).

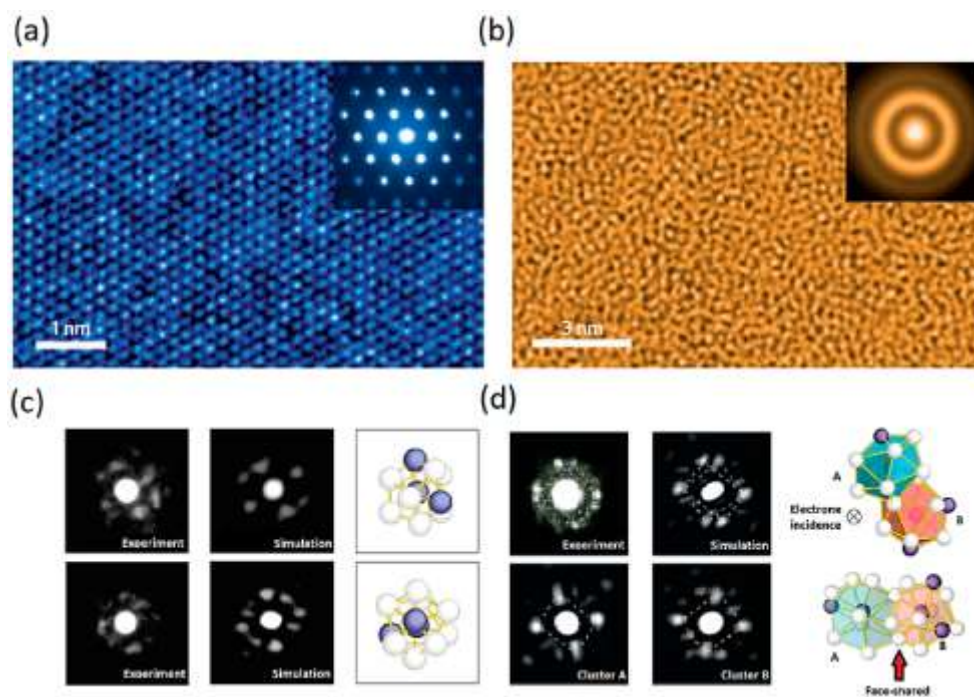
- **La microscopie électronique à transmission (*TEM*) :** la *TEM* et la *TEM* à haute résolution (*HRTEM*) permettent une observation directe de la structure au niveau atomique, mais uniquement sous la forme d'une image *2D* projetée [\[28\]](#). Pour les cristaux, ce n'est pas un problème majeur car la structure *3D* peut généralement être dérivée à partir de l'image à *2D*. Ce n'est cependant pas possible pour la plupart des verres métalliques ;
- **Résonance magnétique nucléaire (*NMR*) :** elle a été appliquée pour étudier la symétrie locale autour de certains atomes dans les *VMs* [\[29\]](#). Elle mesure le gradient de champ électrique autour des noyaux quadripolaires, ce qui indique la symétrie locale car elle disparaît sous forme de symétrie locale plus élevée telle que l'ordre icosaédrique parfait. L'avantage de cette méthode est sa grande sensibilité à la symétrie locale spécifique à l'élément. L'inconvénient, cependant, est qu'elle ne détecte que les degrés de symétrie d'ordre élevé, mais ne peut pas déterminer le type exact de la symétrie.



## 5. Structure des verres métalliques

### a. Caractérisation de la structure des verres métalliques

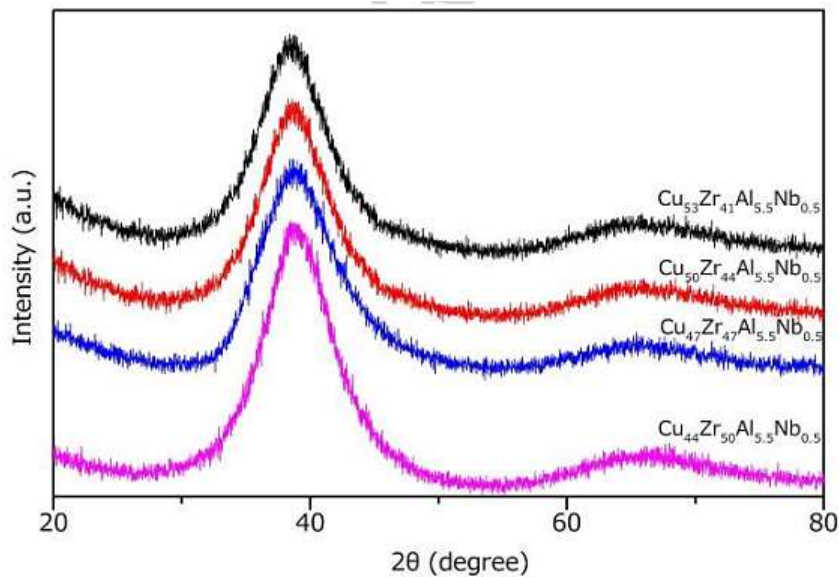
La configuration atomique exacte des *VMs* reste un mystère intrigant depuis leur découverte il y a quelques décennies. Les images du microscope électronique à transmission (*TEM*) montrées sur la **figure I.5 (a,b)** démontrent la différence entre l'emballage atomique d'un alliage cristallin prototypique et celui d'un verre métallique prototypique, respectivement. Dans l'alliage cristallin (**figure I.5.a**), l'image *TEM* clairement résout l'ordre à longue distance (*LRO*), c'est-à-dire la symétrie de translation, des atomes à l'intérieur d'une zone bien définie de plans de cristal. Cependant, même de telles images à haute résolution atomique ne peuvent révéler une structure ou un ordre distinct dans le verre métallique (**figure I.5.b**) [12,30].



**Fig. I.5** : Structure au niveau atomique d'un métal cristallin (a) et d'un verre métallique (b) [30]. Dans (c) et (d), en utilisant la diffraction de faisceaux d'électrons de diamètre nanométrique, l'ordre à court et moyen termes (*SRO* et *MRO*) dans le verre métallique devient évident [31].

Le résultat de diagrammes de diffusion d'électrons, la soi-disant diffraction d'électrons à zone sélectionnée « *selected-area electron diffraction (SAED)* », est illustré pour les alliages cristallins et vitreux dans l'encart de la **figure I.5 (a,b)**, respectivement. Le motif *SAED* pour le matériau cristallin montre un ensemble de taches nettes et lumineuses, chacune étant le résultat de forts pics d'interférence qui résultent de l'ordre à longue portée (*LRO*) de plans cristallins similaires. En revanche, et en l'absence du *LRO* dans le matériau vitreux, les pics d'interférence sont tachés dehors, ne laissant qu'un motif de diffraction, sous forme de halos diffus, comme le montre la capture insérée dans la **figure I.5.b**. Bien qu'un motif de halos diffusifs soit une

signature des verres métalliques, il ne fournit pas plus d'informations sur les détails de leur structure atomique [12]. Récemment, la structure des *VMs* a été largement modélisée comme comprenant une interpénétration de clusters quasi équivalents, c'est-à-dire une coordination polyédrique, comme initialement suggéré par Kasper et Frank, pour modéliser la structure d'alliages complexes [32-33]. Sur la base de ce modèle, chaque atome dans l'alliage est entouré par un nombre préféré d'atomes voisins qui sont disposés dans sa coquille de voisins les plus proches avec une composition chimique préférée. Ces arrangements atomiques locaux à l'échelle de longueur de la coque la plus proche voisine définit les motifs d'ordre à courte portée (*Short-Range Order : SRO*) des *VMs* [34-35]. Ces clusters *SRO* se connectent ensuite, et se chevauchent même, les uns aux autres, tout au long de l'alliage vitreux et forment une variété de configurations au-delà de la coque du plus proche voisin, sur une échelle de quelques 10 Å, qui est connu sous le nom d'ordre à moyen terme (*Medium-Range Order : MRO*). Le modèle *SRO* et *MRO* de la structure des *VMs* a été fortement soutenu par des modélisations informatiques basées sur les simulations de la dynamique moléculaire à grande échelle, et a été appliqué avec succès pour expliquer les observations expérimentales [36-38]. Il convient également de noter qu'une « observation directe » des structures *SRO* et *MRO* dans les *VMs* a été récemment rapportés dans des expériences de diffraction d'électrons nano faisceaux « *nanobeam electron diffraction (NBED)* » en exploitant un diamètre sous-nanométrique de faisceau d'électrons pour acquérir les diagrammes de diffraction à partir d'une région à l'échelle nanométrique des *VMs* [31], comme le montre la **figure I.5 (c,d)**. Hirata et al. [3,31] ont fait des observations directes de l'atome à l'ordre local des *VMs* et ont révélé que les matériaux amorphes n'ont aucune symétrie de translation et de rotation à l'échelle nanométrique à cause de leur arrangement atomique désordonné. Donc, il est assez difficile de caractériser expérimentalement leur structure atomique par diffraction conventionnelle, spectroscopique et techniques d'imagerie. La **figure I.6** montre des modèles *XRD* des spécimens de tige en cuivre moulé  $\text{Cu}_{94-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}$  ( $x=41,44,47,50$  at.%) d'un diamètre de 2 mm, respectivement. Les motifs *XRD* des spécimens révèlent seulement un pic halo typique, et aucun pic correspondant aux phases cristallines. Selon Peker et al. [39], ces alliages peuvent être considérés comme ayant une nature amorphe.



**Fig. I.6 :** Modèles XRD de spécimens de tige vitreuse  $Cu_{94-x}Zr_xAl_{5.5}Nb_{0.5}$  ( $x=41,44,47,50$  at.%) avec un diamètre de 2 mm [39].

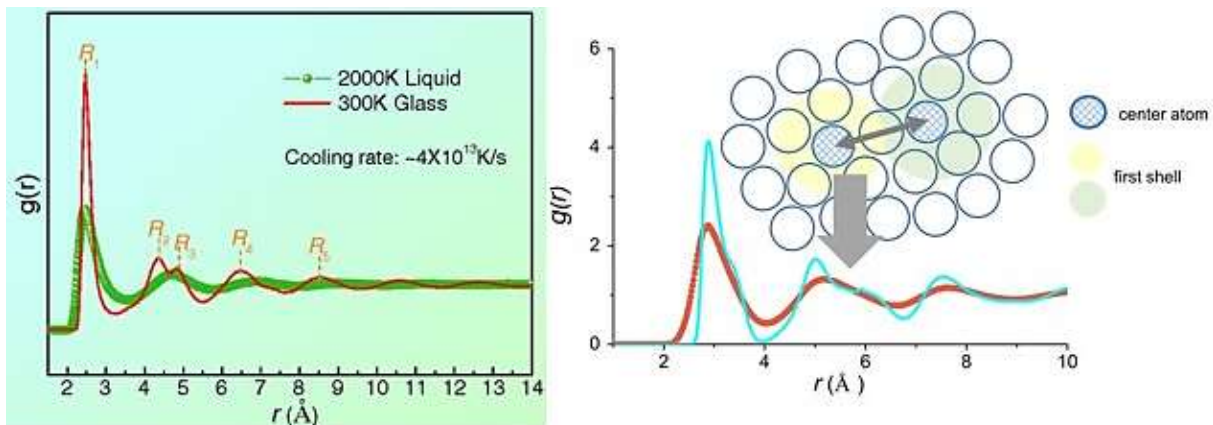
### b. Modélisation de la structure des verres métalliques

Divers modèles structuraux, tels que celui de Bernal « *Dense Random Packing* », celui de Gaskell « *short-range order* » et le modèle récent nommé « *solute centred quasi-equivalent cluster models* », ont été proposés au cours des 50 dernières années [3]. Selon les références [24,31,40], l'étude de la structure des VMs comporte deux défis majeurs: comment construire une structure amorphe tridimensionnelle réaliste, utilisant des outils expérimentaux et / ou informatiques et comment caractériser efficacement une structure amorphe donnée et extraire les principales caractéristiques structurales pertinentes et fondamentales de la formation et des propriétés du VM, en utilisant des paramètres structuraux (*RDF*, facteur de structure, numéro de coordination, distribution de l'angle de liaison, analyse du voisin commun, Tessellation de Voronoi, ...) [3,24], dont certains seront détaillés dans le deuxième chapitre.

### c. Structure icosaédrique des verres métalliques

Le développement de méthodes de calcul telles que « *Reverse Monte Carlo* » (*RMC*), la dynamique moléculaire classique et la dynamique moléculaire *ab initio*, a facilité l'accès aux propriétés des verres métalliques. Ces méthodes de calcul computationnelles fournissent des outils supplémentaires à l'expérience pour mieux comprendre le comportement de ces matériaux, et également pour donner des détails microstructuraux supplémentaires que les méthodes expérimentales restent incapables de fournir. Dans ce contexte, de nombreuses études ont montré que la structure icosaédrique est un paramètre clé dans l'évolution microstructurale des verres métalliques [24,41]. Plusieurs recherches basées sur des méthodes de simulations numériques ont été consacrées à la structure au niveau atomique des verres métalliques

monoatomiques, binaires et multi-composants, qui ont montré que les amas icosaédriques prédominants en formant l'ordre à court terme (*Short-Range Order : SRO*) sont  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  et  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  en verre métallique monoatomique et binaire, respectivement, et se comportent comme une barrière devant la nucléation et la croissance de la cristallinité [42]. De plus, après refroidissement rapide, selon la **figure I.7** illustrant la comparaison entre la fonction de distribution radiale (*RDF*) d'un liquide et d'un verre métallique, l'analyse de la *RDF* montre qu'un développent d'un ordre à courte distance en premier voisinage et la subdivision du deuxième pic devient plus claire indiquant la formation de l'état vitreux et prouvant le développement et l'amélioration d'un deuxième comportement structurel en termes de *MRO*.

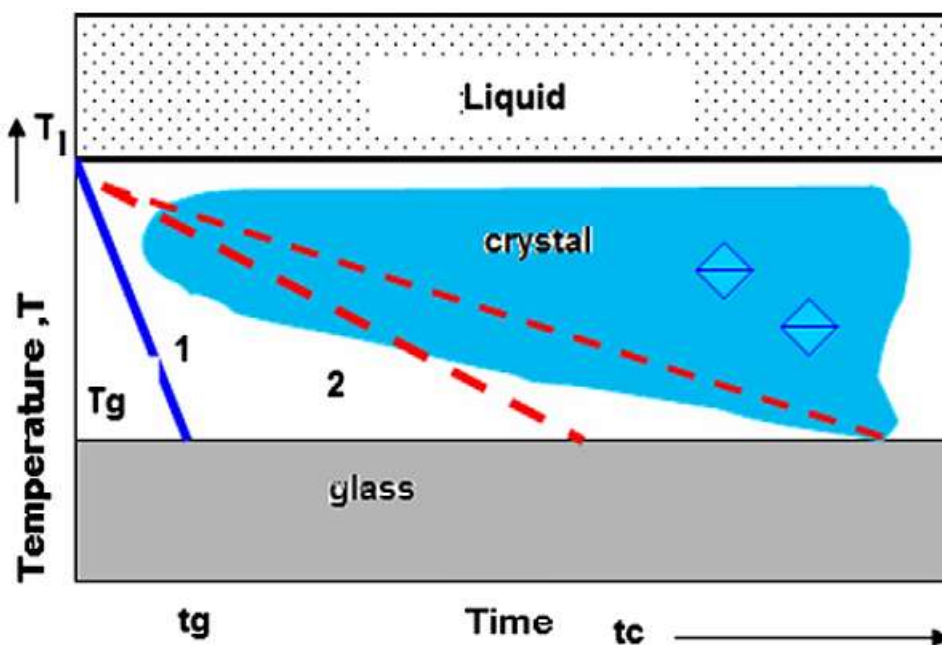


**Fig. I.7 :** Fonction de distribution radiale (*RDF*) d'un liquide et d'un verre métallique [43].

## 6. Aptitude de formation des verres métalliques : *GFA*

La formation des *VMs* est qualifiée par le terme (*Glass Forming Ability : GFA*) qui définit la facilité ou la difficulté de formation de l'état vitreux par la transition du liquide surfondu vers un verre solide par refroidissement rapide. C'est un facteur qui fournit une prévision dans l'étude de *VMs* et dont la définition standard reste jusqu'à présent indéterminée sachant que de nombreux indicateurs ont été développés et proposés. Du point de vue de l'ingénierie, plus le refroidissement critique est faible et plus l'épaisseur critique est élevée, plus la capacité de formation d'un verre métallique est élevée [44]. La difficulté est de mesurer avec précision le taux de refroidissement critique, l'épaisseur critique dépend des paramètres de traitement. Les scientifiques ont adopté un paramètre pour caractériser la *GFA* qui est la température de transition vitreuse réduite  $T_{rg}$  défini comme un rapport entre la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température du liquidus  $T_l$  ( $T_{rg} = T_g / T_l$ ). Les *VMs* avec des *GFA* élevés sont considérés comme ayant un  $T_{rg}$  importantes comprise entre 0.66 et 0.69 [45]. Plus la température réduite est élevée plus la viscosité sera élevée et donc la masse fondue d'alliage pourrait être facilement solidifiée à l'état vitreux à une vitesse de refroidissement critique faible.

Lorsque cette température est diminuée, le taux de cristallisation d'un liquide surfondu est déterminé à la fois par la force motrice croissante (énergie libre) et par la résistance croissante à la relaxation (viscosité). Les deux ont des effets opposés et leur compétition conduit au diagramme schématique TTT (transformation temps-température) présenté à la **figure I.8**, dans lequel la frontière séparant l'amorphe et les états cristallisés prennent une forme de nez. Pour une bonne *GFA*, le nez doit être poussé au côté droit (c.-à-d. échelle de temps plus longue). Une région surfonduée étroite (ou une température de transition vitreuse réduite élevée, ( $T_{rg} = T_g / T_l$ )) faciliterait également la formation du verre [46]. Donc, pour éviter la cristallisation et obtenir l'état vitreux, il faut effectuer un refroidissement rapide, c.-à-d. abaisser la température dans moins de temps possible, et cela nous oriente de se situer au-dessous de la courbe bleue [47].



*Fig. I.8 : Diagramme schématique TTT [47].*

Un autre critère, basé sur le rapport entre les rayons atomiques de l'alliage ; plus la différence de taille entre les atomes de soluté et ceux du solvant est élevée, meilleure sera la *GFA* ( $0.6 \leq R_B/R_A \leq 0.85$ ) [48-49]. Selon Inoue [50-51], la *GFA* des *VMs* est gouvernée par trois règles empiriques formulées comme suit : *i*) La formation de verre devient plus facile avec le nombre croissant de composants dans le système d'alliage qui doit contenir au moins trois composants. *ii*) Une différence de taille atomique significative devrait exister entre les éléments constitutifs de l'alliage. Il a été suggéré que des différences de taille atomique supérieures à environ 12 % parmi les éléments constitutifs principaux, sont nécessaires. *iii*) Les principaux éléments doivent avoir une enthalpie de mélange négative. Il a été proposé aussi que la *GFA* est liée directement à la région surfonduée définie par la différence entre la température de cristallisation ( $T_x$ ) et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) et que les *VMs* avec des valeurs



de  $\Delta T_x$  plus larges sont plus résistants à la cristallisation [52-53]. De plus, la GFA est liée à une corrélation entre le paramètre  $\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_f}$  (avec  $T_f$  est la température de fusion) et la vitesse de refroidissement critique et l'épaisseur critique [54-55].

## 7. Propriétés mécaniques des verres métalliques

La différence structurale entre les verres métalliques et leurs homologues cristallins leur fournissent des propriétés mécaniques extraordinaires telles qu'une haute résistance, une haute résilience et une déformation plastique localisée lors du chargement. La nature principale des liaisons atomiques dans les alliages métalliques vitreux et cristallins est similaire, qui sont principalement de nature métallique (liaisons métalliques). Cependant, quelle que soit la similitude de la nature des liaisons atomiques, les verres métalliques présentent des propriétés mécaniques significativement différentes par rapport aux alliages cristallins conventionnels. Les propriétés élastiques et plastiques des verres métalliques sont parmi les secrets derrière leurs fameuses applications.

### a. Limite élastique proche de la limite théorique

Les verres métalliques ont une limite d'élasticité et une dureté remarquablement plus élevées que leurs homologues cristallins, qui sont beaucoup plus proches de la limite théorique des matériaux. De plus, les *VMs* ont une limite élastique et une résilience exceptionnellement élevées, leur permettant de stocker une quantité sensiblement plus élevée d'énergie élastique par unité de volume par rapport à leurs polymorphes cristallins [56]. La physique de ces propriétés mécaniques supérieures dans les *VMs* est attribuée à leur structure amorphe, c'est-à-dire le manque de symétrie de translation dans leur structure atomique. En raison de leur structure atomique désordonnée, les *VMs* n'ont clairement pas de systèmes de glissement cristallographique bien définis et induits par des mécanismes de dislocation. Par conséquent, leurs mécanismes de déformation sont fondamentalement différents par rapport aux métaux cristallins. En l'absence de mécanismes induits par la dislocation, les *VMs* présentent une limite d'élasticité plus élevée proches de la limite théorique par rapport à leurs homologues cristallins, et autour de 2.6 % [57] de déformation élastique à température ambiante [58-59]. Cependant, ils souffrent d'un manque de ductilité en traction à température ambiante, ce qui est un inconvénient important dans leur application structurale répandue.

### b. Propriétés élastiques : haute résilience

L'absence de défauts cristallographiques (les systèmes de glissement de dislocation) est un obstacle devant la déformation plastique dans les *VMs*. Par conséquent, ils présentent une

ultrahaute élasticité plus proche de leur résistance théorique [56]. En revanche, les modules élastiques de la coquille atomique du plus proche voisin dans les *VMs* est similaire à celle des cristaux métalliques correspondants [56,60]. Cependant, des instabilités topologiques se produisent sous contrainte appliquée en raison de l'absence d'ordre à longue distance ce qui conduit à des déformations anélastiques locales. Ces déformations anélastiques apparaissent macroscopiquement comme rigidité abaissée, c'est-à-dire un module d'Young plus petit que la contrepartie cristalline correspondante [60]. Les *VMs* ont une combinaison inhabituelle de limite d'élasticité élevée et faible module d'Young. En effet, une résilience plus élevée est corrélée à un coefficient de perte plus faible dans la charge élastique cyclique. Le coefficient de perte reflète la contribution du flux plastique local dans la perte d'énergie [61]. On peut voir que les verres métalliques sont des matériaux exceptionnellement résilients. La limite élastique et la résilience élevées rendent les *VMs* parmi les matériaux potentiellement attractifs pour diverses applications et même des applications à l'échelle nanométrique [56,62-64].

### c. Propriétés plastiques : plasticité localisée sévère

Bien que l'absence de dislocations et de systèmes de glissement dans les *VMs* leur confère une limite d'élasticité exceptionnelle et des propriétés élastiques, il en résulte également des effets indésirables sur leur déformation plastique. À des températures relativement basses respectant leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les *VMs* présentent presque une ductilité nulle et une rupture catastrophique sous traction, similaire aux matériaux intrinsèquement cassants, tels que des verres de silicate [65-68]. Cependant, la rupture en traction des *VMs* s'accompagne de certaines caractéristiques fractographiques différentes des verres en silicate [69]. L'absence de ductilité macroscopique en traction (similaire au verre silicaté), et la présence des caractéristiques de rupture ductile en surface (différentes du verre de silicate) dans les *VMs* ont été attribuées à une localisation sévère de la déformation plastique dans des bandes microscopiquement étroites appelées bandes de cisaillement (*SBs*) [67-68,70-71]. Pour décrire l'origine et le mécanisme de formation des bandes de cisaillement et de plasticité hétérogène dans les *VMs*, plusieurs théories ont été suggérées [65,72-73]. Ces théories sont principalement basées sur deux mécanismes atomiques. L'un est le « mécanisme de volume libre » qui propose une dilatation induite par la déformation et ramollissement local dans la structure amorphe des *VMs* [74]. L'autre mécanisme atomistique est basé sur les transformations de cisaillement local et propose un cisaillement local et coopératif des amas/clusters atomiques sous déformation appliquée [75]. Une fois qu'une région locale est cisailée plastiquement à un niveau de contrainte élevé, il devient plus doux que ses régions environnantes non cisailées. Par conséquent, il devient plus sensible à l'écoulement plastique ultérieur. Cela conduit à une

concentration spontanée et auto-catalytique de déformations plastiques en bandes de cisaillement localisées [73]. En particulier, selon la théorie de l'Argon [75], ces transformations de cisaillement sont les unités fondamentales de plasticité dans les *VMs*. Le fonctionnement d'une zone de transformation de cisaillement (*STZ*) pour accueillir une certaine quantité de contrainte de cisaillement appliquée introduit une distorsion localisée dans les atomes environnants également. Cette distorsion, à son tour, peut activer d'autres *STZ*.

#### d. Ténacité des verres métalliques

La ténacité à la rupture est une mesure de la capacité portante d'un matériau avant la rupture, et est une propriété critique déterminant les performances mécaniques globales d'une pièce mécanique à résister à la propagation d'une fissure. Les métaux amorphes présentent donc des valeurs de ténacité qui varient d'aussi bas que les valeurs caractéristiques des céramiques fragiles et aussi élevés que les valeurs caractéristiques des métaux d'ingénierie. Selon la figure I.9, Ashby a sélectionné des matériaux présentant une large gamme d'ingénierie dont les rubans de verres métalliques et les *VMs* massifs font partie [76].

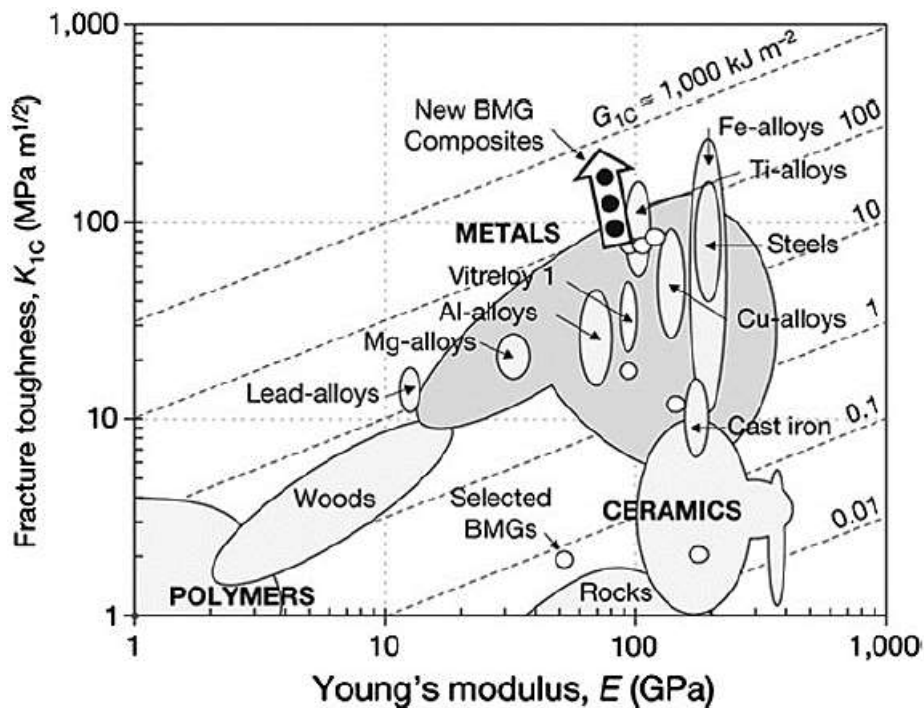


Fig. I.9 : Ténacité à la rupture en fonction du module d'Young pour différents matériaux [76].

#### e. Dureté des verres métalliques

La dureté est la propriété mécanique qui influence principalement les capacités de résistance à l'usure d'un matériau. Puisque la dureté est comprise pour être une mesure de la contrainte d'écoulement, elle est en corrélation linéaire avec la limite élastique du matériau. La dureté de Vickers tracée pour différents matériaux dans la figure I.10 montre que les métaux



amorphes démontrent un avantage sur les métaux cristallins en termes de dureté [77].

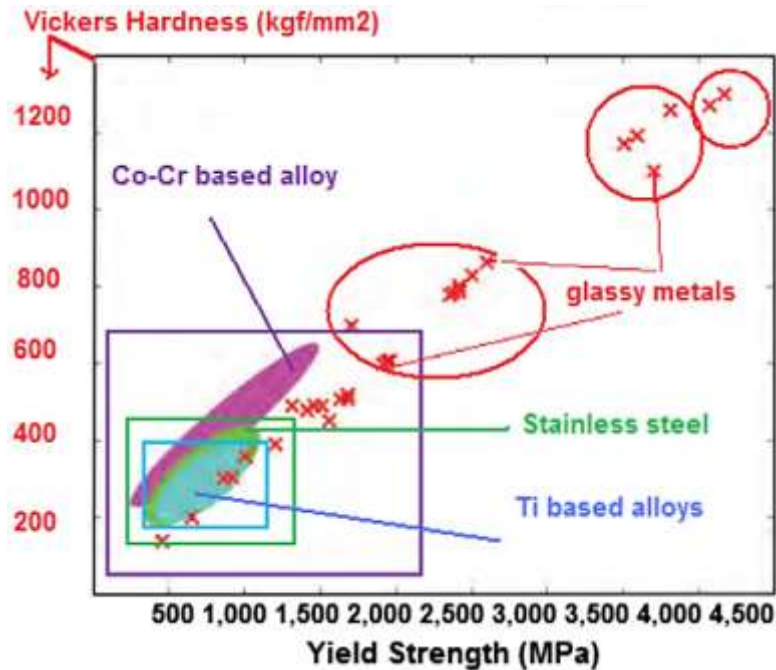


Fig. I.10 : Dureté de Vickers tracée pour différents matériaux [77].

## 8. Propriétés chimiques des verres métalliques

Les verres métalliques sont caractérisés par une meilleure résistance contre la corrosion et l'abrasion. Cette propriété rend les VMs une matière première cruciale dans la fabrication des instruments chirurgicaux et microchirurgicaux [78]. La haute résistance à la corrosion et la biocompatibilité des VMs peuvent s'expliquer par l'absence de défauts structuraux, tels que les joints de grains, en particulier à la surface des verres métalliques, ainsi que leur homogénéité chimique, qui agissent comme des sites d'oxydation. Une telle homogénéité structurale et chimique permet la formation d'une couche protectrice uniforme et solide à la surface des VMs responsables de leur résistance à la corrosion plus élevée que leurs homologues cristallins [78]. La composition des VMs jouent également un rôle important dans leur résistance à la corrosion. Les VMs ont reçu une attention considérable en tant que nouveaux matériaux biodégradable présentant plusieurs propriétés par rapport à leurs homologues cristallins [79]. La plupart des connaissances actuelles sur la biocompatibilité des VMs ont été obtenues par le biais des expériences empiriques et l'observation des interactions entre les VMs et les tissus et cellules.

## 9. Propriétés magnétiques des verres métalliques

Les amorphes magnétiques sont ceux qui ont trouvé le plus grand nombre d'applications à ce jour, pour les aimants (magnétiques durs) et, surtout, dans les domaines de l'électronique et de l'électrotechnique (magnétiques doux). Généralement, les verres métalliques contenant

entre 70 et 90 % de métaux de transition (Fe, Co, et Ni) [80-81] sont ferromagnétiques doux avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante [82]. En l'absence de réseau cristallin, on peut supposer qu'il n'y a pas d'anisotropie magnétique dans ces alliages amorphes. Cependant, en raison des conditions de préparation, les rubans de ces alliages ont toujours une anisotropie plus ou moins locale. Cette anisotropie peut être réduite par simple traitement thermique, ou orientée par traitement thermique sous champ ou sous contrainte [83]. En l'absence de joints de grains et de précipités et avec une anisotropie magnétique très réduite (des perméabilités élevées), ces matériaux soumis à des champs magnétiques alternatifs produisent des pertes faibles et ils sont utilisés comme circuits magnétique dans de nombreuses applications. Ce ferromagnétisme doux fait que ces verres métalliques sont également très utilisés comme capteurs ultrasensibles.

## 10. Applications des verres métalliques

Les verres métalliques sont ceux qui partagent les propriétés des métaux et des verres. En général, ils sont solides, ductiles, malléables, opaques et cassants. Ils ont également de bonnes propriétés physiques et mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. En électricité et électronique comme les verres métalliques ont une résistance électrique élevée, ils sont utilisés pour créer une résistance standard précise, des mémoires informatiques et des capteurs de résistance magnétique [84]. En raison de leur haute résistance à la corrosion, les verres métalliques sont utilisés aussi dans l'industrie biomédicale et ils conviennent à la coupe et à la fabrication d'instruments chirurgicaux [85]. Ils peuvent également être utilisés comme matériaux prothétiques pour l'implantation dans le corps humain. Les propriétés magnétiques des *VMs* ne sont pas affectées par l'irradiation, ils sont parmi les candidats principaux dans le domaine d'ingénierie des réacteurs nucléaires [86]. Ils sont donc utiles pour préparer des conteneurs pour l'élimination des déchets nucléaires et des aimants pour les réacteurs à fusion. Les verres métalliques à base de chrome et de phosphore ont des résistances à la corrosion élevée et sont donc utilisés dans la surface intérieure des cuves du réacteur. Les *VMs* possèdent une résistance mécanique élevée et supérieure à celle des aciers courants et sont donc utiles comme éléments de renforcement dans le béton, le plastique et le caoutchouc. Des rubans solides de verres métalliques peuvent être utilisés pour un simple enroulement filamentaire pour renforcer les récipients sous pression et également pour construire de grandes roues volantes pour le stockage d'énergie. En raison de leur bonne résistance, de leur ductilité élevée et de leur bonne résistance à la corrosion, ils sont utilisés pour fabriquer des lames de rasoir et différents types de ressorts [87]. Les *VMs* ayant des propriétés magnétiques douces, ils sont utilisés dans les têtes de magnétophone, les noyaux de transformateurs haute puissance et les écrans

métalliques. Des VMs supraconducteurs sont utilisés pour produire des champs magnétiques élevés et un effet de lévitation magnétique [9]. Pour diverses propriétés caractérisant les VMs, ci-après, nous en citons quelques applications (voir les **figures I.11-I.14**) :

#### a. Industrie du luxe et horlogerie

Les plastiques ont révolutionné la conception industrielle en raison de leur polyvalence de mise en œuvre, leur résistance relativement faible a entravé leur utilisation dans les composants structuraux [44]. D'un autre côté, les verres métalliques offriraient une combinaison souhaitable de propriétés structurales et mécaniques supérieures et ont la possibilité d'être façonnés avec précision (net) en géométries complexes. Ils se caractérisent par une capacité de thermoformage ( finition de qualité) et une résistance à la rayure qui leur confère une grande capacité d'être moulés par soufflage comme des plastiques afin de les fabriquer et de les intégrer dans l'industrie du luxe et horlogerie (**figure I.11**) [88].



*Fig. I.11 : Composants de luxe et horlogerie à base de verre métallique [88].*

#### b. Coques et articles de sport

Les verres métalliques ayant des bonnes propriétés élastiques et résistant plus aux rayures [86], cette propriété garantie aux VMs d'être utiles dans la fabrication des cadres externes des smartphones et des autres coques. Les verres métalliques ont une résistance à la déformation plastique qui les rend une matière première pour la fabrication des articles de sport (raquettes de golf et tennis, et les battes de baseball ...) dû à leur grande résistance contre l'amortissement de l'énergie cinétique incidente (**figure I.12**). Si par exemple des roulements à billes identiques sont déposés sur un VM d'un côté et d'autre côté sur un morceau d'acier inoxydable : la haute résistance et la faible rigidité du verre allient le roulement à billes pour qu'il rebondisse pendant longtemps, tandis que dans l'acier inoxydable, la faible résistance provoque une déformation plastique qui amortit rapidement l'énergie cinétique du roulement à billes.



*Fig. I.12 : Coques et articles de sports construits du verre métallique [88-89].*

### **c. Fabrication des instruments chirurgicaux**

En raison de l'amélioration du niveau de vie, de grandes demandes de biomatériaux sont attendues pour longtemps. La poursuite du développement de nouveaux biomatériaux, beaucoup plus sûrs et de bien meilleure qualité, en termes de propriétés biomédicales et mécaniques, présente donc un grand intérêt pour les chercheurs et les chirurgiens cliniciens. Par rapport à leurs homologues cristallins, les verres métalliques ont des structures amorphes uniques et présentent donc une résistance plus élevée, un module d'Young inférieur, une résistance à l'usure améliorée, une bonne endurance à la fatigue et une excellente résistance à la corrosion [87]. À cette fin, les VMs ont récemment attiré beaucoup d'attention pour les applications biomédicales. Ils présentent une excellente combinaison de propriétés et de capacités de traitement souhaitées pour des applications d'implants biomédicaux polyvalents. La haute résistance à la corrosion combinée à l'absence de joints de grains caractérisant les VMs, les rendent exploitables dans la fabrication des instruments chirurgicaux en biomédical grâce à leur non-réactivité avec les fluides du corps (**figure I.13**) [85,90-91].

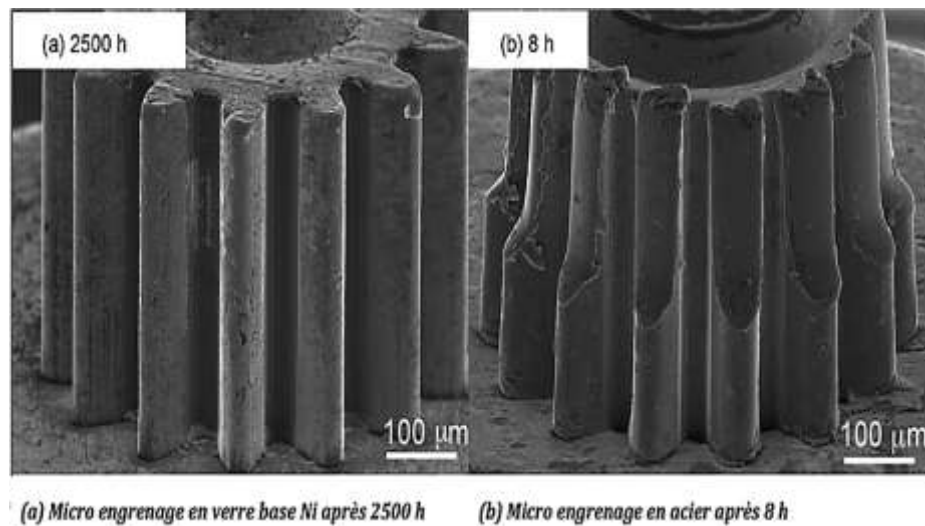


*Fig. I.13 : Instruments chirurgicaux fabriqués du verre métallique [78,90].*

### **d. Application en micromécanique**

Pour comprendre la résistivité fondamentale à l'usure, des tests ont été effectués sur un

verre métallique à base de Ni ( $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ ) et sur l'acier cristallin, à l'aide d'un glissement d'un disque roulant. Ishida et al. [91] ont trouvé que même après une courte durée de 8 h, les dents de l'acier étaient lourdement endommagées et usées (**figure I.14**). D'un autre côté, les dents du VM sont toujours en bonne santé, tout en tournant de plus longues durées. Il est conclu que les engrenages en VM présentent une excellente résistivité à l'usure et favorisent la longue durabilité du motoréducteur. Afin de clarifier la résistivité à l'usure supérieure du VM à base de Ni, des tests simplifiés d'usure par glissement et par roulement ont été effectués.



**Fig. I.14 :** Comparaison morphologique obtenue en SEM de l'engrenage après essais de durabilité pendant 2500 h pour un verre métallique à base de Ni (a) et celui en acier cristallin après 8h de rotation (b) [91].

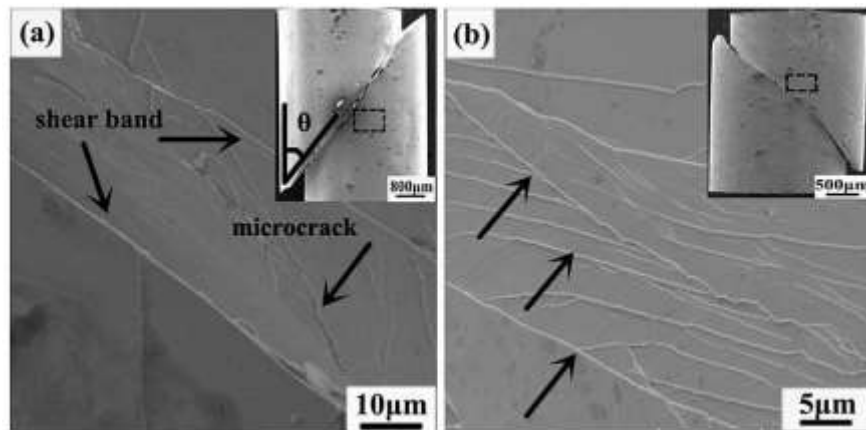
La perte d'usure du VM à base de Ni dans des conditions d'usure par glissement était plus importante que celle de l'acier, tandis que le VM à base de Ni présente une résistance à l'usure supérieure dans des conditions d'usure par roulement.

## 11. Bandes de cisaillement

La déformation le long des bandes de cisaillement « *Shear Bands (SBs)* » est un mode de déformation plastique omniprésent dans les matériaux. Dans les verres métalliques, les bandes de cisaillement sont particulièrement importantes car elles jouent un rôle décisif dans le contrôle de la plasticité et de la défaillance du matériau [67]. Sous des contraintes imposées, la déformation plastique des solides se produit par cisaillement d'une partie d'un matériau par rapport au reste, produisant un changement de forme. Dans les métaux cristallins, de tels événements de cisaillement se produisent souvent dans tout le corps se déformant, de sorte que la déformation plastique est répartie dans le matériau en créant des cisaillements et favorisant des glissements entre les plans atomiques générant ainsi des mouvements de dislocations. Le cisaillement, comme son nom l'indique, est une forme d'instabilité plastique qui localise les



grandes contraintes de cisaillement dans une bande mince lorsqu'un matériau est déformé. Les bandes de cisaillement ont été largement observées dans les métaux, les polymères, les solides granulaires et de nombreux autres matériaux [92-96]. Les SBs dans les verres métalliques méritent un traitement ciblé car elles ont de nombreuses caractéristiques uniques et jouent un rôle pivot dans le contrôle du comportement mécanique. Il est évident que les verres métalliques fracturés présentent un mode de rupture par cisaillement avec un angle de cisaillement par rapport à la direction de chargement. Après un essai de compression par exemple, de nombreuses bandes de cisaillement peuvent être observées et la formation de microfissures se produit par cisaillement en plusieurs étapes par dissipation d'énergie des bandes de cisaillement [97-98], comme le montrent les flèches sur la **figure I.15**, des SBs abondantes peuvent être trouvées à la surface et présentent une disposition intensive. Certaines bandes de cisaillement secondaires se propagent dans différentes directions. Il est suggéré que les bandes de cisaillement sont le principal mécanisme dominant la dynamique des écoulements plastiques.



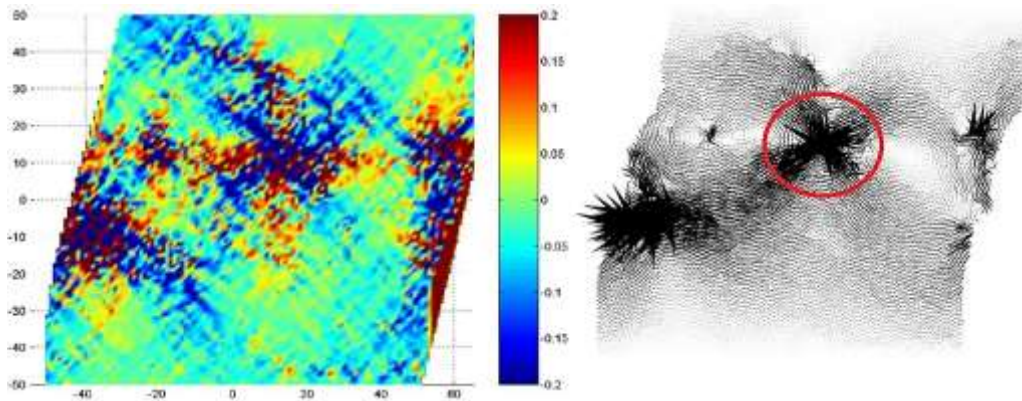
**Fig. I.15** : Images MEB de surfaces latérales fracturées du verre métallique  $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{15}\text{Ag}_3\text{Cu}_7$  déformé à des vitesses de déformation de  $2 \cdot 10^3$  et  $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ , respectivement (a) et (b) [97].

### a. Zone de transformation de cisaillement

Les transformations de cisaillement sont un processus ou événement élémentaire qui génère une déformation de cisaillement. Pour les métaux cristallins, le processus élémentaire est généralement le glissement des dislocations. Les verres métalliques n'ont pas de défauts aussi bien définis dans leur structure amorphe et pourtant ils sont capables de subir un écoulement plastique, d'où l'importance d'identifier le ou les événements élémentaires qui pourraient s'appliquer dans leur cas. De tels événements devraient à terme conduire à la formation de bandes de cisaillement. Argon a proposé le concept de transformation de cisaillement [75], un réarrangement coopératif d'un groupe d'atomes surmontant le point de selle (ou point d'activation) d'une barrière énergétique (dans un paysage énergétique potentielle). Cet événement élémentaire, désormais très largement utilisé pour analyser

l'écoulement plastique dans les solides amorphes, est inélastique, et sous cisaillement imposé, il libère l'énergie de la contrainte ou de la déformation lors du chargement élastique [67]. Une transformation en cisaillement implique un groupe d'atomes avec des déplacements atomiques beaucoup plus importants que dans la matrice environnante, et la région locale, y compris ces atomes sont souvent appelés une zone de transformation de cisaillement « *Shear Transformation Zone (STZ)* » [99], bien qu'une telle zone ne puisse pas avoir facilement des limites reconnaissables. Une *STZ* n'apparaît qu'en réponse à des stimuli externes (par exemple tenseur de contrainte imposé), étant indéfinissable a priori dans la structure en verre statique avant déformation. La distribution des déformations contribué par une transformation de cisaillement pourrait être représentée comme résultante à partir de la séquence hypothétique suivante [75] : une *STZ* est sculptée hors de la matrice, cisailée, puis remise dans la matrice vitreuse, qui doit s'adapter élastiquement à la forme modifiée de la *STZ*, entraînant par la suite une déformation macroscopique globale de l'échantillon. Cet événement au niveau atomique d'une transformation de cisaillement isolée est très difficile à détecter et à caractériser dans les expériences. C'est probablement pourquoi la plupart des premiers travaux utilisaient la simulation numérique, qui reste aujourd'hui un outil populaire et puissant dans l'étude de la déformation des matériaux amorphes. La nature localisée et coopérative des transformations de cisaillement a été confirmée par de nombreux chercheurs, par ex. dans des simulations des modèles de verre en 2D [99-101]. Plusieurs caractéristiques spécifiques des *STZs* ont un intérêt particulier : leur forme et leur taille, l'énergie d'activation de la transformation, leur corrélation avec la structure locale et l'implication pour le comportement mécanique global. Tanguy et al. [102] ont simulé le chargement athermique quasi-statique d'un modèle de verre 2D, et les événements plastiques locaux ont été identifiés sur la base du déplacement non affine des atomes. Comme illustré dans la **figure I.16**, la distribution des déplacements atomiques associés à l'événement élémentaire est très hétérogène. Le champ de déplacement concentré autour de chaque *STZ* est quadripolaire et se désintègre fortement du centre de *STZ* à la matrice environnante. La taille de *STZ* peut donc être estimée, mais il convient de noter qu'il n'existe pas de frontière séparant les atomes qui ont participé à l'événement et ceux qui ne l'ont pas. Dans la limite athermique, tous les atomes du système agissent comme une partie de l'événement plastique, bien que très différentes étendues. À température finie, cependant, le bruit thermique peut maculer des corrélations spatiales, de sorte qu'au-dessus d'une certaine distance du centre de *STZ*, le déplacement atomique dû à l'événement plastique n'est pas supérieur à l'amplitude des vibrations thermiques. Cela permet de définir la taille de *STZ* en définissant une valeur seuil (par exemple le niveau correspondant au bruit thermique) pour un paramètre choisi (déplacement atomique, contrainte ou déformation). À basse température, les transformations

de cisaillement sont entraînées par activation mécanique, et ce sont les événements élémentaires pour la déformation plastique.



**Fig. I.16 :** Champ de déplacement des STZ dans un verre modèle 2D sous chargement athermique quasi-statique. La distribution quadripolaire du déplacement autour d'une STZ est encerclée [102].

Des études récentes ont tenté de relier les processus activés mécaniquement (opération de STZ, bandes de cisaillement) avec des processus thermiquement activés (relaxations  $\beta$  et  $\alpha$ , et la transition vitreuse) dans des VMs [67,103-105]. L'idée derrière ces études est que l'activation thermique et mécanique sont équivalentes dans la conduction du VM à couler [106].

### b. Initiation des bandes de cisaillement

En augmentant la charge sur un verre métallique, plus des zones des transformations de cisaillement seront activées. Lorsque la contrainte atteint une valeur critique, la réponse se produit pour donner un changement macroscopique de forme permanent, souvent immédiatement suivi par l'initiation d'une bande de cisaillement. Une bande de cisaillement commençant à partir d'une collection des STZs est une question importante que nous aborderons ensuite. Plus précisément, existe-t-il différents mécanismes de nucléation des SBs, ressemblant à la nucléation homogène et hétérogène des dislocations dans les alliages cristallins ?

La formation de bandes de cisaillement peut se produire selon trois scénarios [67] :

- Le premier scénario suggère que la percolation de STZs soit activée de manière homogène afin de former une bande de cisaillement : plus précisément, avec l'activation d'une grande population de STZs dans la matrice de verre, ils finiraient par dépasser la limite de percolation. Les STZs percolées forment une bande de déformation, qui est ramollie en raison de l'activation des STZs en conduisant par la suite à la formation des bandes de cisaillement. Ce scénario illustre la nucléation homogène d'une bande de cisaillement dans un verre métallique, ce qui signifie que la bande de cisaillement nucléée hors fluctuations structurales inhérentes au matériau



amorphe lui-même, plutôt que des défauts extrinsèques qui servent de sites de nucléation hétérogène [107].

- Le deuxième scénario peut être répandu dans un laboratoire réaliste d'échantillons, où des défauts de coulée tels que (micro- à nano-) vides et les encoches de surface sont inévitables. Ces imperfections servent comme des concentrateurs de contrainte lorsque l'échantillon est sous chargement externe. C'est alors probable que les bandes de cisaillement commencent préférentiellement à partir de ces sites où la contrainte locale peut être (beaucoup) plus élevée que le global moyen qui facilite la nucléation en bande de cisaillement. Par les simulations numériques et modèles théoriques, la référence [108] donne une idée sur comment faciliter la nucléation des *SBs*. Plus précisément, un concentrateur crée d'abord une bande de cisaillement en activant localement un groupe de *STZs*, et lorsque la bande de cisaillement atteint une taille critique, estimée, elle se propagerait et se développerait en une bande de cisaillement mature.
- Le troisième scénario considère la formation d'une bande de cisaillement selon deux étapes consécutives [109]. La première étape est la création d'une bande viable pour le cisaillement par rajeunissement structural, c'est-à-dire l'activation des *STZs* le long de la bande de sorte que la structure à l'intérieur est désordonnée, avec le matériau ramolli et les atomes mobilisés. Le processus de rajeunissement peut ressembler au deuxième scénario décrit ci-dessus en ce sens qu'il se propage de façon hétérogène à partir des concentrateurs de contraintes pour traverser l'échantillon, mais la différence est que, à ce stade, la déformation de cisaillement dans toute la bande est faible, et la température n'augmente pas de manière significative. Cela peut être justifié si nous supposons que le front rajeunissant se propage sous la forme d'une onde de cisaillement, et donc à une vitesse de l'ordre de la vitesse transversale du son  $10^3$  m/s [67].

### c. Comparaison entre la dislocation et les *STZs*

Il est intéressant de comparer les *STZs* et les dislocations - associées aux événements plastiques élémentaires dans les métaux vitreux et cristallins respectivement (**tableau I.2**). Contrairement aux métaux cristallins où les dislocations sont des défauts de ligne, les *STZ* sont des défauts ponctuels, et ils sont distinctement différents dans leur façon de travailler [67]. La dislocation est mobile quand elle est activée, le défaut migre un espacement de réseau à la fois, laissant un réseau guéri derrière. La séquence de telle étape de migration et/ou activation simultanée de dislocations multiples, conduisant éventuellement à une déformation plastique macroscopique. Une *STZ*, en revanche, ne partage pas le caractère de la migration d'une dislocation et elle est essentiellement immobile. En réalité, la simulation a montré qu'après

transformation en cisaillement, la structure dans une *STZ* est susceptible de devenir plus désordonnée (par exemple, une symétrie plus faible avec un excès de volume), par opposition à la guérison du réseau de la structure en cas de migration de dislocation. Bref, en ayant un vecteur de Burgers qui est un vecteur de réseau, la structure est restaurée après que la dislocation a bougé ; ce n'est pas possible dans une structure non-périodique. Les dislocations sont des défauts de ligne alors que les *STZs* sont relativement sphéroïdaux. Les différences entre les *STZs* et les dislocations ont souvent leur origine dans la périodicité cristalline (pour laquelle un vecteur de réseau peut être défini). Une dislocation est clairement distincte d'un réseau parfait, et peut être reconnu avant (et après) l'événement plastique (migration de dislocation). Une *STZ*, en revanche, est difficile à définir et à identifier a priori ; elle fonctionne comme une entité qui a répondu au tenseur de contrainte imposé et peut même ne pas être discernable après que l'événement se soit produit.

**Tableau 1.2 :** Comparaison entre les dislocations et les *STZs* [67].

	Dislocations	<i>STZs</i>
Structure	Sharply defined	Diffuse
Mobility	Mobile	Immobile
Energy barrier	Fixed, low (e.g. $\sim 10^{-2}$ eV)	Variable, high on average (e.g. $\sim 10^{-1}$ eV)
Observability in experiment	Yes	Not possible so far

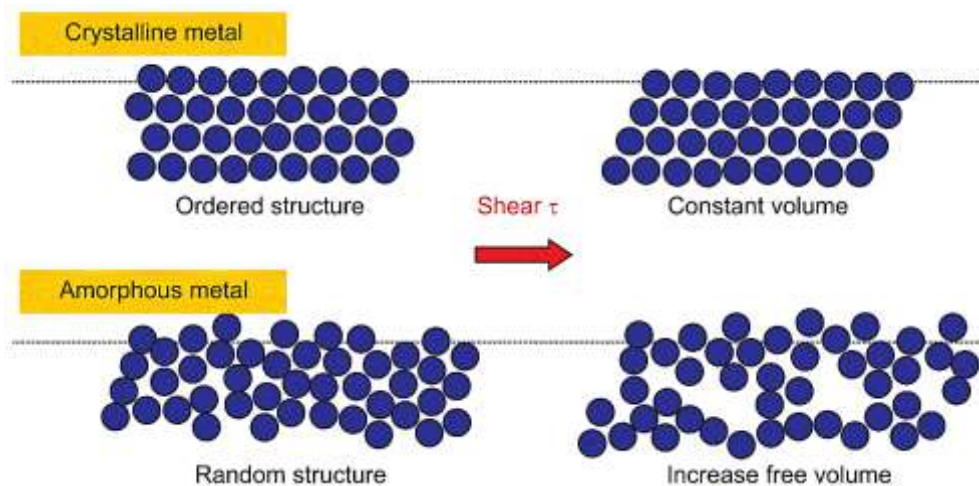
En d'autres termes, par définition, la dislocation est orientée vers la structure alors que la *STZ* est, au moins dans notre compréhension actuelle, orientée vers un événement [67]. Cependant, cela ne signifie pas que la *STZ* est non corrélée par rapport à la structure locale. Alors que dans le cas des cristaux, il est facile d'imager les emplacements des défauts parce que la condition de diffraction du cristal net y est perturbée, probablement avec une compréhension suffisante de la structure locale et une amélioration de la résolution d'imagerie, la *STZ* (région qui a subi ou a une forte propension à subir des transformations de cisaillement) pourrait également être définie, sur la base de son détail structural et éventuellement identifiable via caractérisation structurale. En effet, des études récentes suggèrent que les *STZs* sont plus susceptibles de se trouver dans les régions locales ayant certaines fonctionnalités, par ex. zones avec plus de désordre structural [110], plus grand volume libre [111], et sous des contraintes au niveau atomique plus élevées [112]. Ces régions peuvent donc être traitées comme des « défauts structuraux » (ou des sites fertiles pour les transformations de cisaillement) dans les verres métalliques, ressemblant à certaines mesures aux dislocations dans les cristaux. Nous notons

néanmoins à nouveau qu'un tel "défaut" du verre métallique est beaucoup moins clairement défini qu'une dislocation, et apparaît comme un défaut porteur de plasticité uniquement pour une certaine condition de charge / contrainte. La corrélation entre la structure au niveau atomique et la transformation de cisaillement pourrait être subtile et complexe et uniquement sur une base statistique [67]. De plus, dans un matériau particulier, la migration de dislocation le long d'un plan spécifié a une barrière d'énergie fixe, qui est souvent faible (par exemple la barrière de Peierls de l'ordre de  $10^{-2}$  eV pour les dislocations dans les métaux de structure cubique centré [113]). Pour les *STZs*, leur énergie d'activation peut s'étendre à des valeurs très faibles [114]. Ces régions instables (*STZ* faciles) fonctionnent même bien dans la plage élastique, contribuant au fait que les modules élastiques (en particulier le module de cisaillement) des verres métalliques sont inférieurs à ceux de leurs homologues cristallins [115]. Un tel fonctionnement dispersé et entraîné par les contraintes des *STZs* (certains peuvent être inversés semblables à des relaxations  $\beta$ ) ne conduirait pas à une déformation plastique macroscopique irréversible, tant qu'ils sont isolés et confinés par la matrice élastique. La barrière pour activer les *STZs* percolées globalement ( $\alpha$ -relaxations), qui est nécessaire pour observer la plasticité est cependant beaucoup plus élevée (par exemple  $10^{-1}$  eV [116]). Probablement, cette énergie d'activation moyenne élevée associée avec le réarrangement coopératif et simultané requis d'un nombre d'atomes relativement important, ainsi que la nature immobile des *STZs*, explique pourquoi la limite d'élasticité mesurée macroscopiquement d'un verre métallique est généralement d'un ordre de grandeur supérieur à son homologue cristallin.

## 12. Volume libre

Le concept de volume libre a été initialement proposé par Cohen et Turnbull pour modéliser le processus du transport en liquide de sphères dures [117–119]. Il est défini comme l'espace qui n'est pas occupé par les atomes/molécules dans un solide ou un liquide, c'est-à-dire l'espace vide. La [figure I.17](#) montre la structure atomique des métaux cristallins et amorphes. Lorsque les métaux cristallins sont exposés à une contrainte de cisaillement, ils maintiennent le volume initial pendant la déformation plastique car la périodicité le long des plans de glissement fournit des positions atomiques identiques pour le matériau cisailé. D'autre part, les métaux amorphes, qui ont une structure aléatoire, augmentent leur volume libre interne car ils se déforment plastiquement et doivent laisser des vides. Le volume total d'un métal amorphe peut être séparé dans l'espace occupé par les amas atomiques denses et l'espace vide parmi ces amas atomiques en raison des frustrations de l'emballage. L'espace vide, appelé volume libre, autour des atomes constitutifs a une coordination atomique plus

faible que ceux des grappes atomiques de référence densément emballées. À partir de ce volume libre, la diffusivité  $D$  peut être dérivée avec  $\exp(-\gamma v^*/v_f)$  [24], où  $\gamma$  est une constante de l'ordre de l'unité,  $v^*$  est le volume excédentaire minimum nécessaire pour qu'un atome ou une molécule saute dedans,  $v_f$  est le volume libre (*free volume*) défini comme  $\bar{v} - v_0$  ( $\bar{v}$  est le volume moyen par atome / molécule, et  $v_0$  est le volume atomique ou moléculaire réel). Une telle mise à l'échelle exponentielle peut décrire les liquides de Van der Waals très bien, et le  $\gamma v^*$  ajusté est en effet comparable à l'atome ou volume moléculaire.



*Fig. I.17 : Illustration du volume libre sous cisaillement [120].*

Pour les liquides métalliques, il a été remarqué que la dépendance de la diffusivité en fonction de la température est légèrement plus faible que la tendance exponentielle, mais l'écart est dans l'incertitude expérimentale pour la plupart des cas [24]. Cependant, le  $\gamma v^*$  ajusté est beaucoup plus petit que le volume atomique et est généralement proche de la taille du noyau ionique correspondant à l'état de valence le plus élevé du métal. De plus, la dépendance de la diffusivité de la pression dans les liquides métalliques est beaucoup plus faible que celle dans les liquides de Van der Waals, et ne peut pas être expliquée uniquement par le volume libre. Celles-ci indiquent que dans les liquides métalliques, bien que le modèle de volume libre puisse encore s'adapter aux données expérimentales, la description devient phénoménologique. En d'autres termes, contrairement aux liquides de Van der Waals où le volume libre est le véritable mécanisme sous-jacent, la base physique de l'utilisation du volume libre pour caractériser les métaux amorphes peut être inadéquate, souligné à nouveau récemment par Egami [40]. Malgré d'éventuelles limitations, le concept de volume libre a été utilisé et développé par Spaepen [74] pour modéliser la diffusion et l'écoulement plastique dans les VMs sous différents niveaux de contraintes externes. La compétition dynamique entre la création et l'annihilation du volume libre s'est avérée être le facteur qui détermine le comportement de déformation. Si la contrainte

est supérieure à une valeur critique, qui est fonction de la température, l'annihilation du volume libre ne rattrapera pas le taux de création de volume libre, de sorte que le ramollissement et la localisation des déformations sont attendus. Le volume libre est un indicateur très simple et pratique de l'état interne du verre. Les propriétés structurales locales complexes et leurs variations sont toutes représentées par un paramètre scalaire - le contenu en volume libre. En effet, l'écoulement des *VMs* nécessite une dilatation [74], et le désordre dans la structure du verre est généralement accompagné de quelques changements dans le volume excédentaire. Malgré les hypothèses simplificatrices, de nombreuses principales caractéristiques des comportements des *VMs* ont été reproduites avec succès par des modèles basés sur la description du volume libre, comme l'ont démontré Falk et Langer [99], Johnson et Demetriou [121-122], Anand et Su [123], Spaepen [124] et bien d'autres. C'est en partie pourquoi le paramètre de volume libre a été un indicateur structural très populaire adopté par de nombreux chercheurs dans les *VMs*. Cependant, comme nous l'avons mentionné, on peut se demander si le concept original de volume libre peut être étendu directement et littéralement aux *VMs*. Le volume libre modifié et généralisé pour les *VMs*, tel qu'il était utilisé dans les modèles ci-dessus, ressemble plus à un paramètre efficace représentant l'état général liquide / verre. Il peut être simple et utile à des fins de modélisation, mais sa signification physique n'est pas sans ambiguïté. En ce sens, si le but est d'expliquer physiquement une observation ou un processus microscopique dans les *VMs*, plutôt que la modélisation mathématique du comportement global, le concept de volume libre peut ne pas être le dernier recours. Les arguments qualitatifs attribuant tous au volume libre peuvent être trompeurs.

### **13. Conclusion et problématique**

En conclusion, les verres métalliques sont un sujet d'intérêt en raison de leurs propriétés importantes par rapport à leurs homologues cristallins : leur résistance spécifique, grande ductilité en flexion, faible coefficient de friction, dureté élevée, haute résistance à la corrosion, oxydation et l'usure. Ces propriétés s'accompagnent de leur incapacité à subir une déformation plastique homogène en raison de l'absence de glissement cristallographique par dislocation. Les verres métalliques se déforment par bandes de cisaillement, un mode particulier de déformation d'intérêt pour certaines applications, mais qui les rend également assez fragiles et s'écroulent de façon catastrophique en raison de la propagation sans inhibition des bandes.

D'après notre recherche approfondie et l'intérêt du sujet, il nous a paru très opportun de consacrer ce sujet de thèse à l'investigation des propriétés importantes du verre métallique. Notre étude est focalisée sur l'évolution des comportements mécanique et structural du verre

métallique monoatomique du Tantale (Ta) en adoptant une approche de dynamique moléculaire. Derrière le choix de cet élément, plusieurs raisons interviennent et qui nous ont poussé à nous concentrer sur le Ta. Tout d'abord, ce métal cristallin présente plusieurs propriétés physiques et chimiques importantes qui répondent à des applications industrielles telles que la fabrication de condensateurs en électronique. Grâce à sa bio-activité, cet élément est souvent utilisé pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'implants. Deuxièmement, ces propriétés en phase cristalline peuvent être détériorées par des contraintes environnementales, mécaniques et chimiques, telles que la ductilité élevée et la corrosion, et par conséquent la performance et la durée de vie de ce matériau cristallin seront menacées. D'où le fait de transmettre ledit métal d'un cristal à un verre métallique amorphe peut améliorer ses performances en termes de ses propriétés. Par conséquent, le verre métallique monoatomique de Ta peut offrir un moyen de surmonter ces problèmes sachant qu'il figure dans la liste nominative de verres métalliques monoatomiques élaborée expérimentalement. Finalement, l'existence d'un potentiel de type *EAM* (*Embedded-Atom Methods*) décrivant cet élément permettant sa modélisation par dynamique moléculaire. Vu que les méthodes expérimentales donnent moins de détails microstructuraux, on adoptera la méthode de la dynamique moléculaire pour investir l'évolution des comportements structural et mécanique du verre métallique à base de Ta. Le but de la thèse est d'étudier les différents régimes de réponse en déformation du verre métallique à base de Ta sous perturbations mécaniques. Nous développerons une meilleure compréhension du comportement mécanique-structure de ce verre. De plus, les *VMs* échouent généralement de manière catastrophique par localisation des bandes de cisaillement sans montrer de synonymes de déformation plastique importante sous sollicitations mécaniques et sont donc notoirement cassants, de sorte que le renforcement de la matrice à base de *VM* pour former un matériau composite est mis en évidence. Les recherches expérimentales sont insuffisantes pour comprendre les comportements mécaniques du matériau composite à base d'une matrice de *VM* et il existe moins de recherches basées sur des simulations de dynamique moléculaire (*MD*) focalisées sur ce sujet. Dans ce travail, nous étudions également l'effet des fibres monocristallines de Ta et de Tungstène (W) sur la matrice de *VM* de Ta en sollicitant mécaniquement les échantillons par de processus de tractions.

## 14. Références bibliographiques

- [1] W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez, *Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys*, Nature 187 (1960) 869–70.
- [2] P. Duwez, *Metallic glasses-historical background*, Top Appl. Phys. glassy metals I 46 (1981) 19–23.
- [3] E. Axinte, *Metallic glasses from “alchemy” to pure science : Present and future of design, processing and applications of glassy metals*, Mater. Des. 35 (2012) 518-556.
- [4] H. Libermann and C. Graham, *Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions*, IEEE. Trans. Magn. 12 (1976) 921-923.
- [5] M. Telford, *The case of bulk metallic glasses*, Mater. Today 7 (2004) 36-43.
- [6] M. D. Demetriou, M. E. Launey, G. Garrett, J. P. Schramm, D. C. Hofmann, W. L. Johnson and R. O. Ritchie, *A damage-tolerant glass*, Nat. Mater. 10 (2011) 123-128.
- [7] M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, *Supercooled Liquids and Glasses*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 13200-13212.
- [8] P. Tlomak, *Experimental characterization of the surface and near surface transformations during surface biased crystallization of  $Fe_{80}B_{20}$  and  $Pd_{80}Si_{20}$  amorphous alloys*, thesis Southern Illinois University (1988).
- [9] A. Keyvanara, R. Gholamipour, Sh. Mirdamadi, F. Shahri, T. Salavati-fard and A. Abdolhoseini, *Effect of quenching wheel speed on the structure, magnetic properties and magnetoimpedance effect in  $Co_{64}Fe_4Ni_2B_{19-x}Si_8Cr_3Al_x$  ( $x=0, 1$  and  $2$ ) melt-spun ribbons*, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 2680-2683.
- [10] A. L. Greer, *Metallic glasses*, Science 267 (1995) 1947–1953.
- [11] [https://en.wikipedia.org/wiki/Melt\\_spinning](https://en.wikipedia.org/wiki/Melt_spinning).
- [12] M. Jafary-Zadeh, G. P. Kumar, P. S. Branicio, M. Seifi, J. J. Lewandowski and F. Cui, *A Critical Review on Metallic Glasses as Structural Materials for Cardiovascular Stent Applications*, J. Funct. Biomater. 9 (2018) 1-32.
- [13] K. G. Prashanth, S. Scudino, R. P. Chatterjee, O. O. Salman and J. Eckert, *Additive manufacturing : Reproducibility of metallic parts*, Technologies 5 (2017) 1-8.
- [14] Y. Lu, H. Zhang, H. Li, H. Xu, G. Huang, Z. Qin and X. Lu, *Crystallization prediction on laser three-dimensional printing of Zr-based bulk metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 461 (2017) 12–17.
- [15] T. Vilaro, V. Kottman-Rexerodt, M. Thomas, C. Colin, P. Bertrand, L. Thivillon, S. Abed, V. Ji, P. Aubry and P. Peyre, *Direct fabrication of a Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy by selective*



- laser melting and direct metal deposition processes*, Adv. Mater. Res. 89 (2010) 586–591.
- [16] J. Kim and Y. Kawamura, *Electron beam welding of the dissimilar Zr-based bulk metallic glass and Ti metal*, Scr. Mater. 56 (2007) 709–712.
- [17] H. Y. Jung, S. J. Choi, K. G. Prashanth, M. Stoica, S. Scudino, S. Yi, U. Kühn, D. H. Kim, K. B. Kim and J. Eckert, *Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting : A parameter study*, Mater. Des. 86 (2015) 703–708.
- [18] S. Pauly, L. Löber, R. Petters, M. Stoica, S. Scudino, U. Kühn and J. Eckert, *Processing metallic glasses by selective laser melting*, Mater. Today 16 (2013) 37–41.
- [19] X. Li, C. Kang, H. Huang, L. Zhang and T. B. Sercombe, *Selective laser melting of an Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>4.5</sub>Co<sub>2</sub>La<sub>1.5</sub> metallic glass : Processing, microstructure evolution and mechanical properties*. Mater. Sci. Eng. A 606 (2014) 370–379.
- [20] P. Drescher and H. Seitz, *Processability of an amorphous metal alloy powder by electron beam melting*, RT. Forum. Rapid. Technol. 12 (2015) 670–673.
- [21] H. Sun and K. Flores, *Laser deposition of a Cu-based metallic glass powder on a Zr-based glass substrate*, J. Mater. Res. 23 (2008) 2692–2703.
- [22] S. A. Park, S. J. Lee, K. S. Lim, I. H. Bae, J. H. Lee, W. D. Kim, M. H. Jeong and J. K. Park, *In vivo evaluation and characterization of a bio-absorbable drug-coated stent fabricated using a 3D-printing system*, Mater. Lett. 141 (2015) 355–358.
- [23] R. V. Lith, E. Baker, H. Ware, J. Yang, A. C. Farsheed, C. Sun and G. Ameer, *3D-printing strong high-resolution antioxidant bioresorbable vascular stents*, Adv. Mater. Technol. 1 (2016) 1600138.
- [24] Y. Cheng and E. Ma, *Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 379–473.
- [25] T. Egami and S. Billinge. *Underneath the Bragg peaks : Structural analysis of complex materials*, In : Cahn RW, editor. Pergamon materials series, vol. 7. Oxford : Elsevier (2003).
- [26] B. K. Teo, *EXAFS : basic principles and data analysis*. Berlin : Springer-Verlag (1986).
- [27] M. M. J Treacy et al. *Fluctuation microscopy : a probe of medium range order*, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 2899–944.
- [28] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*, Springer (2004).
- [29] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, 3rd ed. New York : Springer-Verlag (1990).



- [30] E. Ma and Z. Zhang, *Amorphous alloys : Reflections from the glass maze*, Nat. Mater. 10 (2011) 10–11.
- [31] A. Hirata, P. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai and M. Chen, *Direct observation of local atomic order in a metallic glass*, Nat. Mater. 10 (2011) 28–33.
- [32] F. T. Frank and J. Kasper, *Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles*, Acta. Crystallogr. 11 (1958) 184–190.
- [33] F. T. Frank and J. Kasper, *Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures*, Acta Crystallogr. 12 (1959) 483–499.
- [34] N. Mattern, P. Jóvári, I. Kaban, S. Gruner, A. Elsner, V. Kokotin, H. Franz, B. Beuneu and J. Eckert, *Short-range order of Cu–Zr metallic glasses*, J. Alloys. Compd. 485 (2009) 163–169.
- [35] J. Ding, Y. Q. Cheng and E. Ma, *Full icosahedra dominate local order in Cu<sub>64</sub>Zr<sub>34</sub> metallic glass and supercooled liquid*, Acta. Mater. 69 (2014) 343–354.
- [36] R. Soklaski, Z. Nussinov, Z. Markow, K. Kelton and L. Yang, *Connectivity of icosahedral network and a dramatically growing static length scale in Cu-Zr binary metallic glasses*, Phys. Rev. B 87 (2013) 184203.
- [37] C. Tang and C. A. Wong, *molecular dynamics simulation study of solid-like and liquid-like networks in Zr<sub>46</sub>Cu<sub>46</sub>Al<sub>8</sub> metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 422 (2015) 39–45.
- [38] M. Stoica, N. Van Steenberge, J. Bednarčik, N. Mattern, H. Franz and J. Eckert, *Changes in short range order of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> and Zr<sub>55</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> BMGs upon annealing*, J. Alloys Compd. 506 (2010) 85–87.
- [39] T. Wang, Y. Wu, J. Si, Y. Liu and X. Hui, *Plasticizing and work hardening in phase separated Cu-Zr-Al-Nb bulk metallic glasses by deformation induced nanocrystallization*, Mater. Des. 142 (2018) 74-82.
- [40] T. Egami, *Understanding the properties and structure of metallic glasses at the atomic level*, JOM. 62 (2010) 70-75.
- [41] D. B. Miracle, *A structural model for metallic glasses*, Nat. Mater. 3 (2004) 697–702.
- [42] D. Ma, A. D. Stoica and X. L. Wang, *Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses*, Nat. Mater. 8 (2009) 30–34.
- [43] J. Ding and E. Ma, *Computational modeling sheds light on structural evolution in metallic glasses and supercooled liquids*, Comput. Mater. 3 (2017) 1-12.
- [44] J. Schroers, T. M. Hodges, G. Kumar, H. Raman, A. J. Barnes and Q. Pham et al.

*Thermoplastic blow molding of metals*, Mater. Today 14 (2011) 1-2.

- [45] B. Yang, Y. Du, and Y. Liu, *Recent progress in criteria for glass forming ability*, T. NONFERR. METAL. SOC. 19 (2009) 78-84.
- [46] D. Turnbull, *Under what conditions can a glass be formed*, Contemp. Phys. 10 (1969) 473-488.
- [47] G. Kumar, A. Desai and J. Schroers, *Bulk metallic glass : the smaller the better*, Adv. Mater 23 (2011) 461-76.
- [48] T. Egami, and Y. Waseda, *Atomic size effect on the formability of metallic glasses*, J. Non-Cryst. Solids 64 (1984) 113-134.
- [49] O. N. Senkov and D. B. Miracle, *Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys*, Mater. Res. 36 (2001) 2183-2198.
- [50] A. Inoue, *Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys*, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A. 42 (1996) 1-11.
- [51] A. Inoue, *Stabilization of supercooled liquid and opening-up of bulk glassy alloys*, Proc. Jpn. Acad. B.73 (1997) 19-24.
- [52] A. Inoue, *Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties*, Mater. Sci. Eng. A. 226 (1997) 357-363.
- [53] A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta. Mater. 48 (2000) 279-306.
- [54] Z. P. Lu and C. T. Liu, *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*, Acta. Mater. 50 (2002) 3501-3512.
- [55] Y. Li, H. Y. Liu and H. Jones, *Easy glass formation in magnesium-based Mg-Ni-Nd alloys*, J. Mater. Sci. 31 (1996) 1857-1863.
- [56] A. L. Greer, *Metallic glasses . . . on the threshold*, Mater. Today 12 (2009) 14-22.
- [57] W. Johnson and K. Samwer, *A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a  $(T/T_g)^{2/3}$  temperature dependence*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 195501.
- [58] Z. Shan, J. Li, Y. Cheng, A. Minor, S. S. Asif, O. Warren and E. Ma, *Plastic flow and failure resistance of metallic glass : Insight from in situ compression of nanopillars*, Phys. Rev. B 77 (2008) 155419.
- [59] H. Guo, P. Yan, Y. Wang, J. Tan, Z. Zhang, M. Sui and E. Ma, *Tensile ductility and necking of metallic glass*, Nat. Mater. 6 (2007) 735-739.
- [60] T. Hufnagel, R. Ott and J. Almer, *Structural aspects of elastic deformation of a metallic*

- glass, Phys. Rev. B 73 (2006) 064204.
- [61] M. Ashby and A. Greer, *Metallic glasses as structural materials*, Scr. Mater. 54 (2006) 321–326.
- [62] H. A. Bruck, A. J. Rosakis and W. L. Johnson, *The dynamic compressive behavior of beryllium bearing bulk metallic glasses*, J. Mater. Res. 11 (1996) 503–511.
- [63] N. Nishiyama, K. Amiya and A. Inoue, *Novel applications of bulk metallic glass for industrial products*, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 3615–3621.
- [64] S. W. Lee, M. J. Zadeh, D. Z. Chen, Y. W. Zhang and J. R. Greer, *Size effect suppresses brittle failure in hollow  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$  metallic glass nanolattices deformed at cryogenic temperatures*, Nano Lett. 15 (2015) 5673–5681.
- [65] M. Chen, *Mechanical behavior of metallic glasses : Microscopic understanding of strength and ductility*, Annu. Rev. Mater. Res. 38 (2008) 445–469.
- [66] J. R. Greer and J. T. M. De Hosson, *Plasticity in small-sized metallic systems : Intrinsic versus extrinsic size effect*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 654–724.
- [67] A. Greer, Y. Cheng and E. Ma, *Shear bands in metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. R. Rep. 74 (2013) 71–132.
- [68] S. Takeuchi and K. Edagawa, *Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic Glasses*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 785–816.
- [69] H. Fecht, *Defect-induced melting and solid-state amorphization*, Nature 356 (1992) 133–135.
- [70] F. Shimizu, S. Ogata and J. Li, *Theory of shear banding in metallic glasses and molecular dynamics calculations*, Mater. Trans. 48 (2007) 2923–2927.
- [71] Q. K. Li and M. Li, *Atomic scale characterization of shear bands in an amorphous metal*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 241903.
- [72] J. J. Kruzic, *Bulk metallic glasses as structural materials : A review*, Adv. Eng. Mater. 18 (2016) 1308–1331.
- [73] C. A. Schuh, T. C. Hufnagel and U. Ramamurty, *Mechanical behavior of amorphous alloys*, Acta Mater. 55 (2007) 4067–4109.
- [74] F. Spaepen, *A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses*, Acta Metall. 25 (1977) 407–415.
- [75] A. Argon, *Plastic deformation in metallic glasses*, Acta Metall. 27 (1979) 47–58.
- [76] D. C. Hofmann, J. Suh, A. Wiest, G. Duan, M. L. Lind and M. D. Demetriou et al.

*Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility*, Nature 451 (2008) 1085–1089.

- [77] Y. F. Gao, L. Wang, H. Bei and T. G. Nieh, *On the shear-band direction in metallic glasses*, Acta Mater. 59 (2011) 4159–67.
- [78] P. Meagher, E. D. O’Cearbhaill, J. H. Byrne and D. J. Browne, *Bulk metallic glasses for implantable medical devices and surgical tools*, Adv. Mater. 28 (2016) 5755–5762.
- [79] S. Jablonski, A. Pantaleo, A. Bauen, P. Pearson, C. Panoutsou and R. Slade, *The potential demand for bioenergy in residential heating applications (bio-heat) in the UK based on a market segment analysis*, Biomass. Bioenergy 32 (2008) 635–653.
- [80] T. Zhang, F. Liu, S. Pang and R. Li, *Ductile Fe-based bulk metallic glass with good soft-magnetic properties*, Mater. Trans. 48 (2007) 1157-1160.
- [81] S. Schneider, A. Bracchi, K. Samwer, M. Seibt and P. Thiyagarajan, *Microstructure controlled magnetic properties of the bulk glass-forming alloy Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>*, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1749-1751.
- [82] T. D. Shen and R. B. Schwarz, *Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching*, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 49-51.
- [83] N. Decristofaro, A. Freilich and G. Fish, *Formation and magnetic properties of Fe-B-Si metallic glasses*, J. Mater. Sci 17 (1982) 2365-2370.
- [84] A. Inoue and N. Nishiyama, *New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials*, MRS Bull. 32 (2007) 651–658.
- [85] K. Han, J. Qiang, Y. Wang and P. Häussler, *Zr-Al-Co-Cu bulk metallic glasses for biomedical devices applications*, J. Alloy. Comp. 729 (2017) 144-149.
- [86] N. T. N. Nu and T. V. Luong, *Potential applications of metallic glasses*, Int. J. Sci. Environ. Technol. 5 (2016) 2209-2216.
- [87] H. F. Li and Y. F. Zheng, *Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications*, Acta Biomater. 36 (2016) 1–20.
- [88] J. Schroers, T. M. Hodges, G. Kumar H. Raman, A. J. Barnes, and T. A. Waniuk, *Thermoplastic blow molding of metals*, Mater. Today. 14 (2011) 14-19.
- [89] J. Schroers, *Processing of Bulk Metallic Glass*, Adv. Mater. 22 (2010) 1566-97.
- [90] J. Schroers, G. Kumar, T. M. Hodges, S. Chan and T. R. Kyriakides, *Bulk metallic glasses for biomedical applications*, Biomed. Mater. Dev. 61 (2009) 21–29.
- [91] M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome and A. Inoue, *Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass*, Mater. Sc.

- Eng. A. 449-451 (2007) 149-154.
- [92] M. Hatherly and A. S. Malin, *Shear bands in deformed metals*, Scr. Mater. 18 (1984) 449–454.
- [93] P. C. F. Møller, S. Rodts, M. A. J. Michels and D. Bonn, *Shear banding and yield stress in soft glassy materials*, Phys. Rev. E 77 (2008) 041507.
- [94] A. Fall, F. Bertrand, G. Ovarlez and D. Bonn, *Yield Stress and Shear Banding in Granular Suspensions*, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 178301.
- [95] N. Golding, E. M. Schulson and C. E. Renshaw, *Shear faulting and localized heating in ice : The influence of confinement*, Acta Mater. 58 (2010) 5043–5056.
- [96] Q. Wei, D. Jia, K. T. Ramesh and E. Ma, *Evolution and microstructure of shear bands in nanostructured Fe*, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1240–1242.
- [97] Z. Wang, J. Li, W. Zhang, J. Qiao and B. Wang, *The Self-Organized Critical Behavior in Pd-based Bulk Metallic Glass*, Metals 5 (2015) 1188-1196.
- [98] B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kühn and J. Eckert, *Serrated flow and stick-slip deformation dynamics in the presence of shear-band interactions for a Zr-based metallic glass*, Acta Mater. 60 (2012) 4160–4171.
- [99] M. L. Falk and J. S. Langer, *Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids*, Phys. Rev. E 57 (1998) 7192–7205.
- [100] D. Deng, A. S. Argon and S. Yip, *Simulation of Plastic Deformation in a Two-Dimensional Atomic Glass by Molecular Dynamics IV*, Philos. Tr. Soc. A 329 (1989) 613–640.
- [101] S. Kobayashi, K. Maeda and S. Takeuchi, *Computer simulation of deformation of amorphous Cu<sub>57</sub>Zr<sub>43</sub>*, Acta Metall. 28 (1980) 1641–1652.
- [102] A. Tanguy, F. Leonforte and J. L. Barrat, *Plastic response of a 2D Lennard-Jones amorphous solid : Detailed analysis of the local rearrangements at very slow strain rate*, Eur. Phys. J. E 20 (2006) 355– 364.
- [103] W. H. Wang, *Correlation between relaxations and plastic deformation, and elastic model of flow in metallic glasses and glass-forming liquids*, J. Appl. Phys. 110 (2011) 053521.
- [104] H. B. Yu, X. Shen, Z. Wang, L. Gu, W. H. Wang and H.Y. Bai, *Tensile Plasticity in Metallic Glasses with Pronounced  $\beta$  Relaxations*, Phy. Rev. Lett. 108 (2012) 015504.
- [105] H. B. Yu and W. H. Wang and K. Samwer, *The  $\beta$  relaxation in metallic glasses : an overview*, Mater. Today 16 (2013) 183-191.
- [106] P.F. Guan, M.W. Chen and T. Egami, *Stress-Temperature Scaling for Steady-State Flow*

- in Metallic Glasses*, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 205701.
- [107] S. Ogata, F. Shimizu, J. Li, M. Wakeda and Y. Shibutani, *Atomistic simulation of shear localization in Cu–Zr bulk metallic glass*, Intermetallics 14 (2006) 1033–1037.
- [108] F. Shimizu, S. Ogata and J. Li, *Yield point of metallic glass*, Acta Mater. 54 (2006) 4293–4298.
- [109] D. Klaumuenzer, R. Maaß and J. F. Löffler, *Stick-slip dynamics and recent insights into shear banding in metallic glasses*, J. Mater. Res. 26 (2011) 1453–1463.
- [110] M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata and J. Park, *Relationship between local geometrical factors and mechanical properties for Cu–Zr amorphous alloys*, Intermetallics 15 (2007) 139–144.
- [111] F. Delogu, *Identification and Characterization of Potential Shear Transformation Zones in Metallic Glasses*, Phys. Rev. Lett 100 (2008) 255901.
- [112] D. Srolovitz, V. Vitek and T. Egami, *An atomistic study of deformation of amorphous metals*, Acta Metall. 31 (1983) 335–352.
- [113] W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li and S. Yip, *Dislocation Core Effects on Mobility*, Chapter 64, in : F.R.N. Nabarro, J.P. Hirth (Eds.), Dislocations in Solids, vol. 12, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [114] D. Rodney and C. Schuh, *Distribution of Thermally Activated Plastic Events in a Flowing Glass*, Phys. Rev. Lett 102 (2009) 235503.
- [115] D. J. Safarik and R. B. Schwarz, *Elastic constants of amorphous and single-crystal Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub>*, Acta Mater. 55 (2007) 5736–5746.
- [116] S. G. Mayr, *Activation Energy of Shear Transformation Zones : A Key for Understanding Rheology of Glasses and Liquids*, Phys. Rev. Lett 97 (2006) 195501.
- [117] M.H. Cohen and D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164–9.
- [118] D. Turnbull and M.H. Cohen, *Free-volume model of amorphous phase – glass transition*, J. Chem. Phys. 34 (1961) 120.
- [119] D. Turnbull and M.H. Cohen, *On free-volume model of liquid–glass transition*, J. Chem. Phys 52 (1970) 3038.
- [120] E. S. Park, *Understanding of the Shear Bands in Amorphous Metals*, Appl. Microsc. 45 (2015) 63-73.
- [121] W. L. Johnson, J. Lu and M. D. Demetriou, *Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids – a self-consistent dynamic free*

*volume model*, Intermetallics 10 (2002) 1039–46.

- [122] M. D. Demetriou and W. L. Johnson, *Modeling the transient flow of undercooled glass-forming liquids*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2857–65.
- [123] L. Anand and C. Su, *a theory for amorphous viscoplastic materials undergoing finite deformations, with application to metallic glasses*, J. Mech. Phys. Solids. 53 (2005) 1362–96.
- [124] F. Spaepen, *Homogeneous flow of metallic glasses : a free volume perspective*, Scripta. Mater. 54 (2006) 363–7.

# **Chapitre II : Aperçu général sur la méthode de dynamique moléculaire et les techniques d'analyse structurales**



## 1. Introduction

La simulation à l'échelle atomique des différents matériaux est devenue de plus en plus performante grâce au développement des ordinateurs et des algorithmes numériques en se basant sur la modélisation afin d'étudier le comportement d'un système. Modéliser un système revient à en construire un autre ayant la même structure que l'original, mais avec plus de simplicité à manipuler. Le modèle utilisé doit être représentatif du système réel et devrait permettre de refléter au mieux les paramètres sur lesquels porte l'étude. Son adéquation est toujours testée en comparant les résultats de calcul avec les mesures réelles sur le système et aussi en faisant davantage de prédictions sur les propriétés macroscopiques. En effet, nous réalisons des simulations informatiques dans l'espoir de comprendre les propriétés des matériaux du point de vue de leur structure et des interactions microscopiques mises en jeu. Cela sert de complément aux expériences conventionnelles, nous permettant d'apprendre quelque chose de nouveau, quelque chose qui ne peut être découvert autrement. En plus des méthodes de simulation quantiques, les deux familles principales des méthodes de simulation utilisées à l'échelle atomique restent la dynamique moléculaire (*MD*) et *Monte Carlo* (*MC*) [1-2]. De plus, il existe toute une gamme de techniques hybrides qui combinent les caractéristiques de ces deux dernières méthodes. Les travaux réalisés dans cette thèse sont effectués en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire qui permet de modéliser un système de  $N$  atomes en interaction. Le choix de cette méthode est motivé, d'une part, par sa simplicité et par le faible coût en calcul qu'elle engendre par rapport aux méthodes de simulation quantiques, et d'autre part, par l'avantage qu'elle procure par rapport à la méthode *MC* en permettant de déterminer les propriétés dynamiques dépendantes du temps, les réponses aux perturbations, les propriétés rhéologiques et spectrales. La connaissance des différents modèles de potentiels interatomiques facilite énormément la simulation des différentes liaisons atomiques. Les modèles empiriques sont des modèles simples pouvant simuler des systèmes ayant plus d'un million d'atomes. Les paramètres décrivant ces potentiels d'interaction sont ajustés sur des données expérimentales de la longueur de liaison, de l'énergie de liaison, des constantes élastiques ... [3]. Dans ce chapitre, nous présentons brièvement la méthode de la *MD*, le modèle semi-empirique utilisé pour la description des interactions atomiques et les techniques d'analyse structurale adoptées pour l'exploitation des résultats.

## 2. Méthode de la dynamique moléculaire

### a. Principe de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode qui permet de simuler, à partir des lois de la

mécanique classique, l'évolution spatiotemporelle d'un système moléculaire ou atomique en phase cristalline, en solution ou en phase gazeuse. Elle donne l'évolution d'un système au cours du temps et repose généralement sur l'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique (loi de Newton) [4]. Une résolution numérique des équations classiques du mouvement est utilisée, en adoptant différents algorithmes [1], pour calculer la position des atomes à partir de l'énergie du système le long de son parcours sur la surface de potentiel du système [5]. Ainsi, un matériau est considéré comme un ensemble d'atomes/molécules dont les interactions mutuelles peuvent être décrites par une fonction d'énergie potentielle (champ de force). La dynamique moléculaire (*DM*) classique est fondée sur la mécanique newtonienne : les propriétés d'un ensemble d'atomes ou particules sont déterminées en étudiant la trajectoire de chaque particule au cours du temps. Pour cela, on applique les lois de la mécanique classique aux atomes qui sont assimilés à une masse ponctuelle. On résout donc simultanément, pour tous les atomes  $i$  d'un système, les équations classiques du mouvement [4,6] :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{\gamma}_i \quad i = 1 \dots N, \quad (II. 1)$$

Où :

$N$  : Le nombre de grains dans la simulation ;

$m_i$  : La masse du grain  $i$  ;

$\vec{F}_i$  : La force exercée sur le grain.

Les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) peuvent être obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique, on parle alors de *DM ab initio* (en prenant les forces telles que décrites par la mécanique quantique) [7], mais le plus souvent (pour des raisons de taille du système à simuler) elles dérivent d'un potentiel prédéterminé soit empiriquement soit ajusté sur des propriétés calculées par des méthodes quantiques (*ab-initio*); on parle alors de *DM* classique [4]. L'intégration des équations de mouvement doit se faire numériquement en choisissant un pas de temps  $dt$  fini et en approximant les équations différentielles par des équations aux différences finies. A partir de ces calculs, l'ordinateur prédit les nouvelles positions, vitesses et forces de toutes les particules à l'instant  $t + dt$ , avec  $dt$  est un petit intervalle du temps. De plus, en connaissant l'énergie du système à un temps  $t$ , il est alors possible d'associer un vecteur vitesse à chacune de ses particules. De façon itérative, la connaissance de la position au temps  $t$  de chacune des particules permet ainsi la détermination de leurs nouvelles positions à un temps  $t+dt$ . Ceci décrit donc la trajectoire des particules en *DM*. La valeur de  $dt$  dépend directement du niveau de détail utilisé pour les simulations. Ainsi, si avec un champ de forces classique un pas de  $dt=1$  fs est généralement utilisé. On peut ainsi

remonter au comportement d'un matériau : par exemple, mouvement et réarrangement des atomes/défauts... Les échelles de taille et de temps accessible par la *DM* sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et de quelques picosecondes. Les informations obtenues peuvent être, soit utilisables telles quelles (vitesse de propagation de dislocations, nombre et arrangement des défauts créés par irradiation...) ou comme données de départ pour des calculs à une échelle plus large (éléments finis par exemple). Les données d'entrée d'un calcul de *DM* sont donc : un ensemble d'atomes, des potentiels interatomiques et, éventuellement, une série de <<contraintes>> imposées par le milieu extérieur (température, pression...) [8].

### **b. Algorithmes d'intégration**

Le choix d'un algorithme d'intégration des équations de mouvement est guidé par sa rapidité d'exécution et sa précision, c'est-à-dire la possibilité d'avoir des pas d'intégration  $dt$  les plus grands possibles tout en conservant l'énergie du système : on se contente souvent de  $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ . Notons que le but d'un tel algorithme n'est pas de prédire de façon exacte la trajectoire d'un atome particulier (la nature chaotique du mouvement à  $N$ -corps rend impossible cette prédiction), mais bien de prédire un comportement d'ensemble, avec comme critère principal de convergence, la conservation de l'énergie. Les fameux algorithmes utilisés sont [1,5,9] :

- **Algorithme de Verlet-forme position** : il ne nécessite pas la connaissance des vitesses, seules les positions sont indispensables. En plus, le calcul des forces étant la procédure consommant le plus de temps dans la simulation *DM*, l'algorithme de Verlet est la méthode la plus adéquate du moment que l'on a besoin uniquement de calculer une force par cycle d'intégration par particule ;
- **Algorithme de Verlet-forme vitesse** : il produit la meilleure estimation des vitesses par contre, il nécessite plus de temps de calcul ;
- **Algorithme de Leap-Frog** : il introduit une amélioration dans l'évaluation des vitesses d'une part, et réduit les erreurs numériques de l'algorithme de Verlet d'autre part. En plus, les vitesses sont directement estimées, ce qui permet de contrôler la température de la simulation. Cependant, malgré l'amélioration apportée au calcul des vitesses, elles restent approximatives. Sa limite réside dans son coût en temps de simulation plus élevé que celui de Verlet.

## **3. Potentiel interatomique**

### **a. Energie d'interaction**

L'utilisation des algorithmes cités ci-dessus pour la résolution des équations de

mouvement nécessite de connaître la force exercée sur chaque particule du système. Les forces qui s'appliquent sur les particules et qui engendrent leurs mouvements dérivent de potentiels interatomiques. On peut considérer que, outre les aspects purement numériques, c'est à ce niveau que se situe l'essentiel de la problématique de la dynamique moléculaire. En effet la modélisation des potentiels d'interactions inter et intra moléculaire n'est pas une chose aisée, en supposant qu'une formulation adaptée existe. Les forces entre les atomes du système sont calculées à partir de la fonction d'énergie potentielle  $U(r^N)$  suite à l'équation suivante [10] :

$$f = \frac{\partial U(r^N)}{\partial r} \quad (II. 2)$$

Ces potentiels peuvent s'écrire comme une somme de plusieurs contributions qui correspondent aux interactions à deux, trois, ...,  $N$  corps. Pour une particule  $i$  le potentiel d'interaction avec son environnement s'écrit alors comme [11] :

$$U(r^N) = \sum_i \mathbf{u}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{u}_2(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} \mathbf{u}_3(\mathbf{r}_{ijk}) + \dots \quad (II. 3)$$

Où  $u_1$  représente l'énergie potentielle due à un champ extérieur au système de particules, comme la gravité, champ électrostatique ou magnétique. Le terme  $u_2$  correspond aux interactions d'une paire de particules. Enfin  $u_3$  représente les interactions d'un triplet de particules et ainsi de suite. Pour éviter des calculs très coûteux, on se place souvent dans l'approximation à deux corps qui implique de ne pas prendre en compte les  $u_n$  pour  $n>2$ . Cette simplification permet néanmoins de décrire remarquablement bien les propriétés d'un liquide moléculaire simple, chose qui n'est plus vraie pour ce qui concerne les métaux et les semi-conducteurs. Dans cette approximation à deux corps, il existe une très grande variété de forme de potentiels intermoléculaires qui sont plus ou moins efficaces suivant la propriété étudiée. Le problème le plus délicat est le choix d'un potentiel adéquat qui doit tenir compte de tous les types d'interactions entre les particules constituant le système

### **b. Approche semi-empirique de l'atome entouré**

Dans les simulations de *MD* utilisées dans cette thèse, l'approximation semi-empirique des méthodes des atomes incorporés (*EAM* : *Embedded Atom Method*) est utilisée pour décrire les interactions entre les atomes du système étudié. Le potentiel *EAM* permet de bien décrire le comportement des métaux que ce soit pour les propriétés de volume ou de surface, il a été utilisé avec succès pour étudier la diffusion des surfaces, la croissance des films minces [12-15]. En outre, il est largement utilisé pour étudier les propriétés physiques des verres métalliques [16-20]. Le potentiel de type *EAM* est un potentiel à  $N$  corps basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour lequel on calcule l'énergie nécessaire à l'immersion d'un atome dans la densité

électronique induite par les autres atomes du système. Ce modèle a été développé par Daw, Baskes et Foiles [21-23] pour décrire des métaux avec une bonne précision. Cette méthode considère essentiellement que chaque atome du cristal peut être vu comme une impureté introduite dans l'hôte formé par le reste des atomes. Dans ce cas la densité électronique du solide est approchée par la superposition des densités électroniques sur chaque atome. Dans la théorie *EAM*, l'énergie totale s'écrit comme suit [24-25] :

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (II. 4)$$

$F_i(\rho_{h,i})$  est la fonction d'incorporation de l'atome  $i$ , qui est fonction de la densité électronique totale  $\rho_{h,i}$ , ce dernier terme est également fonction de l'environnement atomique.  $\phi_{ij}(r_{ij})$  est l'interaction de pair entre les atomes  $i$  et  $j$  avec  $r_{ij}$  est la distance interatomique. Dans toutes nos simulations de thèse, nous avons adopté le potentiel *EAM* développé par Ravelo et al. [26] qui modélise les interactions atomiques du système de Ta. La description détaillée de ce potentiel et les paramètres utilisés ainsi que certaines propriétés obtenues sont donnés en annexe.

#### 4. Conditions périodiques

En général, la mise en œuvre d'une simulation de dynamique moléculaire est faite en plaçant  $N$  particules dans une boîte parallélépipédique avec  $V = L_x L_y L_z$ . La taille de la boîte de simulation caractérisée par  $L$  ne dépasse habituellement pas la dizaine de nanomètres ce qui rend inévitable les effets de taille finie et les effets de surface. L'application de conditions aux limites périodiques est donc une solution pour éviter les effets de bord. En effet, les atomes sont placés dans une boîte centrale cubique, qui est répliquée dans toutes les directions de l'espace ( $x$ ,  $y$  et  $z$ ). Il existe dans la simulation une boîte centrale (aussi appelée boîte principale) de simulation, toutes les autres sont ses répliques. Les mouvements des atomes dans la boîte centrale sont copiés dans toutes les boîtes images. Par conséquent, si une particule quitte la boîte centrale au cours de la simulation, elle est remplacée par une particule image d'une boîte adjacente du côté opposé. Le nombre d'atomes dans la boîte centrale reste donc constant et la boîte de simulation contient toujours  $N$  particules.

#### 5. Ensembles statistiques

Afin de décrire l'évolution temporelle des processus réels qui se déroulent dans les conditions de l'environnement ou les conditions expérimentales, la *MD* utilise des concepts issus de la physique statistique. Du point de vue macroscopique, l'état thermodynamique d'un système est défini par un ensemble de variable telles que la température, la pression ou le

nombre de particules, tandis que d'autres propriétés thermodynamiques sont déterminées à l'aide des équations d'état et des relations fondamentales de la thermodynamique. Le concept d'ensemble statistique vient de relier entre ces variables et extraire d'autres telles que les positions ou les vitesses sans avoir à recourir à une moyenne dans le temps du comportement d'une particule. Il existe plusieurs systèmes thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, définissant chacun un ensemble représentatif ( $NPT$ ,  $NVT$ ,  $NVE$ , ...etc.) :

- **Ensemble canonique - système  $NVT$**  : Le nombre d'atomes ( $N$ ), le volume ( $V$ ) et la température ( $T$ ) du système sont conservés et l'énergie est échangée sous forme de chaleur avec un thermostat ;
- **Ensemble micro-canonique - système  $NVE$**  : Le nombre d'atomes ( $N$ ), le volume ( $V$ ) et l'énergie ( $E$ ) du système sont conservés. Dans l'ensemble  $NVE$ , le processus est considéré comme adiabatique c'est-à-dire il n'y a pas d'échange de matière, de travail ou de chaleur avec l'environnement extérieur au système ;
- **Ensemble isotherme-isobare - système  $NPT$**  : Le nombre d'atomes ( $N$ ), la pression ( $P$ ) et la température ( $T$ ) sont conservés. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire. L'ensemble est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat. Cet ensemble permet d'étudier des changements structuraux dus à des transitions de phase ou à la pression.

En effet, la plupart des expériences sont réalisées à température et/ou à pression constante, pour cela, nous avons principalement travaillé dans l'ensemble  $NVT$  et  $NPT$  au cours de nos simulations par dynamique moléculaire.

## 6. Code de simulation *LAMMPS*

Les simulations effectuées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées à l'aide du simulateur de dynamique moléculaire *LAMMPS* [27] (*Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator*). *LAMMPS* est un logiciel open-source écrit en C++ et développé au laboratoire *National Sandia* du département de l'énergie des *États-Unis*, il est distribué gratuitement et maintenant largement utilisé pour les systèmes atomiques, polymères, biologiques, métalliques avec un nombre de particules allant de quelques milliers à plusieurs milliards. Il fonctionne avec un fichier d'entrée qui se compose d'une succession de commandes prédéfinies pour effectuer la simulation. Ce fichier contient les étapes suivantes :

- **Initialisation** : dans cette étape, on définit les paramètres initiaux de la simulation comme le type d'atomes, les masses, la taille de la boîte ...etc ;

- **Définition de la boîte de simulation** : dans cette étape on donne les informations nécessaires sur la création de la boîte de simulation, soit en utilisant des commandes soit en utilisant un fichier externe qui contient les positions et éventuellement les charges des atomes ;
- **Procédure de réalisation de la simulation** : après les deux étapes précédentes, dans cette partie on définit les paramètres du potentiel d'interaction, paramètres de la simulation comme l'algorithme pour traiter les équations du mouvement, le pas du temps, les propriétés à calculer durant la simulation, ... etc ;
- **Réalisation** : enfin, la simulation de *DM* est réalisée par la commande "run".

Après la réalisation de la simulation, les sorties sont obtenues sur l'écran et/ou dans des fichiers de sortie après un certain nombre de pas de temps. On obtient finalement plusieurs données de sortie pour *LAMMPS* : les données thermodynamiques comme la pression, l'énergie totale, la densité, le volume et d'autres quantités que l'on aura définies auparavant dans le script d'entrée. On obtient également des fichiers de sortie pour analyser les propriétés structurales du système ; ces fichiers contiennent la configuration atomique du système (types d'atomes, charges, positions, vitesses, ... etc). On peut également générer un fichier de redémarrage nécessaire pour faire repartir la simulation à partir d'un état particulier, on utilise ce fichier comme un fichier d'entrée qui contient toutes les informations utiles pour poursuivre une simulation.

## 7. Techniques et méthodes d'analyse

### a. Fonction de distribution radiale

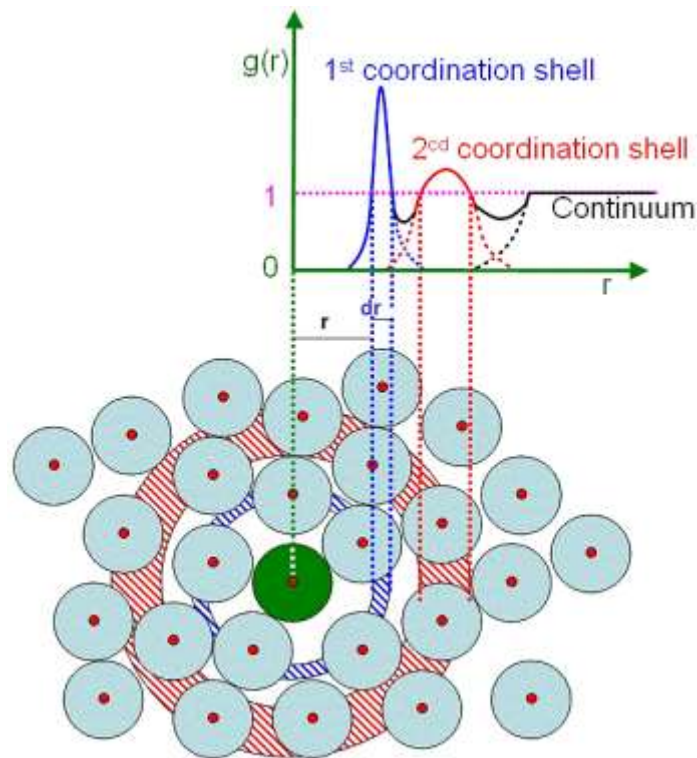
La fonction de distribution radiale (*RDF*) est l'une des méthodes fondamentales pour décrire l'évolution structurale des systèmes amorphes (exemple : les verres métalliques) [28,29], elle fournit une représentation moyenne de la structure en indiquant la distance probable en utilisant un rayon de coupure approprié pour trouver le 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, ... les n<sup>èmes</sup> voisins et leurs numéros de coordination. Cette fonction peut être définie comme la probabilité de trouver un atome situé à une distance  $r$  d'un autre atome pris comme référence. Elle est donnée par l'expression suivante [30-32] :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (II. 5)$$

Où  $V$  est le volume du système,  $N$  désigne le nombre d'atomes et  $n(r)$  représente le nombre d'atomes à une distance entre  $r$  et  $r+\Delta r$  par rapport à l'atome central. La **figure II.1** présente une illustration schématique du calcul de la fonction  $g(r)$  en fonction du rayon  $r$ . Pour un



matériau cristallin, cette fonction présente des pics aigus à des positions bien déterminées indiquant les distances des coquilles avoisinantes (courbe  $g(r)$ ). Dans le cas d'un liquide, elle est caractérisée par un premier pic diffus à courtes distances et des faibles oscillations à moyennes et longues distances pour converger progressivement vers l'unité aux très grandes distances.



**Fig. II.1** : Illustration schématique de la dépendance de  $g(r)$  vis-à-vis de  $r$ .

Plus précisément, on peut trouver que la fonction de distribution radiale est nulle à très courte distance. Le premier pic correspond à la localisation des plus proches voisins et caractérise la première sphère de coordination et le deuxième pic a une intensité qui diminue et une largeur qui augmente correspondant à la seconde couche de particules voisines. Aux grandes distances, il n'y a plus de corrélation entre les atomes et la fonction  $g(r)$  tend vers 1. Par conséquent, plus la couche (ou le pic) est localisée à longue distance, moins il existe de corrélations de position entre les particules qui appartiennent à ces couches.

### **b. Nombre de coordination**

On définit ensuite le nombre de coordination (*Coordination Number* :  $CN$ ) qui représente le nombre de particules qui se trouvent dans la coquille des plus proches voisins d'une particule centrale, c'est-à-dire les particules qui sont localisées au maximum à la distance du premier minimum  $r_c$  de la fonction  $g(r)$  d'une particule de référence. La détermination du  $CN$  est basée sur la fonction de distribution radiale. En effet, la  $CN$  pour l'atome  $i$  est calculée en intégrant la



fonction de distribution radiale (*RDF*) [33] :

$$n_c = \frac{N}{V} \int_0^{R_c} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (II. 6)$$

### c. Analyse de proches voisins communs (CNA)

C'est une corrélation multi-corps entre les atomes voisins. Chaque paire d'atomes des plus proches voisins est caractérisée par une indexation à trois chiffres, *jkl*. *j* est le nombre de voisins les plus proches communs aux deux atomes de la paire ; *k* est le nombre des liaisons entre ces *j* atomes eux-mêmes et *l* est le nombre de liaisons dans la chaîne continue la plus longue formée par les *k* liaisons [28]. Exemple : l'indice CNA représenté par 555 correspond à une bipyramide pentagonale, qui est un bloque construit d'un icosaèdre. Cette méthode permet de caractériser chaque atome selon sa structure locale, ainsi on peut distinguer entre les atomes ayant localement une structure cubique à faces centrées (*fcc*), cubique centrée (*bcc*), hexagonale compacte (*hcp*), diamant et icosaédrique (*ico*). Elle s'est montrée très efficace dans la détermination des changements structuraux ayant lieu entre le cristal et le liquide d'une part et entre le liquide et le verre d'autre part.

### d. Tessellation de Voronoi (VTA)

C'est un schéma pour diviser l'espace 3D en cellules centrées pour chaque atome. Un plan est dessiné pour couper en deux chaque ligne reliant l'atome central et l'un de ses atomes voisins, et la cellule entourée par tous les plans intérieurs est appelé cellule de Voronoi, ou cellule de Dirichlet, ou cellule primitive de Wigner-Seitz. La Figure II.2 présente une Tessellation de Voronoi (du nom du scientifique Russe-Ukrainien G.F. Voronoi 1868–1908) [28].

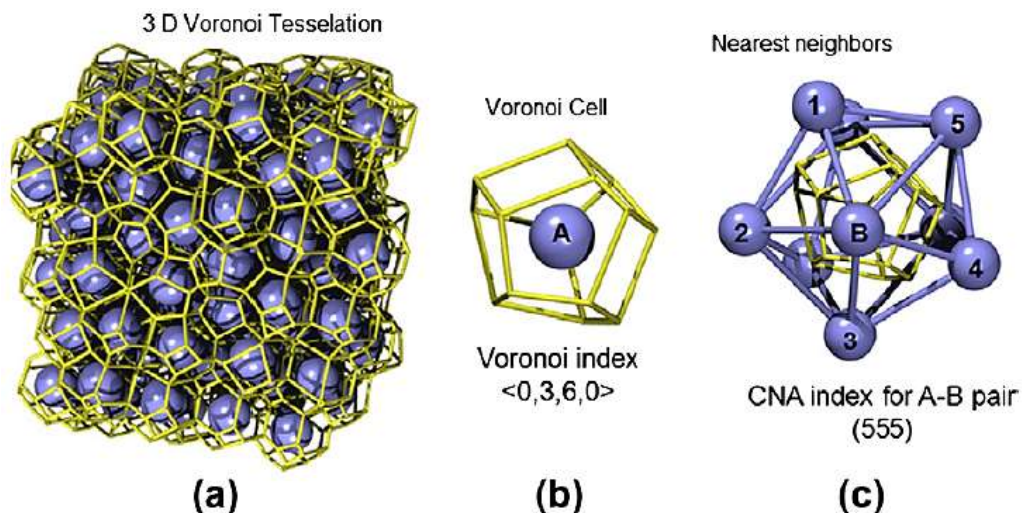


Fig. II.2 : Tessellation de Voronoi (a), Cellule de Voronoi (b) ; les voisins les plus proches de A (c) [28,34].

La configuration  $3D$  d'une structure amorphe peut être représentée par un carrelage de l'espace des cellules de Voronoi, tandis que le motif de chaque cellule (du centre atomique) est déterminé par la disposition spatiale du plus proche voisin. L'exemple de cellule de Voronoï en (b) a trois faces quadrangulaires et six faces pentagonales, et a donc un indice de Voronoï de  $\langle 0,3,6,0 \rangle$ . La paire A-B forme une liaison 5 fois, et l'exemple en (c) a cinq voisins communs (1 à 5) formant une boucle, avec un indice  $CNA$  de 555 [28,34].

## 8. Conclusion

La méthode de dynamique moléculaire ( $MD$ ) adoptée dans la réalisation de tous nos travaux de la présente thèse est parmi les méthodes numériques efficaces pour étudier les comportements des matériaux et qui permet de converger vers l'expérience. Cette méthode est basée sur le principe fondamental de la dynamique en intégrant numériquement les équations de mouvement par différents algorithmes. Dans ce chapitre on a présenté brièvement la méthode de la  $MD$  ainsi qu'une généralité sur les algorithmes utilisés, la théorie  $EAM$  adoptée afin de décrire les interactions atomiques, les conditions périodiques et les ensembles statistiques. De plus, pour mener à bien cette étude, nous avons exposé les différentes techniques d'analyses exploitées pour interpréter les résultats des simulations. La combinaison de l'approche par  $DM$  avec ces techniques d'analyse peut conduire à modéliser les propriétés du verre métallique de Ta qui seront présentées dans les chapitres suivants.

## 9. Références bibliographiques

- [1] A. R. Leach, *Molecular modeling : principles and applications*, 2nd ed. Prentice Hall, 2001.
- [2] R. Greevy, *Reverse Monte Carlo modelling*, J. Phys. Condens. Matter. 13 (2001) 877-913.
- [3] Y. H. Li, D. J. Siegel, J. B. Adams and X. Y. Liu, *Embedded-atom-method tantalum potential developed by the force-matching method*, Phys. Rev. B 67 (2003) 125101-12518.
- [4] P. Brault, *Dynamique moléculaire classique*, Université d'Orléans BP6744 (2008).
- [5] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters*, J. Chem. Phys. 76 (1982) 637.
- [6] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford : Oxford University Press ; 1989.
- [7] J. Hafner, *Ab-initio simulations of materials using VASP : Density functional theory and beyond*, J. Comput. Chem. 29 (2008) 2044-2078.
- [8] S. Nose, *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*, J. Chem. Phys. 81 (1984) 511-9.
- [9] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, 2nd ed. Academic Press ; 2002.
- [10] M. S. Daw, S. M. Foiles and M. I. Baskes, *The embedded-atom method – a review of theory and applications*, Mater. Sci. Rep. 9 (1993) 251-310.
- [11] C. Chipot, *Les méthodes numériques de la dynamique moléculaire*, Institut Nancéien de Chimie Moléculaire, Université Henri Poincaré, France (2002).
- [12] I. Matrane, E. Elkoraychy, K. Sbiaai, M. Mazroui and Y. Boughaleb, *Numerical study of self- and heterodiffusion on clean unreconstructed and missing-row reconstructed Pt (110) surfaces*, Phys. Status Solidi B 253 (2016) 875-882.
- [13] A. Kotri, M. Mazroui and Y. Boughaleb, *Static investigation of adsorption and hetero-diffusion of copper, silver, and gold adatoms on the (111) surface*, Surf. Interface Anal. 49 (2017) 705-711.
- [14] E. El koraychy, *Etude par dynamique moléculaire de la diffusion sur des surfaces métalliques : cas des systèmes hétérogènes*, Université Hassan II de Casablanca, Faculté des sciences Ben M'Sik, Maroc (2017).
- [15] A. Hassani, A. Makan, K. Sbiaai, A. Tabyaoui and A. Hasnaoui, *Molecular dynamics study of growth and interface structure during aluminum deposition on Ni (100) substrate*, Appl. Surf. Sci. 349 (2015) 785-791.

- [16] M. Tahiri, S. Trady, A. Hasnaoui, M. Mazroui, K. Saadouni and K. Sbiaai, *Structural properties of Al and TiAl<sub>3</sub> metallic glasses : an embedded atom method study*, Mod. Phys. Lett. B (2016) 1650170.
- [17] C. C. Wang and C. H. Wong, *Structural properties of Zr<sub>x</sub>Cu<sub>90-x</sub>Al<sub>10</sub> metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations*, J. Alloys Compd. 510 (2012) 107-113.
- [18] Y. Zhang, N. Mattern and J. Eckert, *Molecular dynamic simulation study of the structural anisotropy in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> and Cu<sub>64.5</sub>Zr<sub>35.5</sub> metallic glasses induced by static uniaxial loading within the elastic regime*, J. Alloys Compd. 509S (2011) S74-S77.
- [19] L. Xie, P. Brault, A. L. Thomann and L. Bedra, *Molecular dynamic simulation of binary Zr<sub>x</sub>Cu<sub>100-x</sub> metallic glass thinfilm growth*, Appl. Surf. Sci. 274 (2013) 164-170.
- [20] J. Hwang, Z. H. Melgarejo, Y. E. Kalay, I. Kalay, M. J. Kramer, D. S. Stone and P. M. Voyles, *Nanoscale structure and structural relaxation in Zr<sub>50</sub>Cu<sub>45</sub>Al<sub>5</sub> bulk metallic glass*, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 195505.
- [21] S. Foiles, *Application of the embedded-atom method to liquid transition metals*, Phys. Rev. B 32 (1985) 3409.
- [22] S. Foiles, M. Baskes and M. Daw, *Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys*, Phys. Rev. B 33 (1986) 7983.
- [23] S. M. Foiles and M. I. Baskes, *Contributions of the embedded-atom method to materials science and engineering*, MRS Bull. 37 (2012) 485-491.
- [24] R. A. Johnson and D.J. Oh, *Analytic embedded atom method model for bcc metals*, J. Mater. Res. 4 (1989) 1195-1201.
- [25] A. M. Guellil and J. B. Adams, *The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys*, J. Mater. Res. 7 (1992) 639-652.
- [26] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An and B. L. Holian, *Shock-induced plasticity in tantalum single crystals : Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations*, Phys. Rev. B 88 (2013) 134101-134118.
- [27] S. Plimpton, *LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)*, Software Available at: <https://lammps.sandia.gov/>.
- [28] Y. Cheng and E. Ma, *Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 379–473.
- [29] S. P. Ju, H. H. Huang and J. C. C. Huang, *Predicted atomic arrangement of Mg<sub>67</sub>Zn<sub>28</sub>Ca<sub>5</sub> and Ca<sub>50</sub>Zn<sub>30</sub>Mg<sub>20</sub> bulk metallic glasses by atomic simulation*, J. Non-Cryst. Solids 388 (2014) 23-31.
- [30] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 443 (2016)

136–142.

- [31] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Microstructural evolutions and fractal characteristics in medium range level in  $Al_xNi_{100-x}$  alloys during rapid solidification process*, J. Alloy. Comp. 744 (2018) 750-758.
- [32] S. Trady, A. Hasnaoui and M. Mazroui, *Atomic packing and medium-range order in  $Ni_3Al$  metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 468 (2017) 27-33.
- [33] R. L. McGreevy, A. Baranyai and I. Ruff, *A Less Arbitrary Determination of Coordination Numbers in Disordered Systems*, Phys. Chem. Liq. 16 (1986) 47-54.
- [34] E. Axinte, *Metallic glasses from ‘alchemy’ to pure science : Present and future of design, processing and applications of glassy metals*, Mater. Des. 35 (2012) 518-556.

# **Chapitre III : Détermination de la structure du verre métallique monoatomique de Ta**

## 1. Introduction

Récemment les verres métalliques ont fait l'objet des études scientifiques approfondies par différentes méthodes expérimentales et numériques. Comme annoncé dans le premier chapitre, les propriétés importantes qui caractérisent les verres métalliques offrent un intérêt spécial pour ce genre de matériaux. Les verres métalliques, qui ne présentent pas de structure ordonnée à longue portée, sont généralement appelés alliages amorphes. Après la première découverte d'alliages amorphes [1], les scientifiques ont donné beaucoup d'attention aux nouveaux alliages en raison de leur structure atomique complexe caractérisée par l'absence d'ordre atomique à longue portée puis l'absence de microstructures (pas de joints de grains ou de grains) [2] et leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques importantes, telles qu'une résistivité électrique élevée, supraconductivité intéressante, bonne propriété magnétique, haute résistance à la corrosion et grande déformation élastique. Ces propriétés inhabituelles font des alliages amorphes potentiellement utiles pour diverses applications [3-10]. Les verres métalliques sont formés par trempe des métaux ou alliages fondus par plusieurs techniques de refroidissement [11-12], la vitesse de refroidissement doit être suffisamment rapide pour geler les liquides avant que les cristaux aient le temps de germer et de croître. De plus, dans ce processus, les liquides subiront la transition vitreuse à une température appelée température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La transition vitreuse est un phénomène vital, lorsqu'un solide vitreux est chauffé, le verre peut être transféré à un état liquide surfondu à  $T_g$ . Cependant, dans les verres métalliques, l'ordre à longue portée est absent et aucune périodicité n'est détectée [13-14]. Pour comprendre la structure des verres métalliques, les scientifiques ont utilisé une vaste base de données pour étudier leur nature, ils ont proposé des modèles au niveau atomique pour caractériser leur structure. Avec ces études, les scientifiques ont constaté que les verres métalliques peuvent être caractérisés non seulement par un désordre aléatoire, mais aussi par un ordre à courte portée (*SRO*) et aussi par un ordre à moyen terme (*MRO*) [15-18]. Le *SRO* fait référence à l'environnement le plus proche voisin qui contient l'ordre géométrique et chimique à courte portée et joue un rôle primordial dans l'aptitude de formation du verre (*GFA*) [19-24], ce comportement a été décrit par plusieurs modèles [25-26]. Le *MRO* désigne le deuxième ou le troisième arrangement de voisinage le plus proche dont la structure a une grande influence sur la formation et sur les propriétés des verres métalliques [16,27-28]. L'élaboration expérimentale des verres métalliques est un challenge majeur qui nécessite des techniques de refroidissement très sophistiquées pour atteindre des taux de trempe suffisamment trop élevés afin de geler le système atomique et d'inhiber la nucléation et la recristallisation du système fondu. De plus une bonne *GFA* est assuré pour des système multi composants, cependant, la

vitrification de liquides métalliques à un seul élément est notoirement difficile. Le Tantale (Ta) est un métal qui a été vitrifié expérimentalement avec succès [29]. Vu que les études expérimentales restent insuffisantes pour comprendre la relation structure-propriétés du système, les méthodes numériques permettent de donner davantage de détails afin de comprendre le comportement structural et mécanique du VM et de bien expliquer les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, en utilisant des simulations MD, des détails supplémentaires seront donnés dans l'étude de la structure atomique locale de verre métallique monoatomique du Ta en effectuant des analyses complémentaires telles que l'ordre cristallin caché, la dimension fractale et la symétrie de rotation en se référant sur les études expérimentales et numériques déjà rapportées [29-31]. Pour répondre à cette problématique, les différentes méthodes d'analyse décrites dans le chapitre 2 ont été prises en compte pour suivre l'évolution structurale à l'échelle atomique sous solidification : la fonction de distribution radiale (RDF), le numéro de coordination (CN), l'analyse du voisin commun (CNA) et l'analyse de la tessellation de Voronoi [13,32]. Ces techniques d'analyse ont été adoptées pour étudier la variation des amas icosaédriques les plus dominants lors de la solidification rapide dans le SRO, et la connexion entre ces amas formant le MRO. D'un autre côté, ces techniques ont été utilisées pour étudier l'ordre structural cristallin caché dans l'état vitreux et la dimension fractale qui fournit une description de la différence entre les phases liquide et vitreuse en termes de structure au niveau atomique.

## 2. Détails de la simulation

L'étude structurale du verre métallique monoatomique de Ta a été étudiée par des simulations de dynamique moléculaire (MD) en utilisant le package LAMMPS (*Large Scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator*) [33]. La structure initiale a été préparée en distribuant 5488 atomes dans une boîte de simulation avec des dimensions de  $(46.25 \times 46.25 \times 46.25) \text{ \AA}^3$  selon un réseau cristallin cubique centré. Les conditions aux limites périodiques dans les trois directions sont prises en compte. Pour suivre la trajectoire des particules, l'algorithme de Verlet est adopté pour résoudre numériquement les équations de mouvement de Newton en utilisant un pas de temps de 1 femto seconde (fs). Premièrement, le système a été chauffé au-dessus de sa température de fusion sans atteindre son point d'ébullition. Ainsi, le processus de chauffage a été effectué de 300 K à 4000 K (théoriquement le point de fusion de Ta est de 3290 K tandis que son point d'ébullition est de 5731 K) sous l'ensemble statistique NPT (nombre constant de particules, pression et température sont constantes). Deuxièmement, pour s'assurer que le système a atteint l'état d'équilibre liquide et pour éviter tout effet de mémoire où les atomes peuvent préserver (se souvenir de) leur environnement



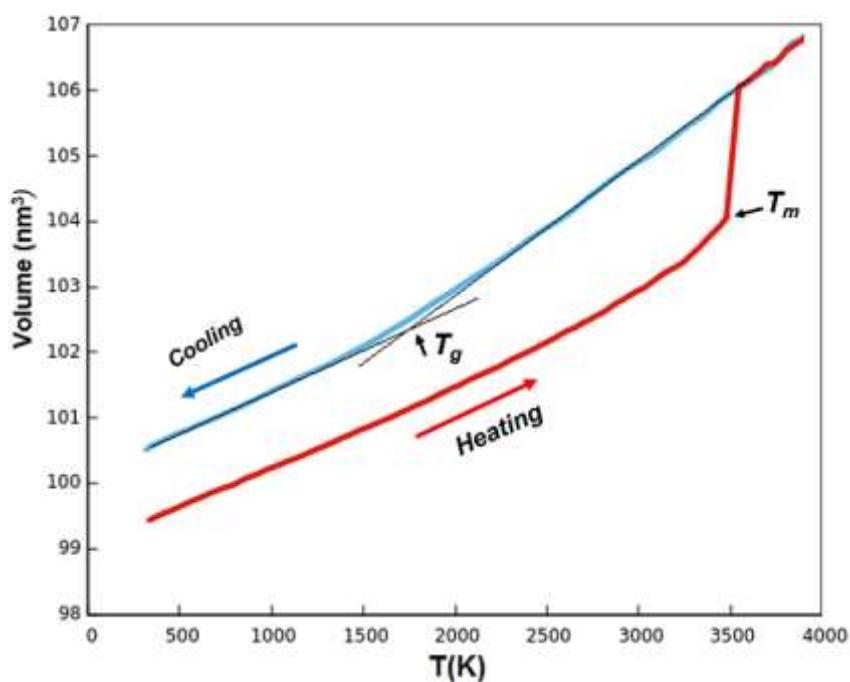
cristallin, le liquide est détendu pendant 100 ps supplémentaires sous l'ensemble statistique *NVT* (nombre constant de particules, volume et température sont constants). Le liquide obtenu est ensuite refroidi de 4000 K à température ambiante (300 K) sous l'ensemble *NPT*, à une vitesse de refroidissement de  $10^{13}$  K/s. Cette vitesse de refroidissement est motivée par le fait que dans l'étude sur le système Ni [15], la structure n'a pas montré de changement significatif à la baisse de la vitesse de refroidissement. D'un autre côté, nous avons utilisé des taux de refroidissement de  $10^{12}$  K/s,  $5 \cdot 10^{12}$  K/s,  $10^{13}$  K/s et  $5 \cdot 10^{13}$  K/s et nous n'avons observé aucun changement significatif dans les résultats, nous incitant à choisir un taux de refroidissement optimal de  $10^{13}$  K/s. Nous notons que pour une vitesse de refroidissement de  $10^{11}$  K/s, le système a subi une solidification en une structure cristalline comme cela est généralement attendu car la diffusion des atomes aura le temps de se produire conduisant à une transformation de phase. En outre, une valeur de vitesse de refroidissement élevée est généralement requise pour vitrifier les systèmes monoatomiques. Dans les simulations de dynamique moléculaire (*MD*) actuelles, l'approximation semi-empirique des méthodes des atomes incorporés (*EAM*) détaillée dans le chapitre précédent est utilisée pour décrire les interactions entre les atomes de Ta [34-35]. Dans nos simulations, nous adoptons le potentiel de la méthode des atomes incorporés (*EAM*) développé par Ravelo et al. [36] qui a été développé pour modéliser le système de Ta (voir annexe pour plus de détails) et a conduit à des résultats similaires à ceux obtenus à l'aide de la méthode « *force-matching method* » [37].

### 3. Vitrification du système

#### a. Variation du volume

Dans cette section, nous présenterons les résultats de simulation de la vitrification de Ta avec l'analyse structurale du verre métallique obtenu. La **figure III.1** illustre l'évolution du volume du système en fonction de la température pendant les processus de chauffage (courbe en rouge) et de refroidissement (courbe en bleu). Pendant le processus de chauffage, le volume du système augmente avec l'augmentation de la température ; cette augmentation est presque linéaire jusqu'à une certaine température à partir de laquelle on observe un changement discontinu de la courbe. Cette dernière température correspond au point de fusion du métal Ta ( $T_m = 3491$  K), qui est en bon accord avec les valeurs trouvées expérimentalement (3290 K) et en utilisant des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (3690 K), respectivement [29-30]. Cette légère différence peut être due au nombre d'atomes adopté dans la présente simulation, au potentiel interatomique utilisé, à la configuration de simulation et / ou à la vitesse du chauffage utilisée dans chaque méthode de simulation. Pour obtenir une température de fusion plus précise, on utilise généralement une configuration de simulation à deux boîtes où le

liquide fusionné et le cristal sont assemblés et la température qui correspond la présence simultanée des deux états détermine la température de fusion. Dans cette étude, nous n'avons pas pris en compte ce point car notre objectif était de créer un état liquide où les atomes perdent complètement leur ordre cristallin pour préparer le système à la trempe pour obtenir un état solide amorphe. D'un autre côté, l'étude quantitative de la température de fusion en soit n'est pas notre priorité du moment où sa valeur précise dépend du potentiel interatomique utilisé et donc une valeur correspondant exactement à celle de l'expérience va être du pur hasard sauf si ce potentiel est ajusté de telle sorte à reproduire la valeur de la température de fusion. De plus, lors du refroidissement, on constate que le volume diminue avec la baisse de la température jusqu'à 300 K. Après solidification, un excès de volume est constaté entre le début du chauffage et la fin de la trempe. Cela peut être interprété par le soi-disant volume libre, qui joue un rôle critique dans la formation ainsi que dans la relation structure-propriété dans les verres métalliques [38,39]. Par conséquent, la différence détectée entre le volume de la boîte de simulation initiale et celui de la boîte de simulation finale après solidification est d'environ  $1.56 \text{ nm}^3$ , soit une valeur de 1.6 % du volume a été ajouté qui correspond au volume libre.



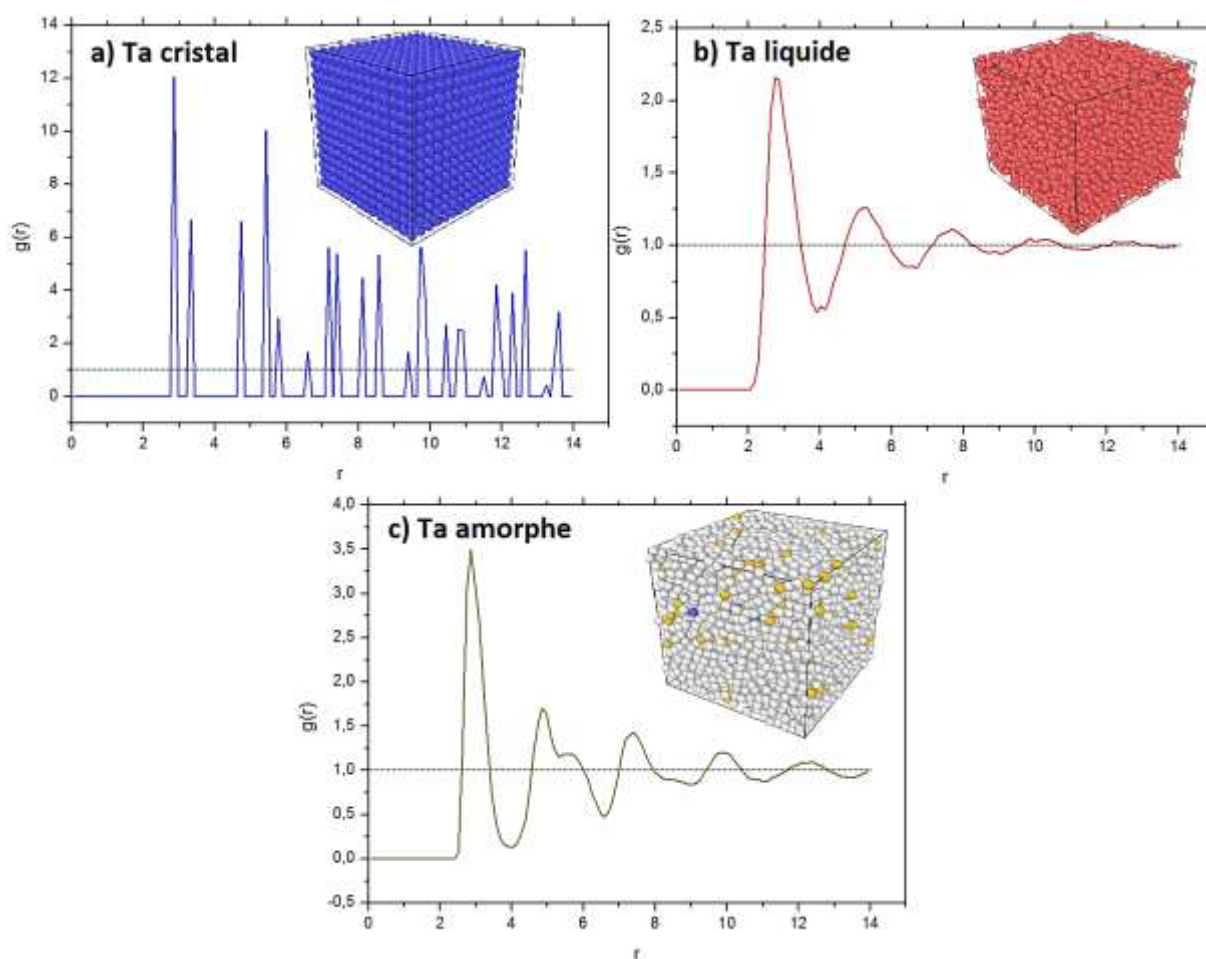
**Fig. III.1 :** Variation du volume du système en fonction de la température pendant les processus de chauffage et de refroidissement de  $T_a$  en utilisant une vitesse de refroidissement de  $10^{13} \text{ K/s}$ .

Nous notons que l'évolution continue du volume pendant le processus de refroidissement est synonyme de l'absence de cristallisation, ce qui signifie que la structure résultante est suggérée comme étant amorphe. Néanmoins, l'intersection entre l'ajustement linéaire de la partie supérieure et celui de la partie inférieure de la courbe de refroidissement permet d'estimer la

température de la transition vitreuse, qui s'est avérée égale à  $T_g = 1673$  K ; cette température de transition est proche de celle trouvée expérimentalement ( $T_g = 1650$  K) [29].

### b. Fonction de distribution radiale (RDF)

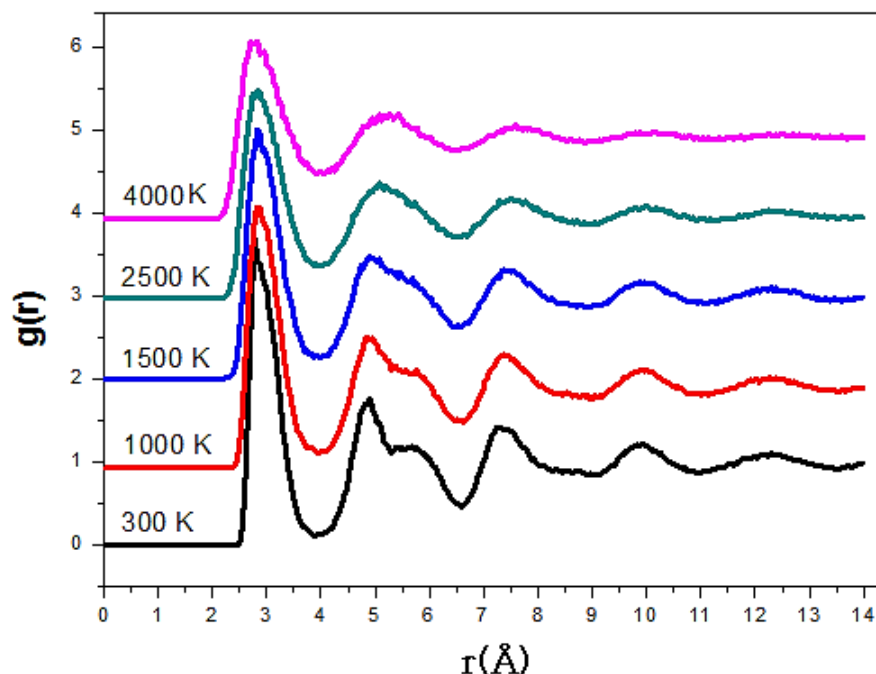
La **figure III.2** montre une illustration schématique des fonctions de distribution radiales du Ta d'état cristallin, liquide et amorphe. En principe, la *RDF* du cristal devrait idéalement être représenté par des lignes verticales en raison de l'ordre à longue distance ; cependant, ces lignes sont élargies en raison des vibrations thermiques des atomes et de la présence des défauts dans les cristaux. Les liquides et les solides amorphes sont caractérisés par un ordre à courte distance et les coques de coordination les plus proches sont toujours visibles, tandis que les autres sont détruites avec un  $r$  croissant en raison d'un manque d'ordre à longue distance [13,15,40-42].



**Fig. III.2 :** Illustration schématique des fonctions de distribution radiales de Ta d'état (a) cristallin, (b) liquide et (c) amorphe.

A partir de la **figure III.2.a**, à 300 K (début du processus de chauffage), la configuration de départ a une structure cristalline, cette structure ordonnée est motivée par les pics de la fonction  $g(r)$  qui sont bien prononcés et plus intenses, ces pics ayant une largeur à mi-hauteur négligeable caractérisant l'absence de diffusion atomique. Après augmentation de la température jusqu'à

atteindre 4000 K (**figure III.2.b**), un changement radical au niveau de la fonction de distribution radiale est détecté ; à longue portée les pics deviennent moins abondants signifiant que l'ordre à longue distance a été inhibé. L'état liquide a été confirmée par la présence d'un seul premier pic intense de la fonction  $g(r)$  et l'importance de la largeur à mi-hauteur nous a permis de prévoir la fusion totale de système chauffé. La **figure III.3** présente la variation de la fonction  $g(r)$  pendant le processus de trempe rapide pour diverses températures. Tout d'abord, nous pouvons voir que lors de la diminution de la température, le premier pic de la fonction  $g(r)$  devient plus net, ce qui prouve la présence et le développement de l'ordre à courte distance (*SRO*) sous solidification. Au début du processus de trempe à haute température (ex. 4000 K), la fonction  $g(r)$  montre des 1<sup>ers</sup> et 2<sup>èmes</sup> pics moins intenses avec une atténuation constante observée au-delà de ces deux pics. Cela correspond à une caractéristique principale d'un état liquide désordonné et indique la non-existence d'une corrélation entre les atomes en termes d'ordre à moyenne distance (*MRO*). Pendant le processus de refroidissement, les pics commencent à s'aiguiser et le deuxième pic se divise en deux sous-pics, ce qui indique que le système a subi une transition vers un état intermédiaire appelé états de liquide super-refroidi. Enfin, à la fin du processus de refroidissement (300 K), la division du deuxième pic devient plus claire indiquant la formation de l'état vitreux et prouvant le développement et l'amélioration d'un deuxième comportement structurel en termes de *MRO* (**figure III.2.c**).



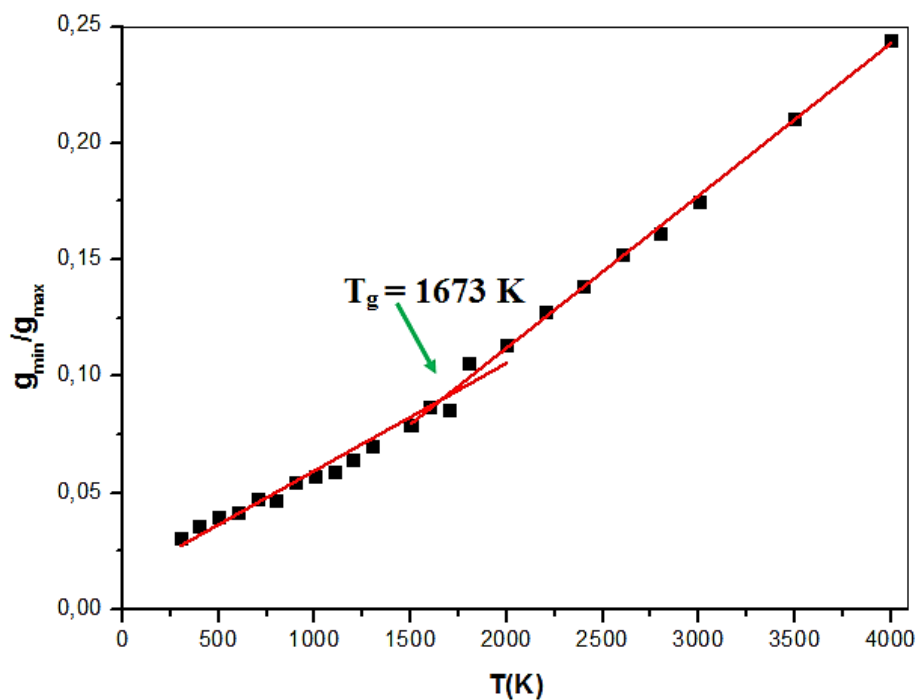
**Fig. III.3 :** Fonctions de distribution radiale pour différentes températures pendant le processus de refroidissement rapide.

La température à laquelle ce fractionnement se produit correspond à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), qui a été déterminée dans le paragraphe précédent à partir de la courbe de volume/

température. Ces propriétés figurent parmi les principales caractéristiques du comportement structural des verres métalliques, comme cela a été constaté dans les recherches expérimentales [29,43,44] et computationnelles [15,41,42,45]. La division du deuxième pic est une caractéristique indiquant la présence d'états de verre et de liquide surfondu, qui a été généralement interprétée par la présence d'amas icosaédriques massifs [46].

### c. Température de transition vitreuse

Comme déjà mentionnée dans le premier chapitre, La transition vitreuse est un phénomène réversible de transition d'état, elle correspond à un changement d'état lors du refroidissement d'un système dès que la viscosité commence à s'élever. La température à laquelle se produit la transition vitreuse est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Cette température est déterminée par plusieurs méthodes plus que celle présentée dans la section ci-dessous. D'un autre côté, une deuxième méthode peut être utilisée pour estimer la valeur de  $T_g$  ; cela se fait via le paramètre de Wendt-Abraham [47] qui est défini comme le rapport  $R = \frac{g_{min}}{g_{max}}$ , avec  $g_{min}$  et  $g_{max}$  sont respectivement les positions minimum et maximum du premier pic de la fonction  $g(r)$ . Ce rapport est tracé en fonction de la température pendant le processus de refroidissement sur la **figure III.4**. En utilisant des ajustements linéaires des régimes de basses et de hautes températures, la température de transition vitreuse  $T_g$  peut être déterminée par l'intersection entre les deux droites.



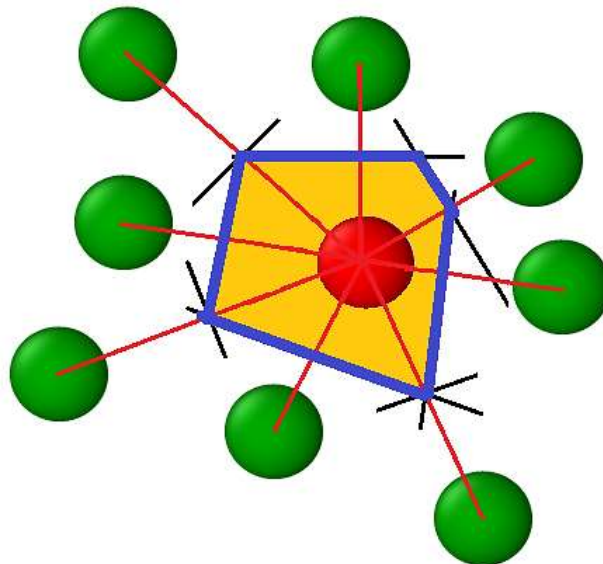
**Fig. III.4 :** Rapport de Wendt-Abraham en fonction de la température pendant le processus de trempe.

Nous observons clairement à partir de cette figure que la transition vitreuse a lieu à une température qui peut être estimée à  $T_g \approx 1673$  K. D'une part, cette température ( $T_g$ ) est très proche de celle trouvée par la méthode précédente ( $V=f(T)$ ), et d'autre part, elle est très proche de la valeur trouvée expérimentalement par Zhong et al. [29] pour le VM monoatomique de Ta ( $T_g = 1650$  K). Cet accord avec les résultats expérimentaux est un critère qui confirme que la vitesse de refroidissement choisie est optimale ( $10^{13}$  K/s) pour former le VM de Ta.

#### 4. Comportement structural du verre métallique de Ta

##### a. Ordre à courte portée

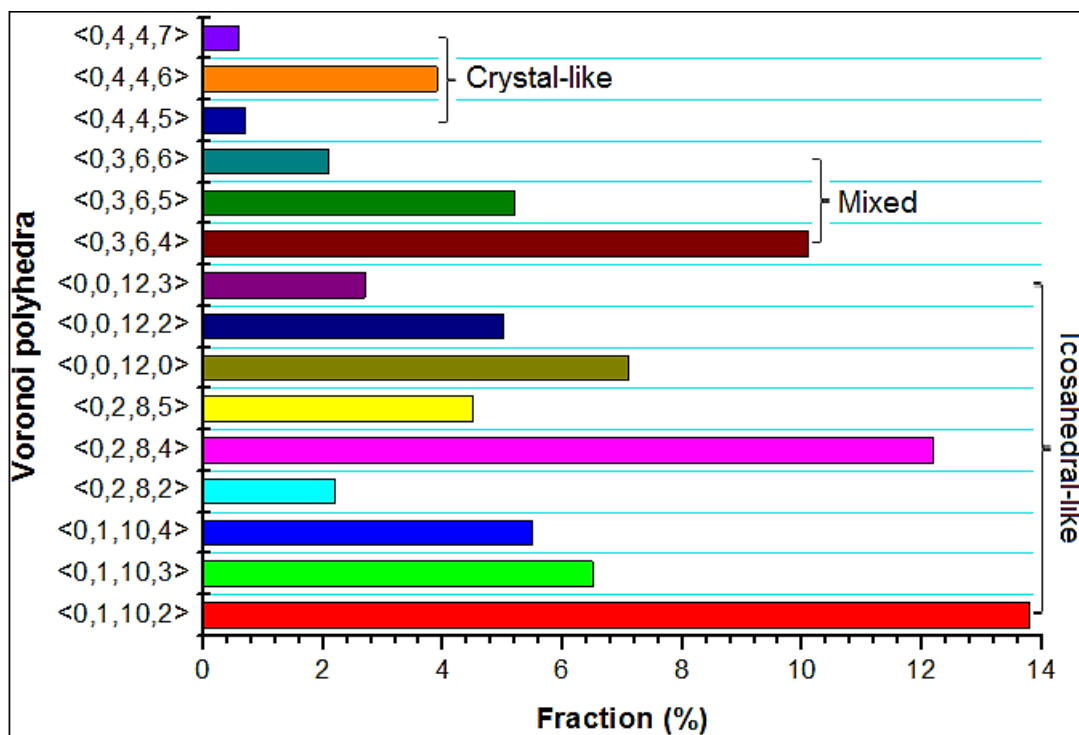
À l'ordre de courte portée (SRO), nous avons adopté la technique de tessellation de Voronoi pour caractériser l'arrangement atomique local du verre métallique monoatomique de Tantale et pour fournir plus d'informations au niveau de la première coque de coordination [13]. Dans cette technique, l'arrangement atomique autour de chaque atome central est décrit par quatre indices  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  [32] pour différencier les divers types de polyèdre, où  $n_3$  représente le nombre de triangles dans le polyèdre de Voronoi,  $n_4$  est le nombre de quadrangles et  $n_5$  est le nombre de pentagones, etc. La somme de ces nombres  $n_i$  représente le nombre d'atomes les plus proches voisins et permet donc de déterminer d'une seconde manière le nombre de coordination (CN) pour chaque atome central. De plus la **figure III.5** illustre une présentation schématique à deux dimensions d'une face en 5 bords du polyèdre de Voronoi.



**Fig. III.5** : Schéma en deux dimensions d'une face en 5 bords de polyèdre de Voronoi.

Pour un polyèdre de Voronoi (VP) donné, l'atome central forme une liaison avec chaque atome de l'environnement composé des atomes les plus proches voisins. La bissectrice perpendiculaire à chaque liaison pour chaque voisin définit un certain nombre de plans

d'intersection. L'intersection de chaque deux médiatrices détermine un point, l'ensemble des points les plus proches définis les coins de la face du VP formé. Par exemple, le motif icosaoédrique parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  est décrit par douze pentagones ( $n_3=0$ ,  $n_4=0$ ,  $n_5=12$  and  $n_6=0$ ). La **figure III.6** montre la distribution des polyèdres de Voronoi les plus dominants dans le verre métallique monoatomique et leurs fractions à la température de 300 K après le processus de solidification rapide.

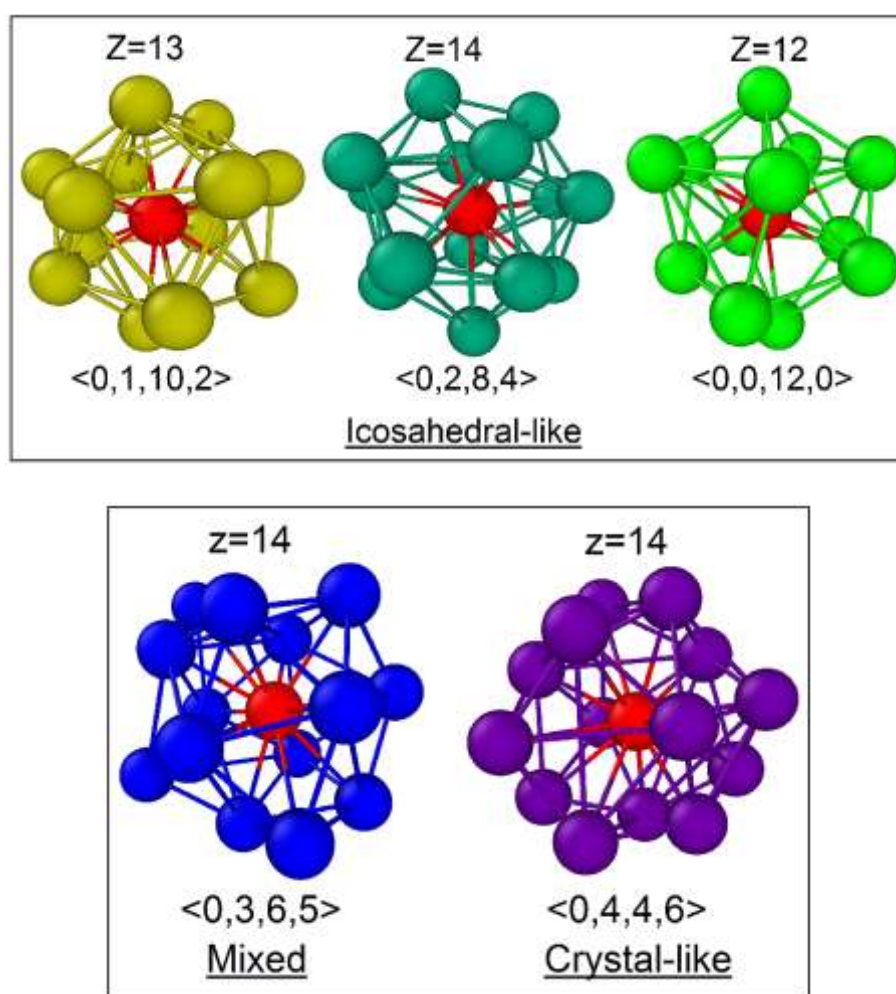


**Fig. III.6** : Distribution des polyèdres de Voronoi les plus dominants à 300 K après la trempe.

Les différents polyèdres de Voronoi (VPs) ont été généralement classés en trois catégories principales [15]. Le premier groupe de VPs appelé « *Crystal-like* » contient tous les polyèdres de Voronoi  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  dont l'indice  $n_5$  a une faible valeur ( $n_5=4$ ), ce groupe représente une structure quasi cristalline et indexé par le type de polyèdres de Voronoi  $\langle 0,4,4,x \rangle$  avec  $x=5,6$  et 7. Le deuxième groupe « *Mixte* » est une catégorie qui regroupe tous les polyèdres de Voronoi  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  ayant des valeurs moyennes de  $n_5$  (soit  $4 < n_5 < 8$ ) et plus précisément, ce sont tous les polyèdres de Voronoi ayant l'indice  $n_5 = 6$ , dans ce travail, ce groupe est caractérisé par  $\langle 0,3,6,x \rangle$  avec  $x=4, 5$  et 6. Le dernier groupe de VPs avec des valeurs de  $n_5$  élevées ( $n_5=8, 10$  ou 12) caractérise les structures icosaoédriques parfaites et défectueuses ; il est appelé « *Icosaoédrique-like* ». Des captures de la plupart des VPs dominants des trois groupes avec leurs numéros de coordination sont illustrés sur la **figure III.7**. À partir de ces snapshots, nous pouvons voir qu'il existe des clusters avec le même numéro de coordination mais qui sont différents en termes de géométrie structurale et de symétrie de rotation. Il est clair qu'après le



processus de trempe (**Figure III.6**), le groupe "Icosaédrique-like" contient les polyèdres les plus dominants, tandis que les polyèdres du groupe "Cristal-like" présentent des fractions très faibles. Ceci confirme que la cristallisation de Ta a été évitée et qu'une phase amorphe est obtenue après le processus de solidification. Les résultats montrent également que les amas icosaédriques déformés indexés par  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  et  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  (13.8 % et 12.2 % respectivement) sont les polyèdres de Voronoi (VP) les plus dominants plutôt que l'amas icosaédrique parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  (7.1 %). Ces trois derniers amas icosaédriques jouent un rôle critique dans la formation du verre monoatomique de Ta et se comportent comme des barrières à la nucléation interdisant ensuite la formation de la phase cristalline en termes de longue portée et contribuent par la suite à la formation d'un état amorphe.



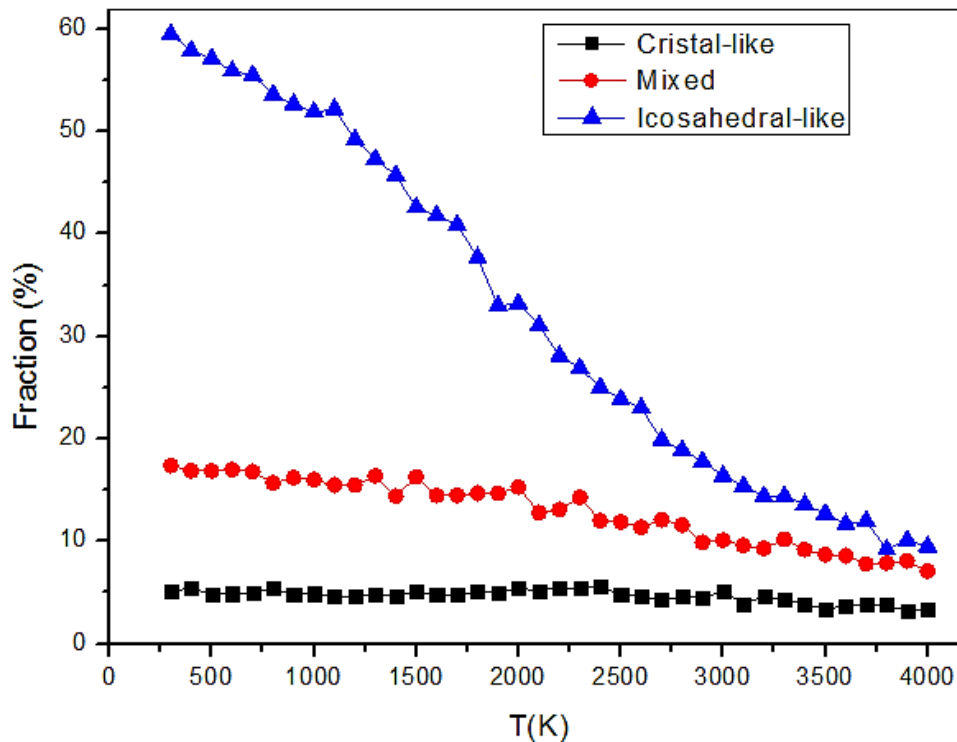
**Fig. III.7** : Géométries des polyèdres de Voronoi les plus dominants dans les trois groupes. Les atomes rouges représentent l'atome central de chaque polyèdre.

Ces caractéristiques typiques ont été rapportées précédemment dans d'autres verres métalliques monoatomiques telles que les verres métalliques d'Al et de Ni [15,48].



## b. Evolution des polyèdres durant la solidification

L'évolution des fractions des trois groupes des différents (*VPs*) en fonction de la température pendant le processus de refroidissement est présentée sur la **figure III.8**.



**Fig. III.8 :** Evolution des trois groupes de divers polyèdres de Voronoi au cours du processus de refroidissement.

À partir de cette figure, nous observons que la quantité de *VPs* de type cristal-like est presque constante et a une valeur faible par rapport aux autres groupes. En outre, la fraction des *VPs* de type *mixte* augmente légèrement avec la diminution de la température pendant le processus de refroidissement. D'autre part, la quantité de groupe de type *icosaédrique-like* augmente pendant le processus de refroidissement avec une vitesse accrue autour de la transition vitreuse. Cela peut s'expliquer par la transition des polyèdres à indice de Voronoi  $n_5$  moyen à ceux à indice de Voronoi  $n_5$  élevé. D'après cette évolution constatée on peut clairement suggérer que l'état vitreux est atteint après solidification et le verre métallique de Ta est formé d'après la croissance importante de la quantité des icosaèdres après la transition vitreuse.

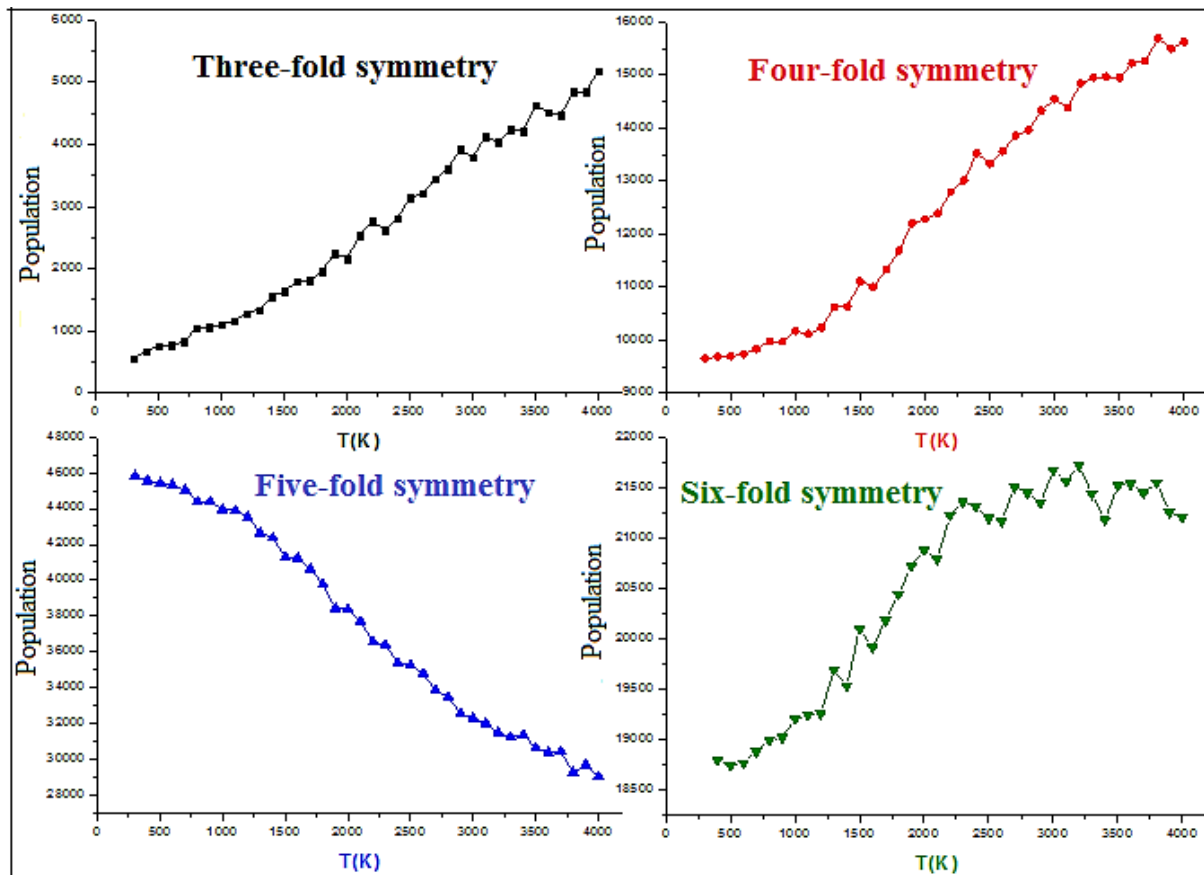
## c. Symétrie de rotation (*Fold Symmetry*)

Pour donner plus de détails et une meilleure compréhension du comportement structural au niveau atomique de l'état amorphe formé, nous avons étudié la symétrie de rotation dans le système, en particulier nous nous sommes intéressés à la fraction des amas ayant une symétrie de d'ordre  $k$  ( $k$ -fold symmetry). À cette fin, nous avons calculé le nombre d'atomes ayant une symétrie  $n$  fois en multipliant le nombre  $n_i$  à chaque fois par sa fréquence. En d'autres termes,

en se basant sur la méthode de tessellation de Voronoï dans laquelle chaque polyèdre est indexé par  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$ , où  $n_k$  ( $k=3,4,5,6$ ) correspond au nombre de polygones à  $k$  bords pour chaque amas atomique, le degré de symétrie  $k$ -fold est donné par l'expression suivante [49] :

$$f_k = \frac{n_k}{\sum_{k=3,4,5,6} n_k} \quad (III.1)$$

D'où l'on peut extraire le degré moyen de symétrie d'ordre  $k$  ( $k$ -fold symmetry) qui est donné par  $\sum f_k \times P$  où  $P$  désigne la fraction de chaque polyèdre. La **figure III.9** présente l'évolution de la population des quatre indices de Voronoï au cours du processus de refroidissement. Quatre types ont été considérés qui sont : la symétrie d'ordre trois (*three-fold symmetry*), la symétrie d'ordre quatre (*four-fold symmetry*), la symétrie d'ordre cinq (*five-fold symmetry*) et la symétrie d'ordre six (*six-fold symmetry*). Ces symétries caractérisent les populations des indices de Voronoï  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$  et  $n_6$ , respectivement.



**Fig. III.9** : Evolution de la population de l'indice de Voronoï  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$  et  $n_6$  au cours du processus de refroidissement.

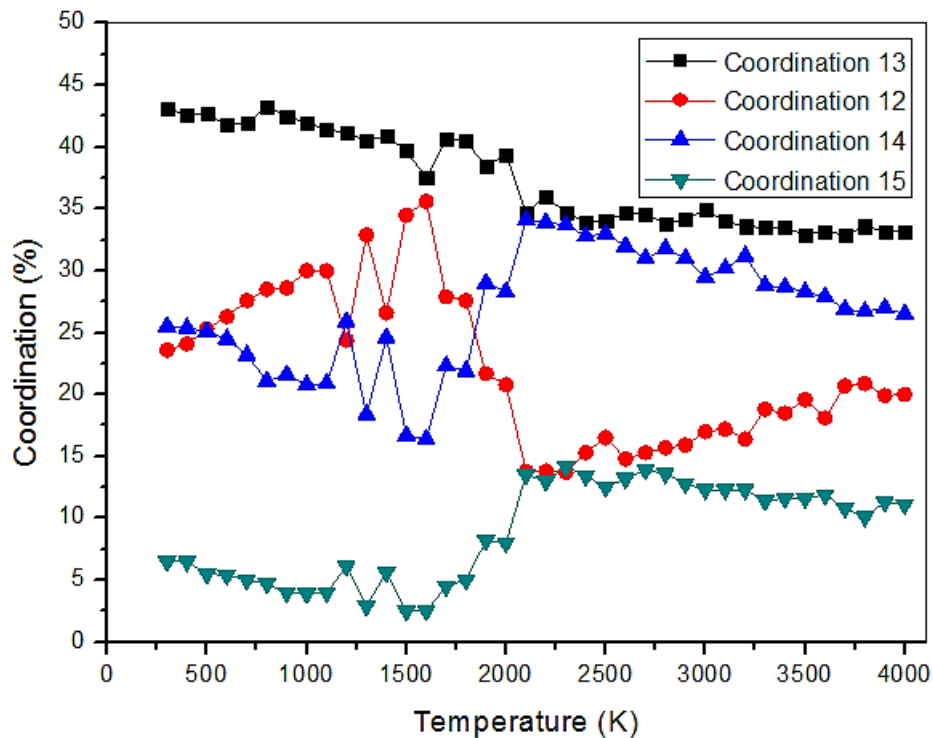
À partir de la **figure III.9**, nous observons que, durant le processus de refroidissement de l'état liquide à 4000 K jusqu'à la formation du VM à 300 K, les populations des symétries d'ordres trois, quatre et six diminuent tandis que celle de la symétrie d'ordre cinq augmente. L'augmentation de la population de la symétrie d'ordre cinq est conforme à l'augmentation de

la quantité d'amas de type icosaédriques. En effet, ces grappes ont une grande symétrie d'ordre cinq tandis que d'autres grappes (**Figure III.6**) contiennent une quantité non négligeable de cette symétrie même si elles n'appartiennent pas à la classe de type icosaédrique. Par exemple, un cluster de type mixte  $\langle 0,3,6,x \rangle$  contiendra six faces avec une symétrie d'ordre cinq. L'augmentation importante de la population de cette symétrie durant le processus de refroidissement est un autre indicateur fondamental qui prouve que le système a subi une transition vers un état hors équilibre amorphe et aucun signe de cristallisation n'a été détecté. Cette caractéristique structurale obtenue est en bon accord avec celle reportée dans les références [32,49-50].

#### d. Evolution des nombres de coordination

Contrairement aux matériaux cristallins, la distribution des plus proches voisins dans les matériaux amorphes, comme le verre métallique, n'est pas uniforme [13]. Le nombre de coordination ( $CN$ ) est une méthode qui permet de déterminer le nombre de voisins proches d'un atome de référence choisi pour un seuil donné par un rayon de coupure. Dans cette méthode, le nombre de voisins les plus proches est calculé sur tous les atomes contribuant au premier pic de la  $RDF$ , donc cette méthode est très sensible au choix du rayon de coupure qui définit la première coque voisine. Par conséquent, pour chaque température, le minimum après le premier pic dans chaque  $RDF$  est déterminé pour l'utilisation comme rayon de coupure de la première coque. L'évolution en fonction de la température des nombres de coordination les plus dominants ( $CN$ ) pendant le processus de trempe est illustrée à la **figure III.10**. A partir de cette figure, nous observons que la fraction de la coordination 13 ( $CN = 13$ ) augmente avec la diminution de la température pendant le processus de refroidissement. Nous mentionnons que ces amas peuvent appartenir aux structures de type icosaédrique ou de type mixte indexées par les polyèdres de Voronoï  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  et  $\langle 0,3,6,4 \rangle$ , respectivement. Cependant, la fraction de la coordination 15 ( $CN = 15$ ) diminue avec la baisse de la température, cela peut être attribué au polyèdre de Voronoï  $\langle 0,4,4,7 \rangle$  (semblable à un cristal), mais après la température de transition vitreuse, cette coordination commence à être plus abondante, ce qui peut s'expliquer par une transition du polyèdre de Voronoï  $\langle 0,4,4,7 \rangle$  au  $\langle 0,3,6,6 \rangle$  ( $CN = 15$ ) qui correspond à une transition du groupe *cristal-like* en groupe *mixte-like*. En revanche, les coordinations 12 et 14 ( $CN = 12$  et  $CN = 14$ ), montrent une évolution en deux régimes, avant et après la transition vitreuse. Avant la transition vitreuse, la fraction de la coordination 12 diminue avec la diminution de la température, ceci peut être interprété par la diminution de la population de la structure quasi cristalline indexée par le polyèdre de Voronoï  $\langle 0,4,4,4 \rangle$  ( $CN = 12$ ) dans l'état super-liquide. Alors que la fraction de la coordination 14 augmente avec la diminution de la

température, ce qui correspond au développement du polyèdre de Voronoi de type mixte  $\langle 0,3,6,5 \rangle$  ( $CN = 14$ ). Au niveau de la transition vitreuse, les populations de ces coordinations ont subi un changement brutal, signe d'un changement structural local important. Après la transition vitreuse, un changement de comportement est observé pour les coordinations 12 et 14, c'est-à-dire que la première augmente ( $CN = 12$ ) et la seconde diminue pendant le reste du processus de refroidissement. Cela peut s'expliquer par la transformation de tous les amas ayant une configuration cristalline et mixte en ceux ayant une symétrie icosaédrique.



**Fig. III.10** : Distribution des nombres de coordination les plus dominants dans le système pendant le processus de refroidissement.

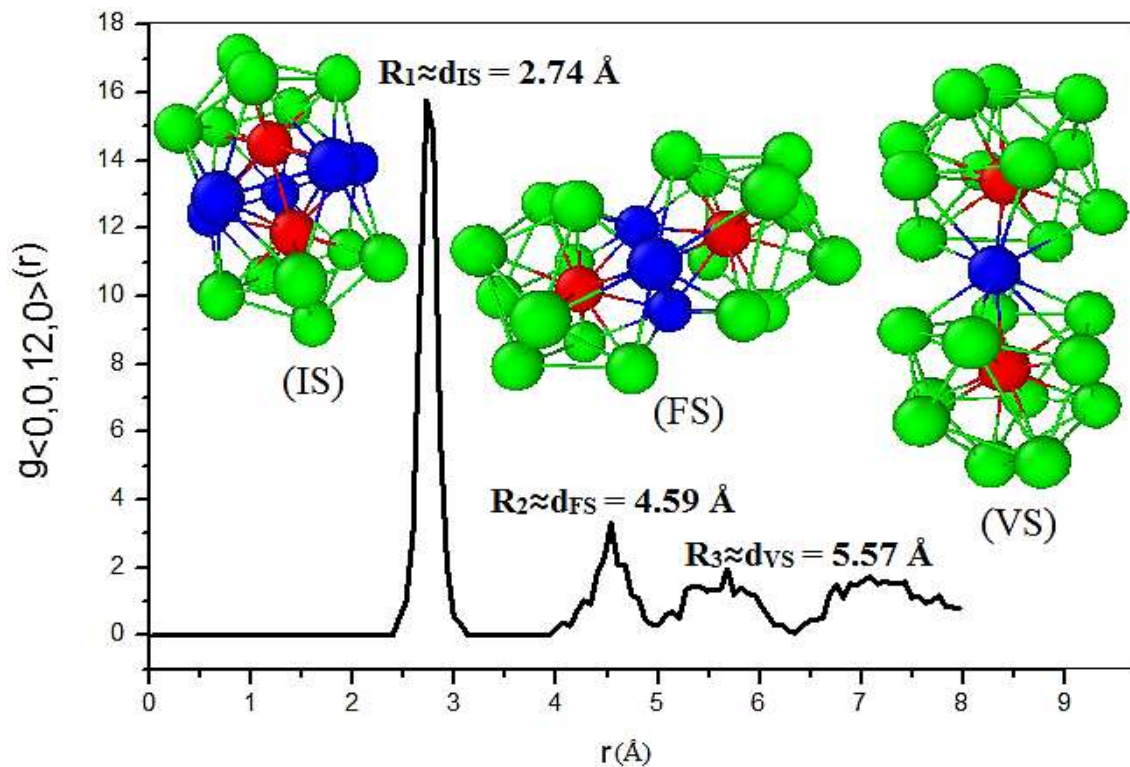
Cette transition se manifeste par la rupture des liaisons entre les atomes abaissant la coordination de 14 à 12 ou 13. Les atomes dissociés s'éloigneraient de l'amas au moyen d'une migration via le volume libre. Ce comportement est généralement suggéré selon la théorie du volume libre où les atomes se déplacent en profitant de l'existence du volume libre dans les verres métalliques [38,39]. Ceci est en accord avec l'idée acceptée selon laquelle les verres métalliques ont une compacité plus élevée que celle des états liquides et super-liquides. Nous pouvons également voir que les coordinations 12, 14 et 15 subissent un saut notable dans leurs courbes près de la température de transition vitreuse ( $T_g = 1673K$ ). Cela peut être interprété par la formation d'amas de type icosaédriques au détriment d'autres amas pendant la vitrification. De plus, nous pouvons voir que le nombre d'atomes coordonnés en 14 augmente, ce qui peut être interprété par le développement de polyèdres icosaédriques déformés  $\langle 0,2,8,4 \rangle$ . Dans ce contexte, l'observation et l'analyse des résultats du nombre de coordination ( $CN$ ) nous ont

amenés à conclure qu'au-dessous de la température  $T_g$  la population des polyèdres icosaédriques avec  $CN = 13$  et  $CN = 12$  commence à augmenter tandis que celle des polyèdres cristallins diminue en dessous de  $T_g$ . Bien que la distribution des différents amas dépend de plusieurs paramètres à savoir la vitesse de refroidissement, la pression et la composition [31,51,52], les résultats obtenus dans ce travail restent en bon accord avec les études précédentes sur les verres métalliques monoatomiques et multi-composants, qui ont suggéré que pendant le processus de refroidissement, en particulier en dessous de la  $T_g$ , les amas icosaédriques parfaits et déformés (ayant une  $CN = 13$  et  $CN = 12$ ) sont les amas les plus dominants [32,48,53].

#### e. Ordre à moyenne distance

Afin de caractériser l'évolution microstructurale à l'ordre de moyenne portée (*MRO*), nous nous sommes concentrés sur l'évolution et la connectivité des divers agrégats icosaédriques qui se sont avérés très importants dans la formation de matériaux amorphes. Nous avons donc étudié la façon dont les différents polyèdres icosaédriques sont connectés et tenté d'établir une relation entre ces modes de connectivité et la subdivision observé au niveau du deuxième pic dans la fonction *RDF* après le processus de vitrification. Jusqu'à présent, il est largement reconnu que les clusters de type icosaédrique sont les unités structurales de base formant les verres métalliques, mais il y a encore un manque de connaissances sur la façon dont ces grappes sont connectés pour former un réseau assez compact à 3D. Une analyse structurale détaillée basée sur la visualisation a permis de confirmer que ces clusters sont connectés par trois modes. Le premier appelé partage croisé ou en volume (*IS : Intercross-Sharing*) où les deux clusters partagent cinq atomes et les atomes centraux des deux polyèdres voisins sont proches voisins entre eux aussi. Le second appelé partage de face (*FS : Face-Sharing*) où les deux polyèdres possèdent trois ou quatre atomes en communs formant une face. Le dernier est le partage de sommet (*VS : Vertex-Sharing*) où les deux clusters sont connectés par un seul atome. Par ailleurs, pour mieux comprendre cette connectivité entre les différentes unités structurales dans le verre métallique monoatomique de Ta, nous avons calculé la *RDF* partielle ( $g(r)_{\langle n3, n4, n5, n6 \rangle}$ ) impliquant uniquement les atomes centraux d'un type de clusters. La **figure III.11** montre la *RDF* partielle ( $g(r)_{\langle 0,0,12,0 \rangle}$ ) relatives aux clusters icosaédriques parfaits  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  en plus des distances entre les atomes centraux de deux amas icosaédriques voisins reliés par les différents modes. Ces distances ont été comparées aux positions des pics de la fonction *RDF* ( $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ ). Une analyse profonde de la distance moyenne entre les atomes centraux permet d'assimiler chaque mode de connexion à un pic spécial de la courbe *RDF* partielle du polyèdre de Voronoi  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ , comme le montre la **figure III.11**. Ces résultats suggèrent que le mode

*IS* correspond au premier pic ( $R_1$ ), le mode *FS* est assimilé au deuxième pic ( $R_2$ ) et le mode *VS* représente le troisième pic ( $R_3$ ). Un résultat similaire a été trouvé par Trady et al. [15] dans leur étude de la structure au niveau atomique du verre métallique monoatomique de Ni. Par conséquent, la relation entre les propriétés des verres métalliques et leur réseau de connectivité au *MRO* peut être liée aux modes de connectivité entre les différentes unités structurales. Le partage croisé (*IS*) est le plus prépondérant dans notre système puisque le premier pic de la fonction *RDF* auquel il est lié est le plus intense. Ce mode de connectivité est caractérisé par le plus petit volume atomique moyen et l'énergie potentielle moyenne la plus faible comme il a été suggéré par des simulations de *MD* du verre métallique de Zr-Cu [54-55].



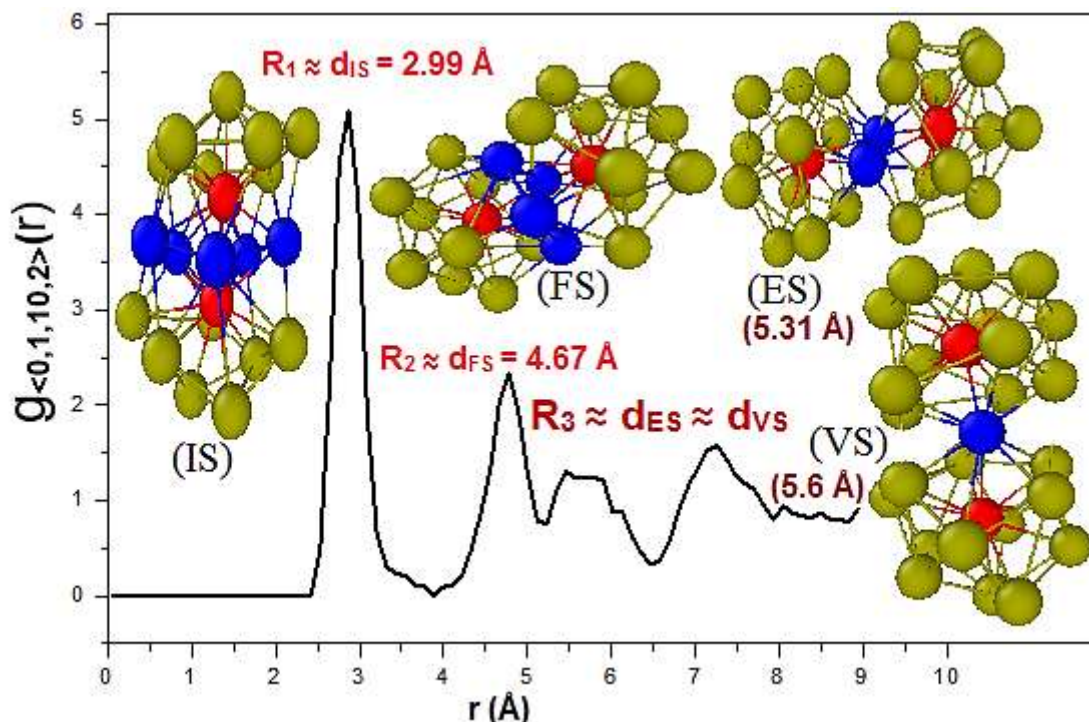
**Fig. III.11 :** Courbe *RDF* partielle d'atomes centraux de polyèdres  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ . Des captures montrant les configurations des différents modes de connexion correspondant à chaque pic. Les atomes rouges représentent l'atome central de chaque polyèdre et les atomes bleus représentent les atomes voisins communs entre deux polyèdres partagés.

Ce dernier mode de connexion confère aux verres métalliques leurs propriétés mécaniques propres telles que la résistance à l'écoulement, sa croissance est donc importante pour l'évolution des structures au niveau du *MRO* [56-57]. Dans ce contexte, les amas icosaédriques liés par *IS* sont l'unité fondamentale du verre métallique qui a poussé Xie et al. [58-59] à mener leurs recherches sur le réseau de connectivité des clusters icosaédriques en *MRO* des verres métalliques de  $\text{TiAl}_3$  et de  $\text{TiAl}$ . Leurs résultats ont montré que pendant le processus de solidification, le nombre d'amas icosaédriques connectés par le mode *IS* augmente remarquablement en dessous de la  $T_g$ . Nous pouvons alors suggérer que les amas icosaédriques,



en particulier ceux liés par *IS*, peuvent se comporter comme les structures les plus ordonnées localement et qui se caractérisent par la densité atomique plus élevée.

De plus, nous avons étendu notre investigation aux modes de connectivité entre les polyèdres de Voronoi du type le plus dominant, c'est-à-dire ceux caractérisant la structure de type icosaédrique déformé. La **figure III.12** illustre la *RDF* partielle correspondant au polyèdre déformé  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  avec les distances correspondantes pour chaque mode de connectivité.



**Fig. III.12** : Courbe *RDF* partielle d'atomes centraux de polyèdres  $\langle 0,1,10,2 \rangle$ . Des captures montrant les configurations des différents modes de connectivité correspondant à chaque pic. Les atomes rouges représentent l'atome central de chaque polyèdre et les atomes bleus représentent les atomes voisins communs entre deux polyèdres partagés.

On observe l'apparition d'un quatrième mode de connectivité qui n'a pas été observé pour l'icosaèdre parfait, à savoir le partage de l'arrête (*ES* : *Edge-Sharing*) où les deux clusters voisins sont reliés par deux atomes formant une arrête. Selon la distance moyenne entre les atomes centraux des polyèdres partagés, on peut attribuer les pics  $R_1$  et  $R_2$  respectivement aux modes *IS* et *FS*, tandis que le pic  $R_3$  peut être attribué à une superposition entre les modes *ES* et *VS*. Nous pouvons suggérer que la subdivision du deuxième pic de la *RDF* est le résultat de l'apparition/développement de différents modes de connectivité des clusters de type icosaédrique et pas seulement du polyèdre icosaédrique parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ .

La distance moyenne entre les atomes centraux de divers polyèdres constitue un autre paramètre, qui peut être intéressant pour caractériser la structure au niveau du *MRO* car il fournit des informations sur la façon dont les clusters sont connectés. Le **tableau III.1** reprend une

comparaison des distances moyennes entre les atomes centraux de différents polyèdres icosaédriques pour les quatre modes de connectivité. Nous pouvons voir clairement que la distance moyenne entre les atomes centraux des polyèdres de Voronoi déformés ( $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ) est plus grande que celle correspondant aux icosaèdres pleins ( $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ). Cela peut s'expliquer par le fait que les atomes centraux des amas déformés sont entourés par 13 ( $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ) jusqu'à 14 ( $\langle 0,2,8,4 \rangle$ ) atomes qui occupent alors un plus grand espace que celui occupé par un icosaèdre parfait et qui pousse les atomes centraux à s'éloigner l'un par rapport à l'autre et par la suite la distance séparant ces deux atomes centraux sera plus grande.

**Tableau III.1** : Comparaison des distances moyennes entre les atomes centraux pour les polyèdres parfaits ( $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ) et déformés ( $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ).

Distance moyenne	$\langle 0,0,12,0 \rangle$	$\langle 0,1,10,2 \rangle$
$d_{IS}$	2.74 Å	2.99 Å
$d_{FS}$	4.59 Å	4.67 Å
$d_{ES}$	--	5.31 Å
$d_{VS}$	5.57 Å	5.6 Å

## 5. Caractéristiques structurales particulières

### a. Ordre cristallin caché

Lors du processus de refroidissement, la formation d'un état amorphe n'est pas parfaite et reste hétérogène, ce qui suggère l'existence d'une certaine cristallisation partielle dans les verres métalliques. L'empilement atomique dans les verres métalliques peut être interprété globalement par la présence d'un ordre cristallin caché intégré dans l'état amorphe [15]. Pour mieux comprendre cette caractéristique structurale, nous avons analysé les positions des pics de la fonction *RDF* en calculant les rapports  $R_i/R_1$  ( $i=1,2,3,4$  et 5) où  $R_1$  est la position du premier pic. La **figure III.13** illustre la fonction de distribution radiale du liquide surfondu et celle du verre en Ta. Les positions des pics (et donc les valeurs de  $R_i/R_1$ ) pour le liquide surfondu (2200 K) et l'état vitreux (300 K) ont été obtenues par ajustement à des fonctions gaussiennes et les valeurs sont présentées dans le **tableau III.2**. Ce tableau montre également pour des raisons de comparaison, les valeurs des rapports  $R_i/R_1$  dans des cristaux parfaits de type cubique à faces centrée (*fcc*) et cubique centré (*bcc*). Il est très clair que les constantes associées aux



positions de pic à l'échelle de l'état vitreux sont très proches de celles de la structure *bcc* [60], en particulier  $R_2/R_1$  et  $R_4/R_1$ , ce qui s'explique par la présence d'un ordre périodique sphérique. Alors qu'un petit décalage est prononcé pour  $R_3/R_1$  qui est associé à une symétrie de translation locale développée à l'ordre de moyenne portée après la subdivision du deuxième pic. L'ordre cristallin développé en dessous de la température de transition est caché dans l'état amorphe et il peut être déduit d'un ordre local en *bcc*.

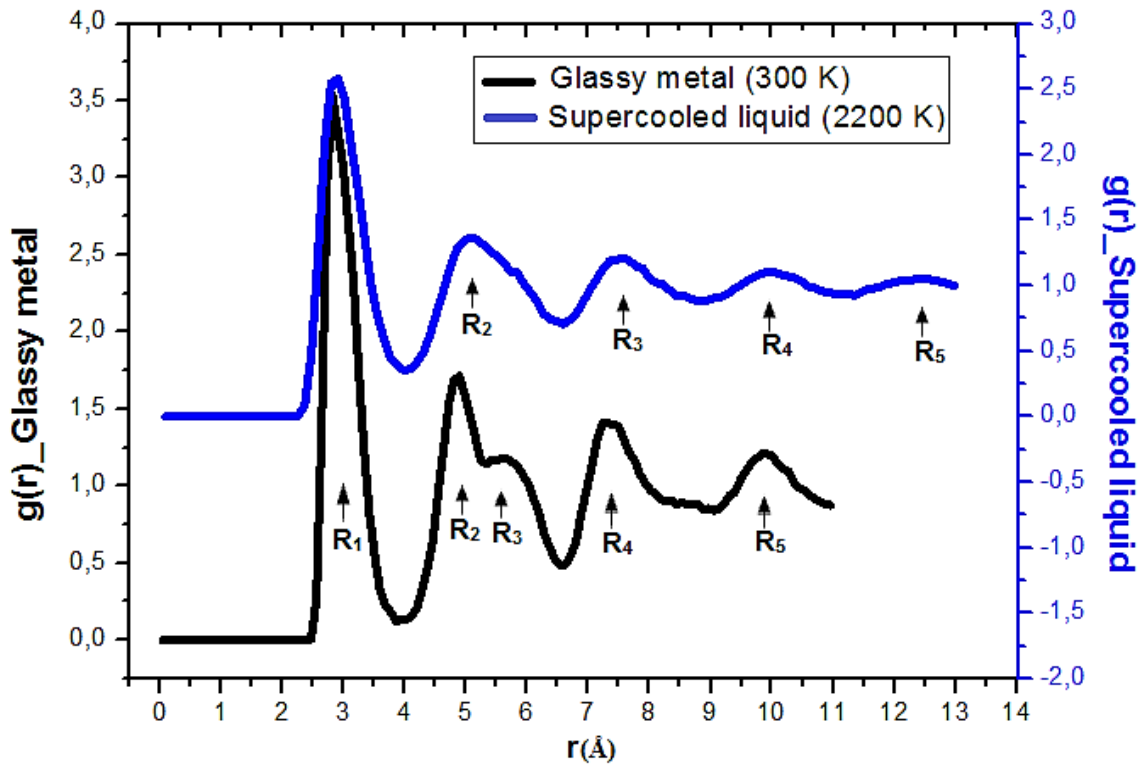


Fig. III.13 : Courbes RDF de liquide surfondu et d'état vitreux.

À partir de ce résultat, nous pouvons suggérer qu'un ordre d'empilement atomique spécifique, caché dans la *RDF*, est développé pendant la transition vitreuse et ne peut pas être détecté par les techniques expérimentales de caractérisation. L'ordre cristallin caché est la principale différence entre le liquide surfondu et l'état vitreux dans les verres métalliques, cet ordre caché peut s'expliquer par une combinaison entre l'ordre périodique sphérique (*SPO*) et la symétrie de translation locale (*LTS*) formée après la transition vitreuse. Nous proposons alors que la configuration atomique complexe des verres métalliques de l'ordre de courte à moyenne portée soit globalement décrite par la *LTS* associé au *SPO* [60,61]. Ensuite, pour donner plus de détails sur cet aspect, nous avons donné dans le [tableau III.3](#), les rapports entre les distances moyennes des atomes centraux des amas icosaédriques parfaits et déformés dans le verre métallique monoatomique de Ta. Les résultats montrent que les valeurs des rapports qui correspondent au polyèdre déformé  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  sont différentes de celles de l'icosaèdre parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ . Néanmoins, les valeurs de  $d_{VS}/d_{IS}$  dans les icosaèdres parfaits ( $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ) sont corrélées avec

le rapport ( $R_3/R_1$ ) dans la structure du réseau *fcc* (**tableau III.2**), qui est associé à la symétrie de translation locale (*LTS*) développé en *MRO* après la transition vitreuse.

**Tableau III.2 :** Positions atomiques relatives mises à l'échelle par la position du premier pic pour le liquide surfondu *Ta* et l'état vitreux obtenus par des simulations MD. Les deux premières lignes présentent les positions théoriques des atomes dans les structures cristallines à réseaux *fcc* et *bcc* [60].

Position	Structure	$R_1/R_1$	$R_2/R_1$	$R_3/R_1$	$R_4/R_1$	$R_5/R_1$
Positions atomiques théoriques	FCC	$\sqrt{1}$ (=1.00)	$\sqrt{3}$ ( $\approx 1.73$ )	$\sqrt{4}$ (=2.00)	$\sqrt{7}$ ( $\approx 2.67$ )	$\sqrt{12}$ ( $\approx 3.46$ )
	BCC	$\sqrt{1}$ (=1.00)	$\sqrt{8/3}$ (=1.63)	$\sqrt{11/3}$ (=1.92)	$\sqrt{19/3}$ (=2.52)	$\sqrt{35/3}$ (=3.42)
Résultats actuels	Liquide surfondu 2200 K	1.00	1.79	2.55	3.34	4.32
	Verre métallique 300 K	1.00	1.64	1.95	2.50	3.35

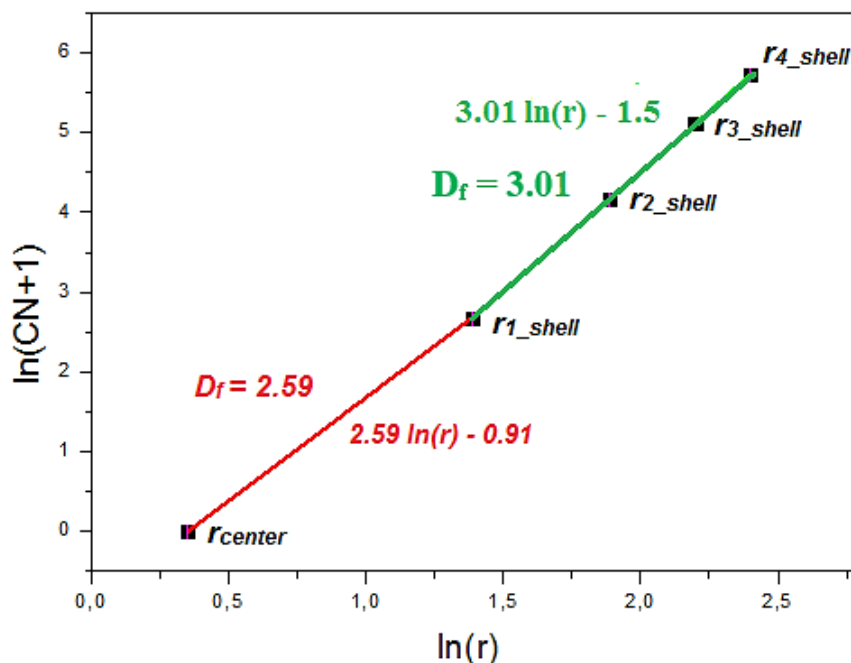
**Tableau III.3 :** Rapports des distances moyennes entre les atomes centraux des amas icosaédriques parfaits ( $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ) et déformés ( $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ).

Rapport entre la distance moyenne	$\langle 0,0,12,0 \rangle$	$\langle 0,1,10,2 \rangle$
$d_{IS} / d_{IS}$	1.00	1.00
$d_{FS} / d_{IS}$	1.68	1.56
$d_{ES} / d_{IS}$	--	1.78
$d_{VS} / d_{IS}$	2.03	1.87

### b. Dimension fractale

Un autre aspect de l'arrangement du niveau atomique dans le verre métallique, concerne l'étude de l'ordre à moyenne distance (*MRO*) à travers la détermination de la dimension

géométrique fractale ( $D_f$ ), qui pourrait aider dans la distinction entre l'état liquide et l'état vitreux. Par définition, la  $D_f$  est une grandeur qui vise à traduire la manière dont un ensemble fractal a rempli l'espace à toutes les échelles. Ce paramètre est déterminé à partir de la masse des atomes contenus dans un volume sphérique de matière de rayon  $r$ . C'est un exposant dont dépend la masse ( $M(r) \propto r^{D_f}$ ) [62]. Ainsi, dans les matériaux cristallins, la  $D_f$  est constante et prend la valeur  $D_f=3$ , tandis que dans les matériaux amorphes, il est donné par une valeur non entière  $2 < D_f < 3$  [18,63]. La détermination de la  $D_f$  est basée sur la relation entre le nombre de coordination cumulé ( $CN$ ) et le rayon  $r$  de la coque de coordination correspondante. Ensuite, le tracé de  $\ln(CN + 1)$  (1 ajouté pour tenir compte de l'atome central) en fonction de  $\ln(r)$  fournit cette dimension fractale ( $D_f$  est la pente). La **figure III.14** présente  $\ln(CN + 1)$  par rapport à  $\ln(r)$  avec deux ajustements linéaires, l'un pour la première coque de coordination et l'autre du premier à la quatrième coque de coordination. L'ajustement linéaire de la courbe du centre à la première coquille donne  $D_f = 2.59$ , ce qui confirme la nature fractale du verre métallique monoatomique à très petite échelle. Ce résultat est conforme à ce qui s'est formé dans différents verres métalliques rapportés dans les références [41,45].



**Fig. III.14 :** Tracés log-log du nombre total d'atomes ( $CN + 1$ ) versus la coque de coordination en fonction de  $r$ .

Au-delà de la première coque de coordination, les résultats montrent une dimension  $D_f=3.01$ . Ce résultat en termes de la  $D_f$  peut être interprété par une structure de percolation sous-jacente développée dans des verres métalliques en dessous de la transition vitreuse, ce qui indique que les amas d'atomes sont empilés à un niveau moyen où le volume libre est moins important. Dans ce contexte, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur ce point comme Zeng et al. [64]

qui ont utilisé la diffraction des rayons X et ont conclu à une dimension fractale des verres métalliques de l'ordre de 2.5.

## 6. Conclusion

En résumé, des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour étudier le comportement structural du verre métallique monoatomique de Ta. Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser la structure à l'échelle atomique en termes d'ordres de courte à moyenne distances. Au cours du processus de trempe, la subdivision du deuxième pic dans la fonction de distribution radiale (*RDF*) est signalée à  $T_g=1673$  K, ce qui prouve la formation de l'état vitreux. Les amas de Voronoi dominants se sont avérés être les icosaèdres déformés ( $\langle 0,1,10,2 \rangle$  et  $\langle 0,2,8,4 \rangle$ ) et l'icosaèdre parfait ( $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ). Ces clusters sont connectés par partage croisé ou en volume (*IS* : *Intercross-Sharing*), partage de face (*FS* : *Face-Sharing*), partage de l'arête (*ES* : *Edge-Sharing*) et partage de sommet (*VS* : *Vertex-Sharing*). L'arrangement atomique du verre métallique monoatomique du Ta est dominé par la symétrie d'ordre cinq qui devrait être responsable de la formation de l'état amorphe. De plus, un ordre cristallin caché a été détectée grâce à l'utilisation du rapport  $R_i/R_l$  des *RDFs* obtenu par ajustement à des fonctions gaussiennes. Cet ordre caché peut être expliqué par une combinaison entre l'ordre périodique sphérique (*SPO*) et la symétrie de translation locale (*LTS*). Nos résultats révèlent que l'empilement atomique à courte distance du verre métallique monoatomique de Ta est fractal, avec une dimension ( $D_f = 2.59$ ) entre l'atome central et la première coque de coordination, tandis qu'au-delà de la première coque de coordination la dimension du verre métallique est  $D_f = 3.01$ , ce qui suggère que les verres métalliques monoatomiques ont une structure de percolation à une échelle très petite de l'ordre de la première coque de voisinage.

## 7. Références bibliographiques

- [1] W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez, *Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys*, Nature 187 (1960) 869–870.
- [2] A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta Mater. 48 (2000) 279-306.
- [3] N. T. N. Nu and T. V. Luong, *Potential applications of metallic glasses*, Int. J. Sci. Environ. Technol. 5 (2016) 2209-2216.
- [4] W. L. Johnson, *Bulk glass-forming metallic alloys : science and technology*, MRS Bull. 24 (1999) 42-56.
- [5] K. Han, J. Qiang, Y. Wang and P. Häussler, *Zr-Al-Co-Cu bulk metallic glasses for biomedical devices applications*, J. Alloy. Comp. 729 (2017) 144-149.
- [6] H. F. Li and Y. F. Zheng, *Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications*, Acta Biomater. 36 (2016) 1–20.
- [7] Y. Li, S. J. Poon, G. J. Shiflet, J. Xu, D. H. Kim and J. F. Löffler, *Formation of bulk metallic glasses and their composites*, MRS Bull. 32 (2007) 624–628.
- [8] A. Inoue and N. Nishiyama, *New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials*, MRS Bull. 32 (2007) 651–658.
- [9] T. Egami, S. J. Poon, Z. Zhang and V. Keppens, *Glass transition in metallic glasses : A microscopic model of topological fluctuations in the bonding network*, Phys. Rev. B 76 (2007) 24203–24206.
- [10] K. Imai, *In Vivo investigation of Zr-based bulk metallic glasses sub-periosteally implanted on the bone surface*, J. Mater. Sci. Chem. Eng. 4 (2016) 46-51.
- [11] A. Keyvanara, R. Gholamipour, Sh. Mirdamadi, F. Shahri, T. Salavati-fard and A. Abdolhoseini, *Effect of quenching wheel speed on the structure, magnetic properties and magnetoimpedance effect in  $Co_{64}Fe_4Ni_2B_{19-x}Si_8Cr_3Al_x$  ( $x=0, 1$  and  $2$ ) melt-spun ribbons*, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 2680-2683.
- [12] A. L. Greer, *Metallic glasses*, Science 267 (1995) 1947–1953.
- [13] Y. Cheng and E. Ma, *Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 379–473.
- [14] D. B. Miracle, *A structural model for metallic glasses*, Nat. Mater. 3 (2004) 697–702.
- [15] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 136–142.

- [16] Z. Y. Hou, L. X. Liu, R. S. Liu, Z. A. Tian and J. G. Wang, *Short-range and medium-range order in rapidly quenched Al<sub>50</sub>Mg<sub>50</sub> alloy*, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 1430-1436.
- [17] X. F. Zhang, S. P. Pan, J. W. Qiao and A. D. Lan, *Effect of Al on the atomic structure in Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> metallic glass*, Comput. Mater. Sci. 128 (2017) 343-347.
- [18] D. Ma, A. D. Stoica and X. L. Wang, *Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses*, Nat. Mater. 8 (2009) 30-34.
- [19] Z. P. Lu and C.T. Liu, *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*, Acta Mater. 50 (2002) 3501-3512.
- [20] A. L. Greer, *Metallic glasses...on the threshold*, Mater. Today 12 (2009) 14-22.
- [21] X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu and Z. P. Lu, *New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses*, J. Appl. Phys. 101 (2007) 23-25.
- [22] B. Yang, Y. Du and Y. Liu, *Recent progress in criteria for glass forming ability*, Trans. Nonferrous Metals Soc. China 19 (2009) 78-84.
- [23] Z. Long, W. Liu, M. Zhong, Y. Zhang, M. Zhao, G. Liao and Z. Chen, *A new correlation between the characteristic temperature and glass-forming ability for bulk metallic glasses*, J. Therm. Anal. Calorim. 132 (2018) 1645-1660.
- [24] P. Zhang, J. J. Maldonis, M. Besser, M. J. Kramer and P. M. Voyles, *Medium-range structure and glass forming ability in Zr-Cu-Al bulk metallic glasses*, Acta Mater. 109 (2016) 103-114.
- [25] D. B. Miracle, *The efficient cluster packing model-An atomic structural model for metallic glasses*, Acta Mater. 54 (2006) 4317-4336.
- [26] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai and E. Ma, *Atomic packing and short-to-medium range order in metallic glasses*, Nature 439 (2006) 419-425.
- [27] Y. D. Li, Q. L. Cao, C. C. Wang and C. S. Liu, *Molecular dynamics study of structural evolution of aluminum during rapid quenching under different pressures*, Physica B 406 (2011) 3745-3751.
- [28] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4950-4963.
- [29] L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang and S. X. Mao, *Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching*, Nature 512 (2014) 177-180.
- [30] J. C. Zhang, C. Chen, Q. X. Pei, Q. Wan, W. X. Zhang and Z. D. Sha, *Ab initio molecular dynamics study of the local atomic structures in monatomic metallic liquid and glass*, Mater. Des. 77 (2015) 1-5.

- [31] D. Jiang, D. Wen, Z. Tian and R. Liu, *Glass formation and cluster evolution in the rapidly solidified monatomic metallic liquid Ta under high pressure*, Physica A 463 (2016) 174–181.
- [32] Y. Q. Cheng, J. Ding and E. Ma, *Local topology vs. Atomic-level stresses as a measure of disorder : correlating structural indicators for metallic glasses*, Mater. Res. Lett. 1 (2013) 3-12.
- [33] S. Plimpton, *LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)*, Software Available at: <https://lammmps.sandia.gov/>.
- [34] R. A. Johnson and D. J. Oh, *Analytic embedded atom method model for bcc metals*, J. Mater. Res. 4 (1989) 1195-1201.
- [35] A. M. Guellil and J. B. Adams, *The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys*, J. Mater. Res. 7 (1992) 639-652.
- [36] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An and B. L. Holian, *Shock-induced plasticity in tantalum single crystals : Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations*, Phys. Rev. B 88 (2013) 134101-134118.
- [37] Y. H. Li, D. J. Siegel, J. B. Adams and X.Y. Liu, *Embedded-atom-method tantalum potential developed by the force-matching method*, Phys. Rev. B 67 (2003) 125101-12518.
- [38] X. L. Bian, G. Wang, H. C. Chen, L. Yan, J. G. Wang, Q. Wang, P. F. Hu, J. L. Ren, K. C. Chan, N. Zheng, A. Teresiak, Y. L. Gao, Q. J. Zhai, J. Eckert, J. Beadsworth, K. A. Dahmen and P. K. Liaw, *Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation*, Acta Mater. 106 (2016) 66-77.
- [39] D. Turnbull and M. H. Cohen, *On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition\**, J. Chem. Phys. 52 (1970) 3038-3041.
- [40] S. P. Ju, H. H. Huang and J. C. C. Huang, *Predicted atomic arrangement of  $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$  and  $Ca_{50}Zn_{30}Mg_{20}$  bulk metallic glasses by atomic simulation*, J. Non-Cryst. Solids 388 (2014) 23-31.
- [41] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Microstructural evolutions and fractal characteristics in medium range level in  $Al_xNi_{100-x}$  alloys during rapid solidification process*, J. Alloy. Comp. 744 (2018) 750-758.
- [42] S. Trady, A. Hasnaoui and M. Mazroui, *Atomic packing and medium-range order in  $Ni_3Al$  metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 468 (2017) 27-33.
- [43] W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir, J. M. Bai, J. H. He and E. Ma, *Icosahedral short-range order in amorphous alloys*, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 145502-145504.
- [44] D. V. Louzguine-Luzgin, R. Belosludov, M. Saito, Y. Kawazoe and A. Inoue, *Glass-transition behavior of Ni : calculation, prediction, and experiment*, J. Appl. Phys.

104 (2008) 123529-123534.

- [45] M. Kbirou, M. Mazroui and A. Hasnaoui, *Atomic packing and fractal behavior of Al-Co metallic glasses*, J. Alloy. Comp. 735 (2018) 464-472.
- [46] R. S. Liu, D. W. Qi and S. Wang, *Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals*, Phys. Rev. B 45 (1992) 451-453.
- [47] H. R. Wendt and F. F. Abraham, *Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations*, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1244-1246.
- [48] S. Trady, A. Hasnaoui, M. Mazroui and K. Saadouni, *Local atomic structures of single component metallic glasses*, Eur. Phys. J. B 89 (2016) 223-232.
- [49] M. Z. Li, H. L. Peng, Y. C. Hu, F. X. Li, H. P. Zhang and W. H. Wang, *Five-fold local symmetry in metallic liquids and glasses*, Chin. Phys. B 26 (2017) 16104-16114.
- [50] M. Z. Li, *Correlation between Local Atomic Symmetry and Mechanical Properties in Metallic Glasses*, J. Mater. Sci. Technol. 30 (2014) 551-559.
- [51] J. Mo, H. Liu, Y. Zhang, M. Wang, L. Zhang, B. Liu and W. Yang, *Effects of pressure on structure and mechanical property in monoatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 464 (2017) 1-4.
- [52] C. C. Wang and C. H. Wong, *Short-to-medium range order of Al-Mg metallic glasses studied by molecular dynamics simulations*, J. Alloy. Comp. 509 (2011) 10222-10229.
- [53] A. Gulenko, L. F. Chungong, J. Gao, I. Todd, A. C. Hannon, R. A. Martin and J. K. Christie, *Atomic structure of Mg-based metallic glasses from molecular dynamics and neutron diffraction*, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 8504-8515.
- [54] M. Wakeda and Y. Shibutani, *Icosahedral clustering with medium-range order and local elastic properties of amorphous metals*, Acta Mater. 58 (2010) 3963-3969.
- [55] M. Lee, H. K. Kim and J. C. Lee, *Icosahedral medium-range orders and backbone formation in an amorphous alloy*, Met. Mater. Int. 16 (2010) 877-881.
- [56] Y. Q. Cheng, A. J. Cao, H. W. Sheng and E. Ma, *Local order influences initiation of plastic flow in metallic glass : effects of alloy composition and sample cooling history*, Acta Mater. 56 (2008) 5263-5275.
- [57] M. Li, C. Z. Wang, S. G. Hao, M. J. Kramer and K. M. Ho, *Structural heterogeneity and medium-range order in  $Zr_xCu_{100-x}$  metallic glasses*, Phys. Rev. B 80 (2009) 184201.
- [58] Z. C. Xie, T. H. Gao, X. T. Guo, X. M. Qin and Q. Xie, *Network connectivity in icosahedral medium-range order of metallic glass : A molecular dynamics simulation*, J. Non-Cryst. Solids 406 (2014) 31-36.
- [59] M. Lee, C. M. Lee, K. R. Lee, E. Ma and J. C. Lee, *Networked interpenetrating connections*



- of icosahedra : effects on shear transformations in metallic glass*, Acta Mater. 59 (2011) 159–170.
- [60] Z. W. Wu, M. Z. Li, W. H. Wang and K. X. Liu, *Hidden topological order and its correlation with glass-forming ability in metallic glasses*, Nat. Commun. 6 (2015) 1-7.
- [61] X. J. Liu, Y. Xu, X. Hui, Z. P. Lu, F. Li, G. L. Chen, J. Lu and C. T. Liu, *Metallic Liquids and Glasses : Atomic Order and Global Packing*, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 155501-155505.
- [62] A. Bunde and S. Havlin, *Fractals and Disordered Systems*, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [63] Z. Qiaoshi, et al., *General 2.5 power law of metallic glasses*, Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am. 113 (2016) 1714-1718.
- [64] Q. Zeng, Y. Kono, Y. Lin, Z. Zeng, J. Wang and S.V. Sinogeikin, *Universal fractional noncubic power law for density of metallic glasses*, Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 185502-185507.

# **Chapitre IV : Effet du recuit sur le comportement élastique du verre métallique monoatomique de Ta**

## 1. Introduction

Les verres métalliques présentent une résistance mécanique élevée avec une déformation pouvant atteindre 2 %, comparable à celle des matériaux cristallins les plus résistants [1–4]. Grâce à cette résistance exceptionnelle, les verres métalliques sont largement connus comme de nouveaux matériaux de structure prometteurs, bien qu'il existe de graves problèmes liés à l'absence d'écrouissage et à une ductilité limitée. Cependant, la compréhension de base de la structure et des propriétés mécaniques des verres métalliques est très peu développée. En général, les sciences des verres et des liquides sont beaucoup moins avancées que celles des matériaux cristallins. En réalité, comprendre la nature du verre et la transition vitreuse est considérée comme l'un des plus grands défis de la théorie de la matière condensée [5]. Dans des conditions ambiantes, les verres métalliques présentent une localisation distinctive de la déformation plastique en cisaillement [6], donnant lieu à des combinaisons de propriétés inhabituelles, par exemple une ductilité nulle mais une ténacité à la rupture élevée. Les propriétés mécaniques des verres métalliques leur confèrent un grand potentiel pour diverses applications structurales [7-10]. Les perturbations mécaniques, telles que la traction, la compression, la fatigue et la déformation par fluage, sont d'autres facteurs qui peuvent altérer la disposition atomique des verres métalliques dans certaines conditions de temps et de température, ce qui peut également affecter leur durée de vie. Dans ce contexte, Zhong et al. [11], à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, ont trouvé dans le verre métallique  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  que la transition d'une déformation localisée à une déformation non localisée est conditionnée par une température critique ( $195 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ ). Sur la base de données expérimentales combinées à des simulations numériques, Li et al. [12] ont étudié les évolutions structurales du verre métallique Ni-Hf-Mo sous un processus de déformation par cisaillement. Ils ont conclu que l'ajout de Mo au Ni-Hf réduit la plasticité du système en améliorant la résistance intrinsèque. Ils ont également suggéré que la connectivité entre divers clusters au niveau de la structure à l'échelle atomique et les comportements de cisaillement locaux sont corrélés à la réponse mécanique. De plus, Wong et al. [13] ont utilisé la simulation de la dynamique moléculaire pour étudier l'effet des contraintes de niveau atomique et de l'énergie de déformation atomique sur les propriétés dynamiques et mécaniques locales des verres métalliques  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$ . Ils ont remarqué que lors de la relaxation structurale, la diffusivité des atomes de Cu et Zr diminue, ce qui conduit à l'annihilation des sites défectueux et à la relaxation des contraintes atomiques affectant la dynamique locale.

Dans ce chapitre, et dans le cadre de la recherche de l'impact des contraintes externes sur les performances du verre, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet du processus de

recuit sur le comportement élastique du verre métallique monoatomique du Tantale (Ta). Nous avons également essayé de comprendre cet effet à travers les changements de structure ayant lieu après le traitement du recuit. Afin d'atteindre l'objectif visé dans cette étude, plusieurs techniques analytiques ont été mobilisées pour suivre l'évolution élastique et structurale au cours du temps de recuit sous différentes températures inférieures à la transition vitreuse.

## 2. Méthode de calcul

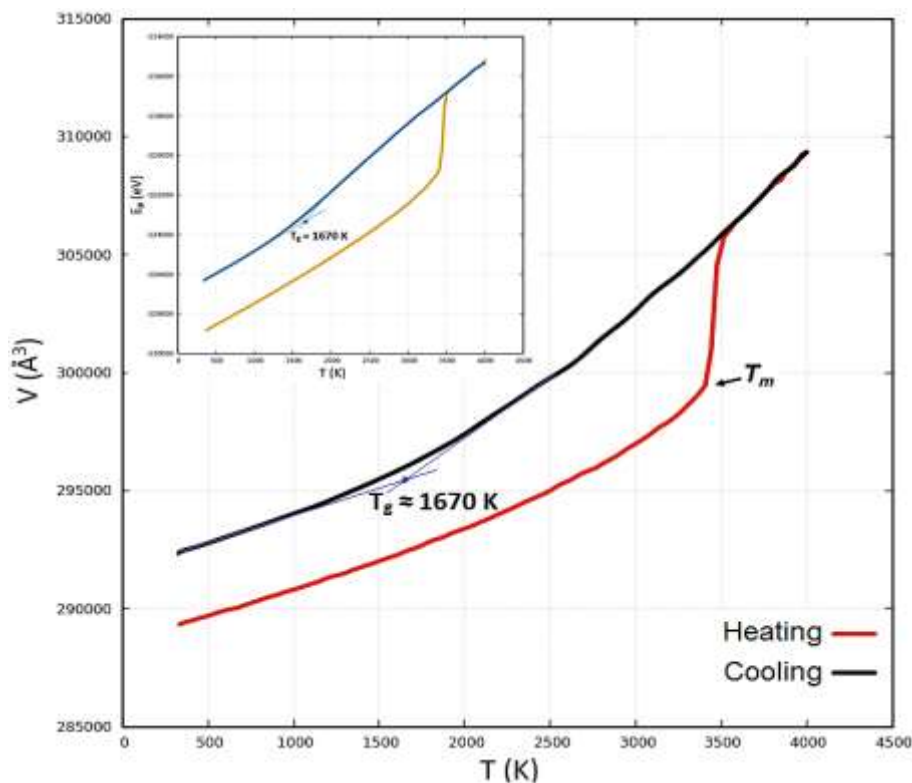
Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées par l'intermédiaire du code *LAMMPS* (*Large Scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator*) [14] afin d'étudier les propriétés élastiques et structurales du verre métallique monoatomique du Tantale (Ta). Initialement, nous avons créé une boîte de simulation contenant 16000 atomes selon un réseau bcc dont le volume global est d'environ  $(6.608 \times 6.608 \times 6.608) \text{ nm}^3$ . Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées pour imiter les propriétés en volume. L'algorithme de Verlet avec un pas de temps de 1 femto-seconde (fs) est adopté pour résoudre numériquement les équations du mouvement de Newton pour suivre les trajectoires des particules. Les forces d'interaction entre les atomes du système actuel sont modélisées selon l'approche semi-empirique de la méthode de l'atome entouré (*EAM*) dont le modèle a été présenté dans le deuxième chapitre [15-16], en particulier nous avons utilisé la paramétrisation développée par Ravelo et al. [17] pour décrire les interactions entre les atomes de Ta. L'histoire thermique suivie pour l'élaboration d'un état vitreux de Ta est la même que celle suivie dans le chapitre précédent. Premièrement, la boîte de simulation cristalline créée a été chauffée de 300 K jusqu'au-dessus de son point de fusion à 4000 K sans atteindre sa température d'ébullition. Le processus de chauffage est effectué sous l'ensemble statistique *NPT* (nombre constant de particules, pression constante et température constante). Deuxièmement, pour éviter tout effet de mémoire et pour empêcher les atomes de se souvenir leur environnement cristallin, le liquide obtenu est équilibré pendant 100 picosecondes (ps) sous l'ensemble statistique *NVT* (nombre constant de particules, volume constant et température constante) ; ce temps de relaxation est suffisant pour s'assurer que l'équilibre liquide est atteint. Enfin, la vitesse de refroidissement optimisée de  $10^{13} \text{ K/s}$  [18] est choisie pour faire tremper le système de 4000 K à 300 K afin de former l'état vitreux. Le processus de refroidissement est effectué sous l'ensemble statistique *NPT*. Le système est ensuite équilibré pendant 10 ps après son refroidissement pour stabiliser l'état vitreux obtenu. Le VM obtenu (désigné par l'échantillon tel que préparé) a ensuite été recuit à trois températures différentes (500 K, 900 K et 1100 K) pendant des durées comprises entre 0 et 10 ns. Ces températures de recuit ont été choisies en dessous de la température de transition vitreuse pour garantir que le système reste à l'état vitreux et ne se transforme pas à

l'état liquide. Ensuite, le système est soumis à un refroidissement rapide avec la même vitesse de refroidissement de  $10^{13}$  K/s, puis relaxé pendant 10 ps après chaque simulation sous des ensembles statistiques  $NVT$  et  $NPT$ . Avec cette méthode, nous avons obtenu 30 échantillons recuits, dix d'entre eux recuits à 500 K, dix à 900 K et dix à 1100 K. Ces échantillons sont désignés par Ta\_05\_x, Ta\_09\_x et Ta\_11\_x qui sont relatifs aux échantillons recuits à 500 K, 900 K et 1100 K, respectivement, où l'indice « x » représente le temps de recuit en ns.

### 3. Structure du verre préparé

#### a. Transition vitreuse

Notre étude a commencé par identifier la température de transition vitreuse afin de fixer les températures auxquelles le recuit peut-être effectué. Au cours du processus de fabrication du verre, le volume et l'énergie potentielle ont été suivis en fonction de la variation de la température pendant les processus de chauffage et de refroidissement. La **figure IV.1** présente l'évolution du volume du système en fonction de la température lors des opérations de chauffage et de trempé (la figure jointe montre l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de T(K)).



**Fig. IV.1** : Evolution du volume du système en fonction de la température au cours des processus de chauffage et de refroidissement. L'encart montre l'énergie potentielle correspondante en fonction de température.  $T_m$  représente la température de fusion,  $T_g$  représente la température de transition vitreuse.

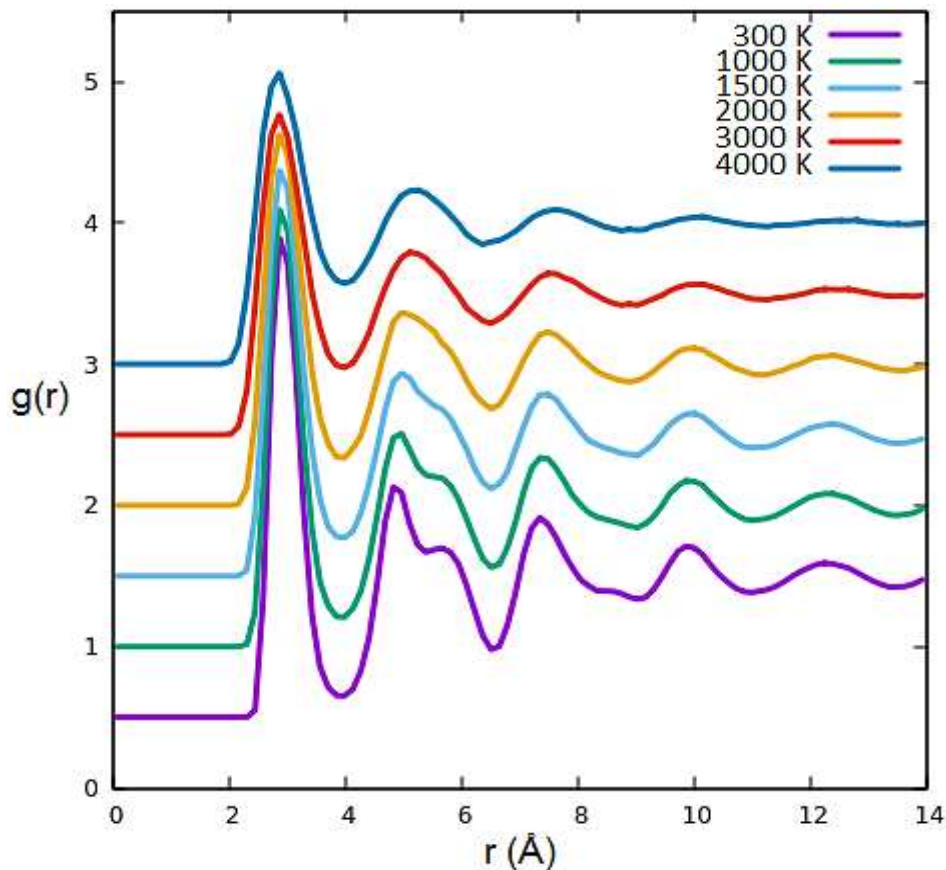
Le cristal initial, d'un volume de  $288.54 \text{ nm}^3$ , a subi un chauffage sous une vitesse de  $10^{12}$  K/s, cette vitesse du chauffage est suffisante pour aboutir à l'état liquide dans des temps des

simulations assez courtes et qui permet d'optimiser la durée du calcul. On voit bien que lorsque la température augmente le volume augmente continuellement jusqu'à un point qui correspond à la température de fusion du système où une discontinuité est observée dans la courbe. Après équilibrage du système étudié à 4000 K, nous démarrons le processus de refroidissement sous une vitesse de refroidissement de  $10^{13}$  K/s. Cette valeur élevée a empêché la cristallisation du système et les amas des atomes n'ont pas pu s'organiser assez rapidement, ce qui a conduit à une structure amorphe. On observe que le volume diminue progressivement avec la diminution de la température entre 4000 K et 3500 K. A ce stade (3500 K) et d'un point de vue thermodynamique, une grande quantité de cristaux est en équilibre avec la phase liquide et le système a une grande tendance à cristalliser pour une faible vitesse de refroidissement. En utilisant une vitesse de refroidissement élevée ( $10^{13}$  K/s), le liquide atteint un état de non-équilibre appelé « liquide surfondu » et la viscosité du système commence à augmenter rapidement et les atomes deviennent de moins en moins mobiles. La variation du volume lors du refroidissement suit une ligne quasi-droite approximativement parallèle à celle obtenue lors du chauffage et change sa pente à une température critique qui correspond à la transition vitreuse. L'intersection entre l'ajustement linéaire de la région liquide super-refroidi et celle du solide donne une estimation de la température de transition vitreuse [19]. Le résultat de ces ajustements suggère que  $T_g$  se trouve autour de 1670 K. Expérimentalement, le verre métallique monoatomique de Ta s'est révélé se vitrifier à 1650 K [20], ce qui est très proche de la valeur trouvée dans le présent travail. Cependant, nous mettons en garde le lecteur que cet accord pourrait être un pur hasard car la détermination de  $T_g$  dans la simulation *MD* n'est pas effectuée avec une grande précision et la méthode pour la calculer est toujours en discussion [21]. En outre, comme illustré dans la capture insérée à la [figure IV.1](#), la même procédure a été suivie pour la détermination de  $T_g$  à partir de la variation de l'énergie potentielle en fonction de la température. Cette variation produit la même valeur de la transition vitreuse. On note que la différence de volume entre le début du chauffage et la fin du refroidissement est due à un excès de volume libre hors équilibre généré lors d'une solidification rapide, qui reste à l'origine de l'explication de plusieurs mécanismes et phénomènes dans les verres métalliques [22].

### **b. Analyse structurale**

Comme déjà présenté dans le deuxième chapitre, la fonction de distribution radiale (*RDF*) est un outil utilisé pour décrire la structure des verres métalliques en fonction de la détermination de la probabilité de trouver le premier, le deuxième ... le  $n^{\text{ième}}$  voisin d'un atome situé à une distance  $r$  d'un autre atome référentiel. Cette fonction permet également de suivre l'évolution des nombres de coordination par un choix judicieux (optimal) d'un rayon de coupure

[23-26]. La **figure IV.2** illustre les fonctions  $g(r)$  obtenues pendant le processus de refroidissement ; toutes les courbes sont décalées afin de clarifier la variation entre leurs positions des pics. Sur cette figure, nous pouvons voir clairement que pendant le processus de trempe, le premier pic de  $g(r)$  devient plus net, ce qui permet de prédire qu'une amélioration en termes de *SRO* est atteinte lorsque la température diminue. Au début du processus de refroidissement à hautes températures, une atténuation constante est observée au-delà des 1<sup>ers</sup> et 2<sup>èmes</sup> pics, ce qui suggère l'absence de toute corrélation entre les atomes au *MRO* et qui est synonyme d'un état liquide désordonné.

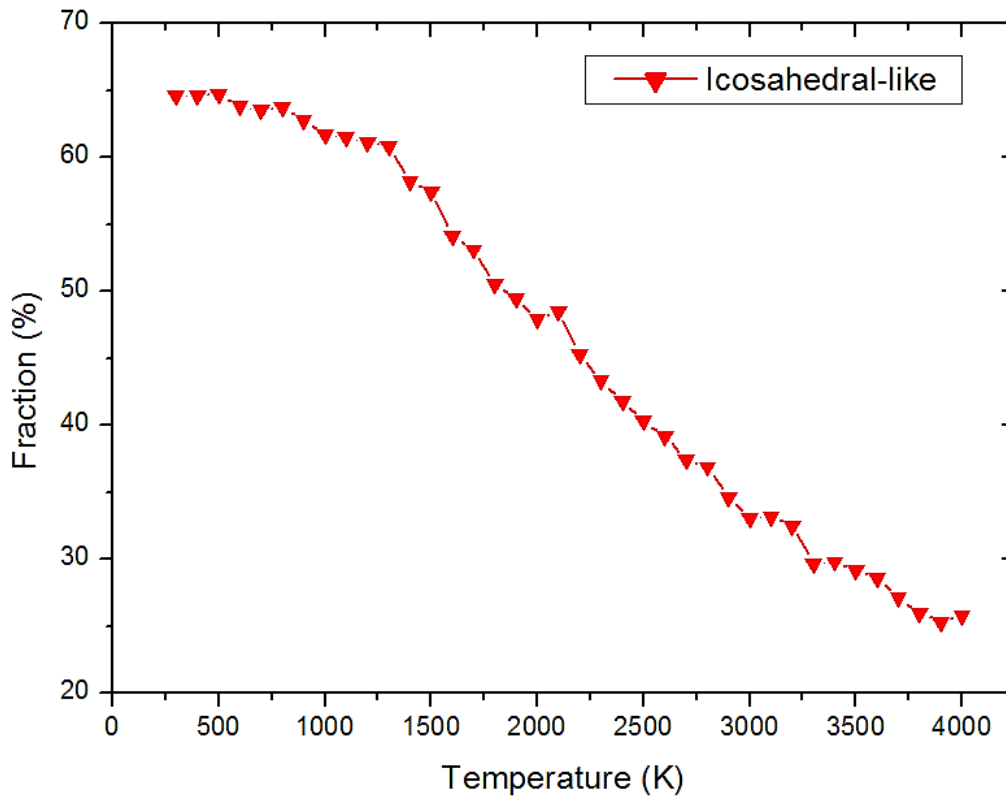


**Fig. IV.2 :** Evolution de la fonction de distribution radiale au cours du processus de refroidissement rapide. Les courbes sont décalées pour des raisons de clarté.

Au fur et à mesure que la température diminue, le deuxième pic commence à se subdiviser en deux sous-pics montrant la transition du système d'un état liquide à un état dit liquide surfondu à une température qui correspond à la transition vitreuse ( $T_g$ ). À 300 K, la subdivision du deuxième pic devient plus prononcée, ce qui est considéré comme un indicateur fondamental de la formation de l'état vitreux [18,21,26].

Les verres métalliques sont caractérisés par une structure de type icosaédrique modélisée par les polyèdres de Voronoi en termes de *SRO* que l'on peut déterminer par la technique de tessellation de Voronoi [18,23]. La **figure IV.3** présente la variation des polyèdres de type

icosaédrique pendant le processus de trempe. Nous observons à partir de cette figure que la quantité des clusters de type icosaédrique augmente pendant le processus de refroidissement au fur et à mesure que la température diminue progressivement. Cette amélioration au niveau des polyèdres de type icosaédriques pendant le processus de la solidification joue un rôle important et se comporte comme une barrière devant la nucléation et inhibe la formation de toute autre phase cristalline à long terme et contribue ensuite à la formation de l'état vitreux.



*Fig. IV.3 : Evolution des polyèdres de type icosaédriques au cours de trempe du verre métallique monoatomique de Ta préparé.*

#### 4. Recuit du verre métallique monoatomique du Ta

Après identification de la température de transition vitreuse du verre monoatomique de Ta, le traitement thermique par recuit a été réalisé par relaxation structurale du système à 500 K, 900 K et 1100 K pour différentes durées allant de 0 à 10 ns. Ces trois températures sont choisies en dessous de la transition vitreuse ( $T \leq 0,7 T_g$ ) afin d'éviter toute cristallisation lors du traitement thermique. Les propriétés physiques de ces échantillons recuits sont données dans le [tableau IV.1](#) avec leurs températures et temps de recuit. On observe à partir de ce tableau que pour 500 K le volume, la densité et le volume libre restent presque constants pour tous les temps de recuit avec une petite variation en termes de ces propriétés physiques à des temps de recuit élevés. Pour 900 K, le volume et le volume libre commencent à diminuer progressivement en fonction de l'augmentation du temps de recuit tandis que la densité augmente. Concernant



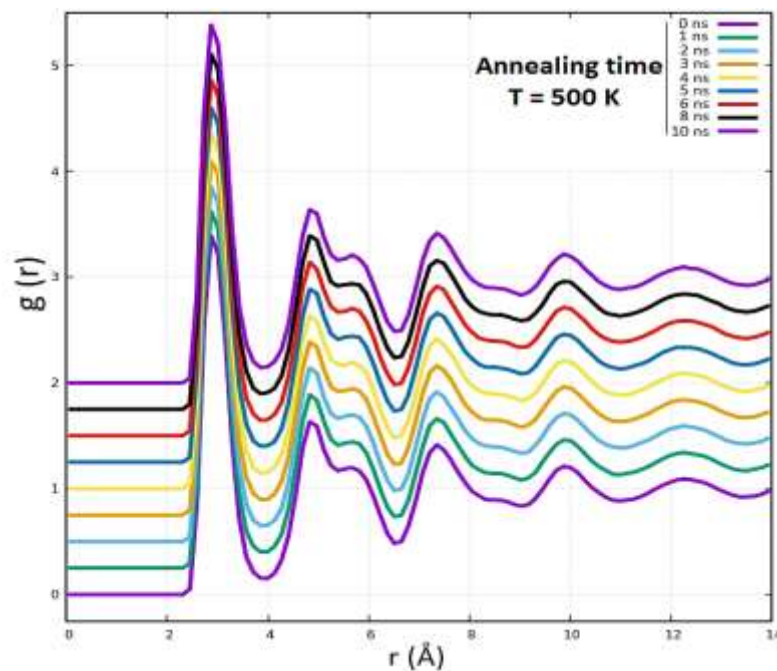
1100 K, au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, on constate une nette variation en termes de ces propriétés physiques : le volume diminue, la densité augmente de 16.40 à 16.44 g/cm<sup>3</sup> et le volume libre diminue de 0.25 à 0.07%. À partir de ce tableau, nous concluons que le volume libre diminue après le processus de recuit, en particulier pour les températures et les temps de recuit élevés. Ainsi, nous pouvons suggérer que le processus de recuit peut réduire la quantité de volume libre accumulée pendant la formation du verre par solidification rapide.

**Tableau IV.1 : Propriétés physiques des échantillons recuits.**

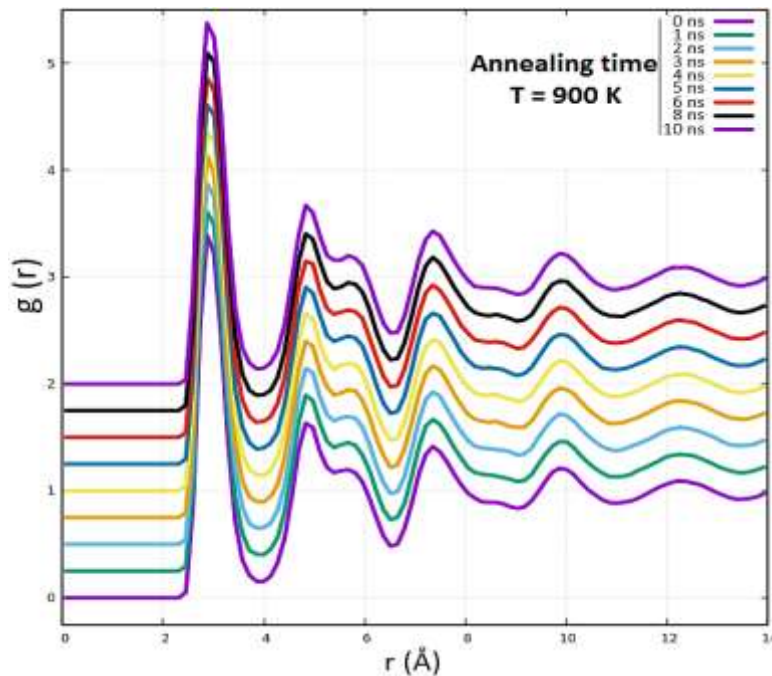
Echantillon	T(K) de recuit	Temps de recuit (ns)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume libre $\Delta V/ V_0$ (%)
Ta_05_01	500	1	292696.67	16.41	0.15
Ta_05_04		4	292691.61	16.41	0.15
Ta_05_08		8	292672.02	16.41	0.14
Ta_05_10		10	292674.53	16.42	0.14
Ta_09_01	900	1	292916.02	16.41	0.23
Ta_09_04		4	292687.35	16.42	0.15
Ta_09_08		8	292619.35	16.43	0.13
Ta_09_10		10	292528.35	16.43	0.10
Ta_11_01	1100	1	292970.07	16.40	0.25
Ta_11_04		4	292889.37	16.41	0.22
Ta_11_08		8	292664.03	16.42	0.14
Ta_11_10		10	292449.51	16.44	0.07

De plus, afin de contrôler la persistance de l'état amorphe du système pendant le recuit, la fonction de distribution radiale (*RDF*) a été calculée pour les échantillons obtenus après recuit. Les **figures IV.4, IV.5 et IV.6** représentent les fonctions *RDF* pour différents échantillons recuits à 500 K, 900 K et 1100 K, respectivement. A partir de l'analyse visuelle des trois graphiques, nous voyons qu'aucun changement significatif ne peut être détecté dans les courbes

$g(r)$  pendant le recuit, en particulier à 500 K. D'un autre côté, nous observons que les positions des pics et leurs intensités n'ont pas été affectées par le processus de recuit aux trois températures (500 K, 900 K et 1100 K) et pendant les temps de recuit courts allant de 0 à 3 ns.



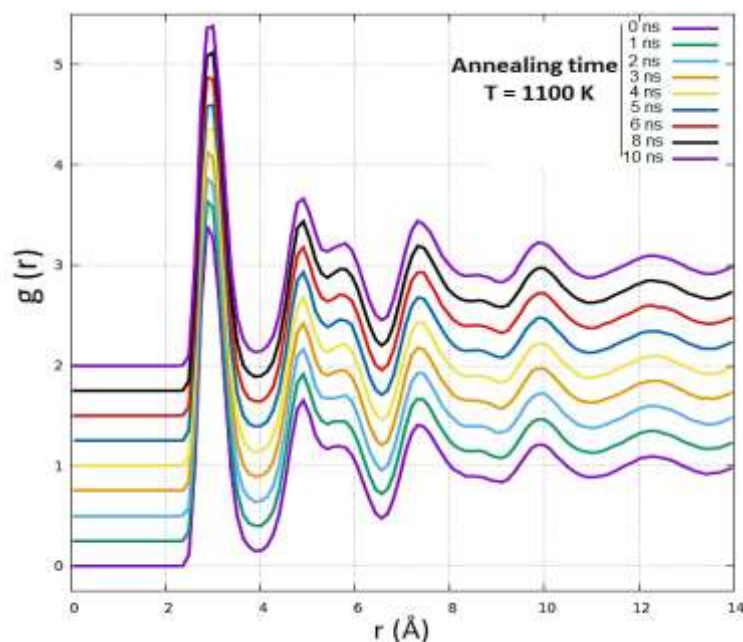
**Fig. IV.4 :** Fonctions RDF pour différentes durées sous processus de recuit à  $T = 500$  K. Les courbes sont décalées pour plus de précision en comparaison.



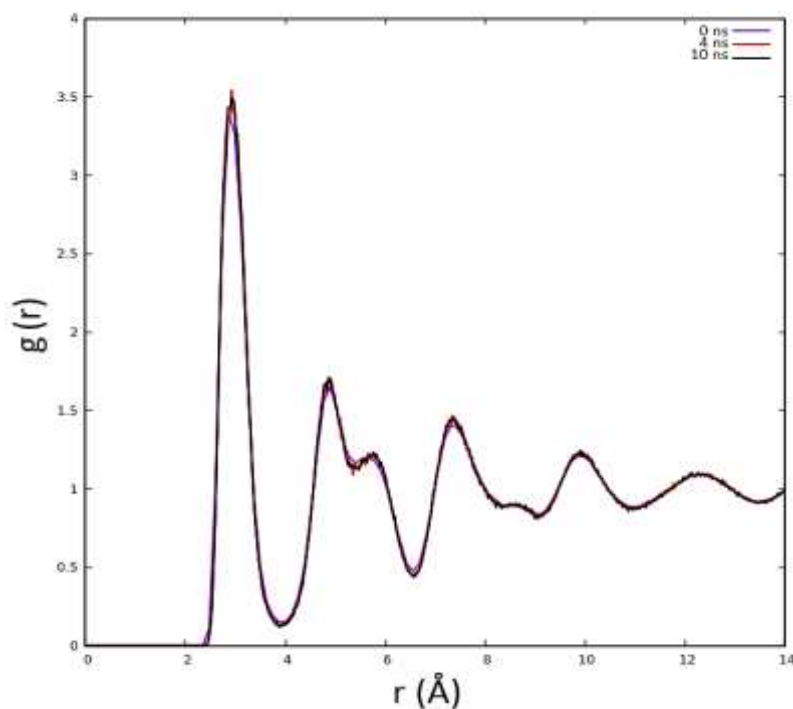
**Fig. IV.5 :** Fonctions RDF pour différentes durées sous processus de recuit à  $T = 900$  K. Les courbes sont décalées pour plus de précision en comparaison.

Cependant, un petit décalage au niveau du premier pic relatif aux temps de relaxation moyens à élevés (4 à 10 ns) a été observé à 1100 K. Ces petites perturbations constatées sur le premier

pic de  $g(r)$  (figures IV.7 et IV.8) sont dus à la vibration et à la diffusion des atomes. Ensuite, aucune variation majeure n'est trouvée pour les autres pics, ce qui signifie que la structure en termes du *MRO* n'a pas considérablement changée. La subdivision du deuxième pic en deux sous-pics, qui est l'indicateur fondamental de la formation de l'état vitreux, reste invariante pendant tout le recuit à différentes températures et pendant différents temps de recuit.



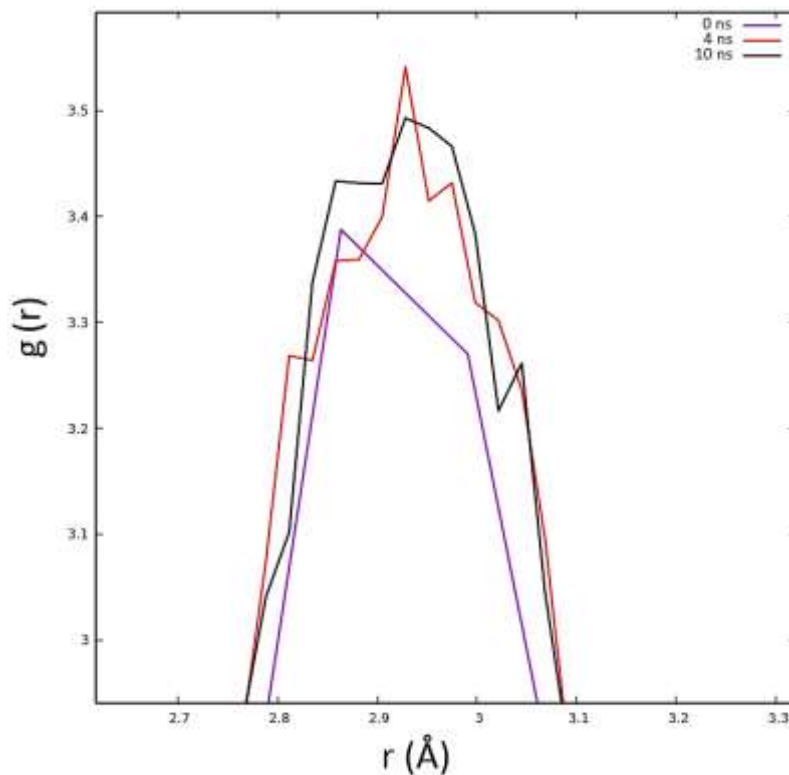
**Fig. IV.6 :** Fonctions RDF pour différentes durées sous processus de recuit à  $T = 1100$  K. Les courbes sont décalées pour plus de précision en comparaison.



**Fig. IV.7 :** Comparaison des RDF pour des durées de 0, 4 et 10 ns en recuit à  $T = 1100$  K.

Enfin, nous pouvons confirmer que tous les échantillons ont conservé l'état amorphe et aucun

signe de cristallisation ne peut être observé lors du traitement de recuit pour les températures et les durées considérées. Nous mentionnons que les temps de recuit considérés sont très courts par rapport aux temps expérimentaux. Ceci est généralement inhérent à la simulation MD qui limite l'échelle de temps étudiée au régime nanométrique [27] et dans certains cas faciles (potentiels simples) à l'échelle microseconde [28]. Néanmoins, nous pensons qu'un traitement thermique des verres métalliques à l'échelle de la nanoseconde peut produire un certain changement dans la structure au niveau atomique qui n'est pas détectable macroscopiquement. Ce changement de structure atomique pourrait être responsable de toute altération des propriétés physiques et mécaniques des verres métalliques sous processus de recuit. Cela ne doit pas être comparé directement aux résultats expérimentaux mais peut être très utile pour comprendre et prédire les comportements expérimentaux de ce genre de matériaux sous traitement thermique.



*Fig. IV.8 : Zoom du premier pic de  $g(r)$  sous recuit à  $T = 1100$  K pour 0, 4 et 10 ns.*

## 5. Propriétés élastiques – Effet du recuit

Le comportement mécanique des matériaux en régime élastique, suivant la loi de Hooke [29], peut être caractérisé quantitativement par la détermination des constantes de compliance élastiques ou simplement des constantes élastiques [30]. Ces constantes reflètent la propension d'un matériau à se déformer en réponse à des forces externes données et donc rendent compte de la rigidité du matériau. Elles relient le tenseur des contraintes à celui des déformations. D'un autre côté, les constantes élastiques permettent de calculer divers paramètres

thermodynamiques et mécaniques tels que le module d'Young, le module de cisaillement, le module de compressibilité et le coefficient de Poisson..., ce qui permet de fournir des propriétés mécaniques importantes des matériaux (coefficients de rigidité élastique, résistance, dureté...) [31]. Ils sont exprimés par des équations mathématiques qui sont développées à partir de l'expansion de la série de Taylor de la densité d'énergie de déformation. Expérimentalement, et pour les petites déformations, les constantes élastiques sont mesurées en perturbant le matériau par des ondes ultrasonores jouant sur l'optimisation de la fréquence des ondes longitudinales et de la fréquence des ondes de cisaillement, afin de solliciter le système atomique par vibrations [32]. Grâce au développement des méthodes de calcul, plusieurs logiciels ont mis en œuvre des algorithmes pour le calcul de ces propriétés élastiques des matériaux [33]. En utilisant les mêmes paramètres de perturbation dans toutes nos données de simulations, la variation des constantes élastiques du verre métallique monoatomique du Ta sous traitement thermique par recuit est représentée ci-dessous. Les composantes du tenseur d'élasticité sont liées à la dérivée seconde de l'énergie potentielle  $U$  par la relation suivante [34] :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (IV. 1)$$

Où  $V$  représente le volume du système,  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j$  désignent respectivement des petites déformations dans les directions  $i$  et  $j$ . Dans les matériaux isotropes, les propriétés élastiques telles que le module de compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le coefficient du poison ( $\nu$ ) et le module d'Young ( $E$ ) sont obtenus à partir des constantes élastiques par les expressions suivantes [14,31,34] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (IV. 2)$$

$$G = C_{44} \quad (IV. 3)$$

$$\nu = \frac{1}{(1 + C_{11}/C_{12})} \quad (IV. 4)$$

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (IV. 5)$$

On note que la validité de ces équations est tributaire de l'obtention d'un matériau isotrope. En général, les verres métalliques sont isotropes mécaniquement et se prêtent donc normalement à l'utilisation de ces équations. Cela dit, nous avons tout de même vérifié cette propriété à travers le calcul du coefficient d'anisotropie et qui a montré que tous nos échantillons sont bien isotropes (voir [tableau IV.3](#) en bas).

### a. Constantes élastiques

Le **tableau IV.2** montre les valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenues pour les échantillons traités pour différents temps de recuit aux trois températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K). A partir des résultats obtenus, nous pouvons observer que  $C_{11}$  augmente au début du processus de recuit et se sature après un certain temps qui dépend de la température du recuit. Le même scénario peut être dégagé pour  $C_{44}$  comme indiqué dans le tableau, à l'exception d'une petite différence détectée pour les courtes durées de recuit. En effet, au début du processus de recuit à 1100 K, on remarque que  $C_{44}$  augmente fortement et commence à stagner pendant les temps de recuit moyens puis augmente pour les temps longs. Au contraire, un comportement inverse a été trouvé pour  $C_{12}$  qui montre une forte diminution à des températures moyennes et élevées proches de la  $T_g$  (900 K et 1100 K, respectivement). De plus, aucun changement considérable pour  $C_{12}$  ne peut être détecté à 500 K.

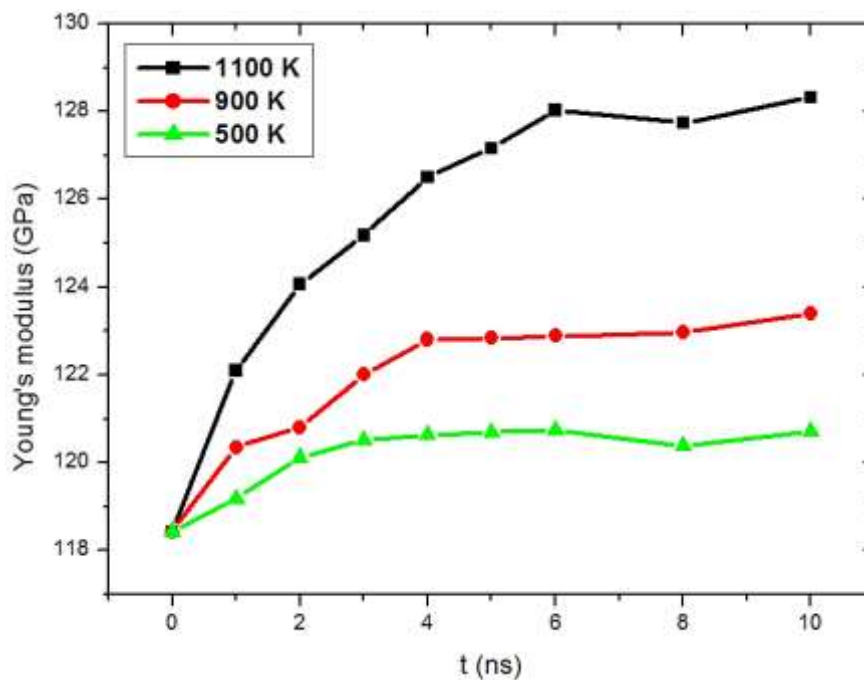
**Tableau IV.2** : Variation des constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) en fonction des temps de relaxation pour les trois températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K).

Temps de recuit (ns)	500 K			900 K			1100 K		
	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
0	229.83	144.37	41.41	229.83	144.37	41.41	229.83	144.37	41.41
2	231	144.23	43.04	231.26	143.95	43.05	233	143.13	45.09
4	231.42	144.26	43.21	232.05	143.16	43.38	234.43	142.64	44.96
6	231.49	144.24	43.65	232.15	143.2	44.22	235.43	142.45	45.12
8	231.27	144.3	43.39	232.17	143.16	45.23	235.28	142.53	45.8
10	231.48	144.25	43.43	232.49	143.14	45.3	235.69	142.48	45.96

Enfin, à partir de ces résultats, il est clair que lors du traitement thermique par processus de recuit, l'augmentation des températures de vieillissement près de la transition vitreuse et l'augmentation du temps de relaxation, sont deux facteurs qui affectent les constantes élastiques. Nous suggérons que ces variations en termes de constants élastiques peuvent être liées à un processus activé thermiquement (mécanisme de diffusion) qui modifie la structure du verre.

## b. Module de Young

Les modules élastiques (module de Young) caractérisent la rigidité des matériaux et mesurent la résistance des matériaux aux déformations élastiques. Les modules élastiques peuvent être déterminés à partir de la courbe contrainte-déformation comme la pente de la partie linéaire de cette courbe et peuvent être affectés par divers paramètres [35-36]. Le module de Young est décrit par le rapport de la contrainte longitudinale à la déformation et le module de cisaillement est exprimé par le rapport de la force tangentielle par unité de surface à la déformation angulaire du corps. Ces paramètres physiques peuvent être calculés à l'aide des équations IV.2- IV.5. La **figure IV.9** illustre la variation du module de Young ( $E$ ) en fonction du temps de recuit pour les trois températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K).



*Fig. IV.9 : Evolution du module de Young en fonction du temps de recuit pour les différentes températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K).*

A partir de cette courbe, on remarque que le module de Young est presque constant tout au long du processus de recuit pendant tous les temps de relaxation à 500 K, cette conservation peut être due à la faible mobilité atomique à 500 K et le système conserve le même comportement élastique tout au long du processus de recuit. De plus, lorsque la température de recuit est augmentée à 900 K, nous pouvons voir que le module d'Young passe de 118.5 à 123.5 GPa lorsque le temps de recuit varie de 0 à 10 ns. Ce résultat peut être lié au traitement thermique qui favorise une certaine mobilité atomique du système qui réduit le volume libre (**tableau IV.1**) et élimine les contraintes résiduelles accumulées au niveau des systèmes métastables lors de leur élaboration avec un processus de solidification rapide. Ces mécanismes sont souvent



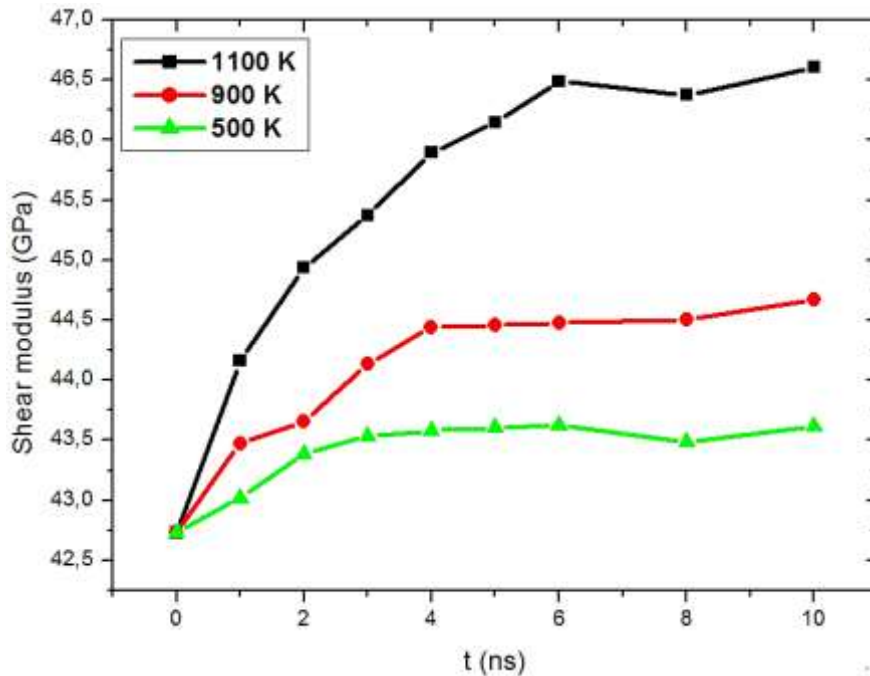
appelés densification du système et annihilation de volume libre [37]. Ensuite, pour mieux comprendre l'impact de ces mécanismes, nous avons suivi l'évolution du module de Young pour la température de recuit de 1100 K. Le processus de recuit à cette dernière température (1100 K) s'est traduit par une augmentation plus forte du module d'Young à partir de 118.5 à 128.4 GPa après 10 ns de recuit. De tous ces résultats, nous pouvons confirmer que le traitement thermique améliore le module de Young du verre métallique monoatomique de Ta. Cette amélioration en termes de module élastique rend le système plus rigide en subissant un fort durcissement afin de faire face et de répondre aux besoins des applications industrielles qui nécessitent des matériaux plus durs et rigides. Globalement, ces résultats sont en bon accord avec ceux récemment trouvés par Jiang et al. [38] utilisant un traitement thermo-cyclique. Dans cette étude expérimentale, les auteurs ont constaté que le processus de recuit par la relaxation à des courtes durées présente un rajeunissement important par rapport à celui obtenu pour des durées longues. De plus, nos résultats sont également en bon accord avec les résultats expérimentaux de Zhang et al. [32] qui ont étudié l'évolution des propriétés structurales et élastiques d'un verre métallique à base de Zr lors d'un recuit en dessous de la température de transition vitreuse. Ils ont constaté que pendant le processus de recuit, les modules élastiques augmentent au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, et la densité augmente tandis que le volume libre diminue (un bon accord avec notre constatation dans le [tableau IV.1](#)).

### c. Module de cisaillement

Pour caractériser la résistance du verre métallique monoatomique du Ta à la déformation en cisaillement, nous avons calculé le module de cisaillement ( $G$ ) défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation de cisaillement. L'évolution du module de cisaillement pendant les temps de recuit pour les trois températures de vieillissement (500 K, 900 K et 1100 K) est présentée sur la [figure IV.10](#). À partir de ces courbes, nous pouvons voir que la variation du module de cisaillement suit le même comportement que celui du module de Young pendant tous les processus de recuit. Tout d'abord, à 500 K, le module de cisaillement reste presque constant pendant tous les temps de maintien sauf une petite augmentation constatée au début du recuit. Deuxièmement, le module de cisaillement commence à augmenter lorsque la température de recuit atteint 900 K. Ensuite, une forte augmentation (de 42.75 à 46.75 GPa) est observée pour la température de recuit de 1100 K. Cette amélioration en termes de module de cisaillement peut être expliquée par une diminution jusqu'à annulation des bandes de cisaillement comme suggéré par Zhang et al. [32], ainsi qu'une élimination des contraintes résiduelles déjà accumulées à proximité du volume libre. Au cours du recuit, ce volume libre est réduit jusqu'à annihilation afin de développer une résistance du verre métallique à la localisation des bandes



de cisaillement qui a conduit au final au durcissement du système étudié. Enfin, après la comparaison de nos investigations avec celles trouvées dans les références [32,38], nous pouvons conclure que le processus de recuit à une température de vieillissement en dessous de la transition vitreuse (sans atteindre la transition de phase), a conduit à un rajeunissement et confère au verre métallique monoatomique de Ta un fort durcissement.



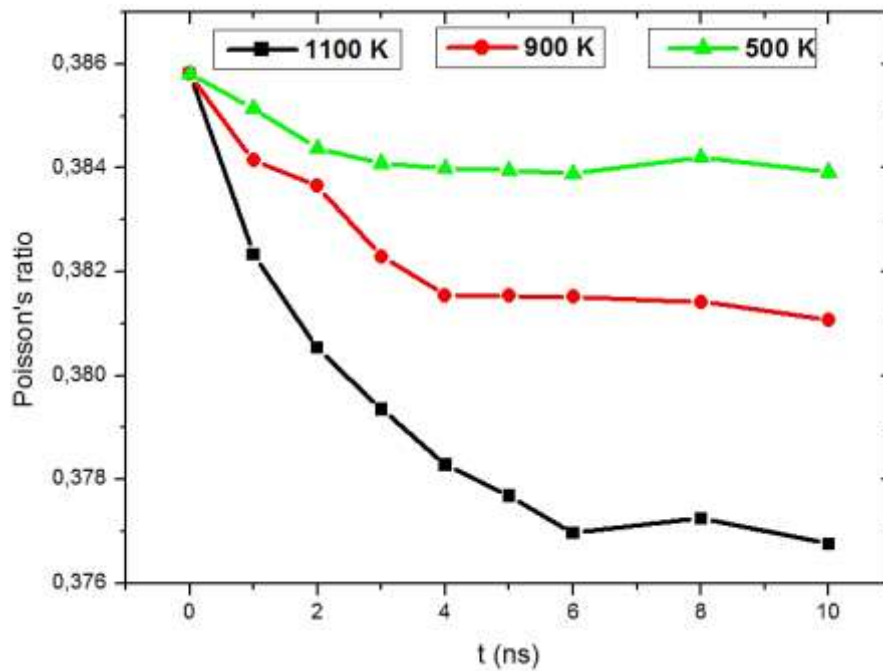
*Fig. IV.10 : Variation du module de cisaillement en fonction du temps de recuit sous différentes températures (500 K, 900 K et 1100 K).*

Cette évolution se traduit par l'amélioration d'un obstacle à la création des zones de transformation en cisaillement (*STZs*) et le développement d'une barrière de résistance à la localisation des bandes de cisaillement (*SBs*) tout en réduisant le volume libre et en contribuant à la densification du système par la diffusion des atomes remplissant le vide créé lors du processus de trempe. Ceci conduit par la suite au durcissement du système tout en résistant à la déformation plastique résultant de la localisation des bandes au niveau du volume libre.

#### **d. Coefficient de Poisson**

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est un autre paramètre qui caractérise le comportement élastique des matériaux. Ce coefficient présente le rapport de la déformation de contraction relative (déformation transversale, latérale ou radiale) normale à la charge appliquée - à la déformation d'extension relative (ou déformation axiale) dans le sens de la charge appliquée. Dans la plupart des matériaux, les valeurs du coefficient de Poisson sont comprises entre -1 et 0.5 mais généralement positives autour de 0.3 et peuvent être négatives pour certains matériaux artificiels et naturels [35]. Dans le cas le plus général, le coefficient de Poisson dépend de la

direction d'allongement, mais pour les matériaux isotropes il en est indépendant. Par conséquent, pour les matériaux isotropes, il permet de connecter directement le module de cisaillement ( $G$ ) au module de Young ( $E$ ) et donne un certain synonyme à la plasticité des matériaux. La **figure IV.11** montre une évolution du coefficient de Poisson (*Eq. IV.4*) en fonction des températures de recuit pendant des temps allant de 0 à 10 ns. À partir de cette figure, nous pouvons observer que l'évolution du coefficient de Poisson est inversement homologue à celles du module de Young et du module de cisaillement pour tous les processus de recuit et que sa plage de variation est toujours comprise entre 0.377 et 0.386.



**Fig. IV.11** : Evolution du coefficient de Poisson en fonction du temps de maintien correspondant aux températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K).

De plus, pour 500 K, le coefficient de Poisson est invariant pendant tout le recuit, alors qu'une petite diminution a été constatée à 900 K. Enfin, pour une température de recuit de 1100 K, le coefficient de Poisson diminue au fur et à mesure que le temps de recuit augmente. Cette constatation est directement liée à une diminution de la plasticité lorsque le processus de recuit est réalisé près de la transition vitreuse, et pourrait ensuite fournir des lignes directrices utiles pour le développement d'une certaine résistance du verre métallique monoatomique du Ta à la déformation plastique par l'augmentation du module de cisaillement qui se comporte comme un obstacle devant la localisation des bandes de cisaillement (*SBs*). Notre explication est confirmée par l'étude réalisée par Bai et al. [39] dans leur étude du coefficient de Poisson et de la plasticité des verres métalliques en vrac de CuZrAl. Ils ont trouvé une forte corrélation entre le coefficient de Poisson et la plasticité. Plus précisément, ils ont constaté que l'évolution du comportement plastique du système étudié est similaire à celle du coefficient de Poisson et suit

la même variation en fonction de la variation de la composition du système de CuZrAl.

### e. Elasticité isotrope

Le rapport d'anisotropie «  $a$  », défini comme le rapport de  $C_{44}$  à  $1/2 (C_{11} - C_{12})$ , fournit une prévision de l'isotropie / anisotropie du système [33]. Pour les matériaux isotropes, ce rapport est égal ou proche de l'unité ce qui signifie que  $C_{44}$  est égal à  $\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ . Le **tableau IV.3** montre l'évolution de ce rapport en fonction des temps de recuit pour différentes températures de traitement thermique. Nous pouvons voir que pour tous les échantillons considérés, ce rapport fluctue autour de l'unité. Cela signifie que le système recuit conserve son comportement isotrope pendant tout le processus de recuit. Ce résultat est en accord avec l'idée que les verres métalliques amorphes sont des matériaux isotropes. Cette découverte confirme également que notre système recuit conserve sa phase désordonnée pendant tous les temps de maintien et sous diverses températures de recuit. Ce résultat nous a permis de calculer des modules élastiques ( $E, B, G, \nu$ ) basés sur les relations isotropes sans erreur considérable.

**Tableau IV.3** : Rapport d'anisotropie de  $C_{44}$  à  $1/2 (C_{11} - C_{12})$  pour divers temps de recuit et sous différentes températures.

$a = \frac{C_{44}}{\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})}$			
Temps de recuit (ns)	Température de recuit		
	500 K	900 K	1100 K
<b>0</b>	0.97	0.97	0.97
<b>2</b>	0.99	0.99	1.00
<b>4</b>	0.99	0.98	0.98
<b>6</b>	1.00	0.99	0.97
<b>8</b>	1.00	1.01	0.99
<b>10</b>	1.00	1.01	0.99

## 6. Comportement dynamique du système sous traitement thermique

### a. Déplacement carré moyen

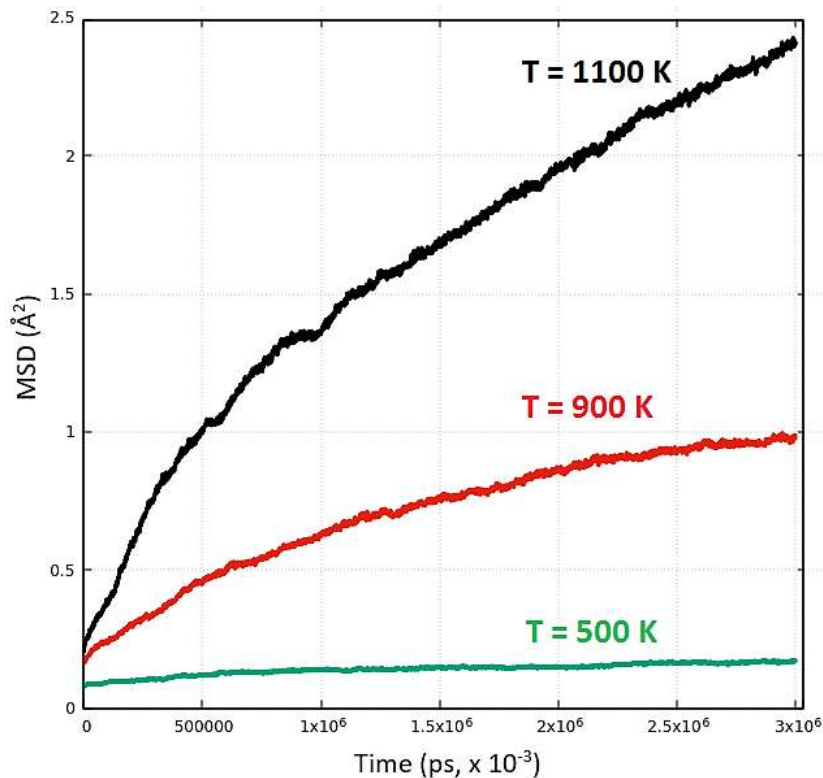
En utilisant le déplacement carré moyen ( $MSD$ ) et le coefficient d'autodiffusion ( $D$ ), le comportement dynamique du  $VM$  sous vieillissement est étudié en fonction du processus de relaxation structurale à chaque température (500 K, 900 K et 1100 K) pendant 3 ns. Le  $MSD$  est un indicateur qui révèle à quelle vitesse les atomes peuvent être transportés dans le système recuit pendant le traitement thermique ; il est donné par l'équation suivante [40] :

$$MSD = \langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(t_0)|^2 \rangle \quad (IV. 6)$$

Dans cette équation, le  $MSD$  est exprimé en fonction du temps par une moyenne d'ensemble où  $N$  désigne le nombre total d'atomes du système recuit,  $r_i(t)$  et  $r_i(t_0)$  représentent les positions de l'atome  $i$  au temps  $t$  et  $t_0$ , respectivement. Selon l'équation d'Einstein, le coefficient d'autodiffusion ( $D$ ) est dérivé du  $MSD$  comme [40] :

$$D(T) = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial MSD}{\partial t} \quad (IV. 7)$$

Au cours de la relaxation structurale du système recuit, le comportement du  $MSD$  en fonction du temps a été suivi et représenté sur la [figure IV.12](#).

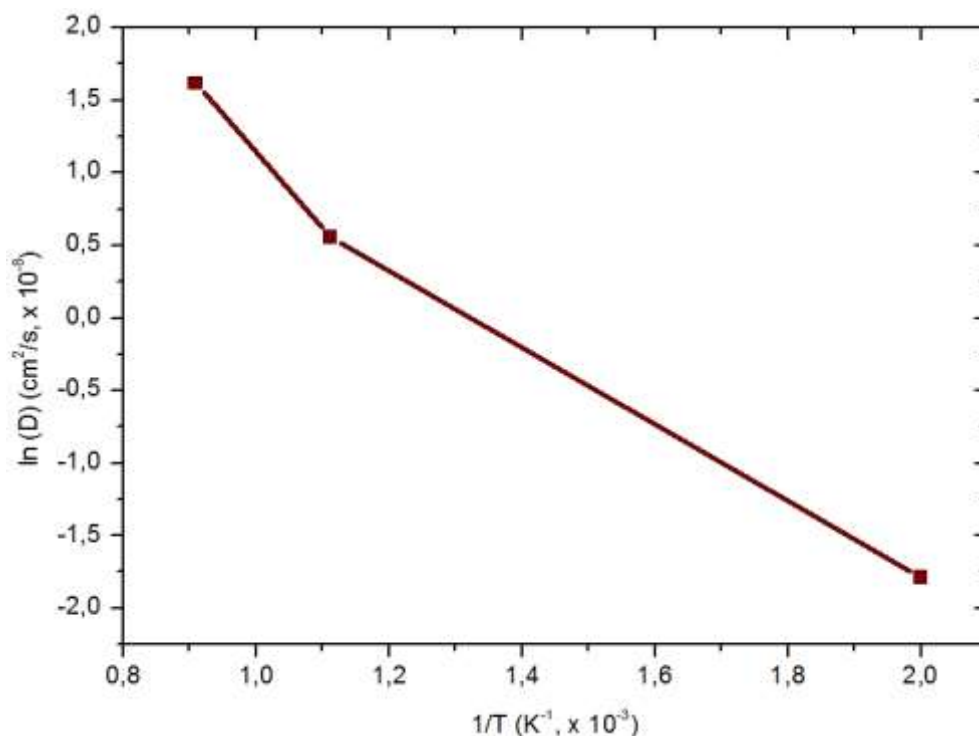


*Fig. IV.12 : Déplacement quadratique moyen versus pas de temps à 500 K, 900 K et 1100 K.*

D'après ces résultats, nous pouvons voir que le processus de diffusion est plus important pour les températures élevées, comme prévu. De plus, comme illustré dans la courbe à 1100 K, le *MSD* montre deux régimes, le premier appelé régime balistique et le dernier représente le régime diffusif. Plus précisément, lors des simulations de diffusion, le régime balistique peut être justifié par le fait que tous les atomes quittent leurs positions initiales d'équilibre, ce qui nécessite par la suite un certain temps pour établir l'équilibre thermique. Cependant, dans le régime diffusif, le *MSD* augmente linéairement avec le temps. Le même scénario est observé pour 900 K, à la seule différence que le niveau de diffusion est moins important. Pour 500 K, nous pouvons suggérer que la diffusion est relativement faible.

### b. Coefficient d'autodiffusion

Pendant la relaxation structurale, la mobilité atomique a été décrite par le coefficient d'autodiffusion ( $D$ ), qui a été tracé à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe *MSD* en fonction du temps. La [figure IV.13](#) montre le tracé d'Arrhenius de  $D$  en fonction de l'inverse de la température de vieillissement. Nous voyons que le tracé n'est pas parfaitement linéaire, ce qui peut être lié à la détermination de  $D$  à partir de la courbe *MSD*.



**Fig. IV.13 :** Coefficient de diffusion ( $D$ ) en fonction de l'inverse de la température.

En effet, l'équation IV.6 peut être approchée par un ajustement linéaire du *MSD* après le régime balistique, mais pour les basses températures, ce régime peut s'étendre sur des centaines de ns

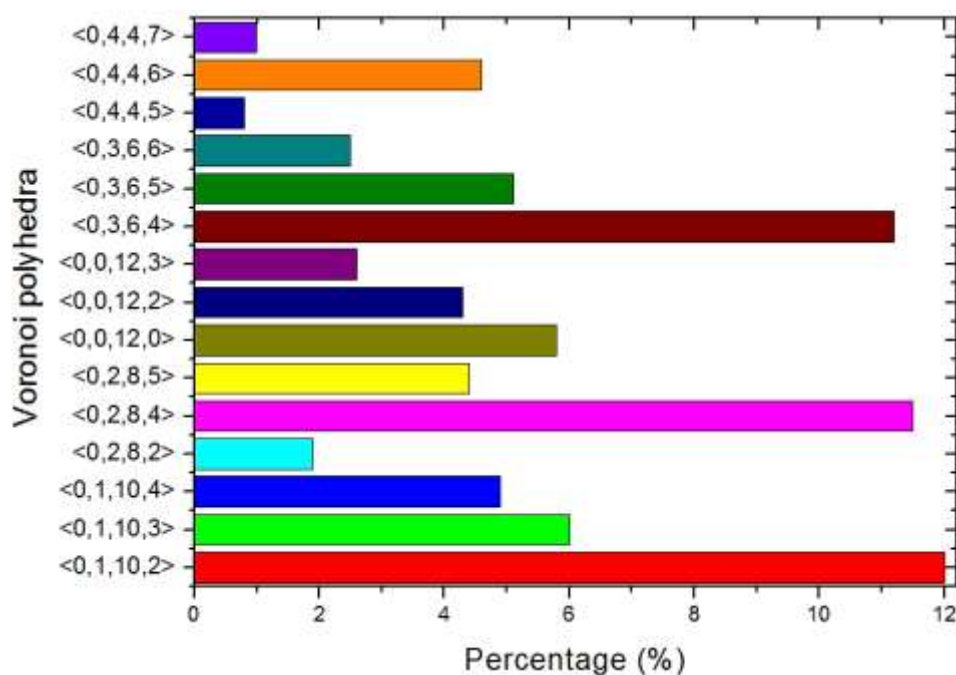
à  $\mu\text{s}$ , ce qui est au-delà de l'échelle de temps considérée dans la présente étude. Cependant, nous pouvons toujours exploiter le résultat de diffusion du coefficient en se référant à leur ordre de grandeur et non à leurs valeurs exactes. Afin d'établir un lien entre la variation des propriétés élastiques et la mobilité atomique, la projection du comportement dynamique du système recuit sur l'évolution de leurs propriétés élastiques permet de prédire que l'augmentation de la mobilité atomique lors de la relaxation structurale est un résultat qui conduit à une variation des propriétés élastiques. De plus, si nous projetons chaque courbe des propriétés élastiques  $E$ ,  $G$  et le coefficient du poison pour chaque température (500 K, 900 K et 1100 K) sur celle du  $MSD$ , nous pouvons remarquer que les courbes  $E$  et  $G$  sont identiques à la courbe  $MSD$  en termes d'évolution et aussi pour le rapport du poison, mais ce dernier se produit dans le sens inverse. On peut signaler clairement que dans le 500 K, le  $MSD$  est presque constant et le  $D$  est systématiquement nul, ce qui justifie que l'évolution des propriétés élastiques soit constante. Au contraire, lorsque la température de recuit augmente (de 900 K à 1100 K), le  $MSD$  en fonction du temps augmente, il s'accompagne donc de l'augmentation en termes de  $E$  et  $G$  d'une part, et de la diminution du coefficient de poison d'autre part. Pour toutes ces raisons, nous pouvons expliquer cette dépendance entre la mobilité atomique et leur impact sur la variation des propriétés élastiques par le fait que le traitement thermique par recuit permet aux atomes de s'activer par le biais de l'énergie thermique et sortir de leurs cages formées par les atomes voisins lors de la formation de l'état vitreux. Ensuite, comme la cage rigide commence à se briser pendant l'élévation de la température, les atomes peuvent se déplacer librement tout en réduisant le volume libre qui est apparu pendant la formation du verre métallique, puis les contraintes résiduelles commencent à diminuer, ce qui conduit à une amélioration au niveau des propriétés élastiques après recuit. Enfin, on peut suggérer que la variation des constantes élastiques est due à un changement de structure à hautes températures de recuit (1100 K) qui est confirmé par la forte diffusivité à ces températures alors que pour des températures faibles (500 K) il n'y a pas de changement de structure ( $D$  est très faible ou négligeable) et cela est en corrélation avec les résultats relatifs aux modules élastiques constants.

## **7. Evolution structurale**

### **a. Caractérisation de l'ordre à courte portée**

La structure d'un matériau est un paramètre clé derrière toutes ses propriétés, donc chaque changement structural d'un matériau s'accompagne d'un changement microscopique de ses propriétés physiques et mécaniques. En plus, le traitement thermique par recuit est un facteur qui modifie la structure des matériaux. Dans cette section, nous présenterons la variation du comportement structural au cours du recuit. Nous avons adopté la méthode de tessellation de

Voronoi pour décrire l'arrangement atomique dans l'ordre à courte et à moyenne distances du verre métallique monoatomique du Ta recuit. Dans cette méthode, l'environnement atomique autour de chaque atome référentiel est caractérisé par un cluster défini par quatre paramètres  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  où  $n_i$  représente le nombre de faces à bords en  $i$  du polyèdre de Voronoi (VP) [23,41]. La somme des  $n_i$  donne le nombre de coordination qui permet de prédire le nombre d'atomes les plus proches voisins d'un atome central et fournit des détails supplémentaires au niveau de la première coquille de coordination. La **figure IV.14** illustre le pourcentage des polyèdres de Voronoi (VPs) les plus dominants juste après la solidification du verre métallique monoatomique de Ta (nous prenons en considération 78.6% des VPs totaux). Sur ce graphique, nous voyons clairement que le VP avec un nombre élevé des faces à 5 bords ( $n_5 = 8, 10$  et  $12$  pentagones) sont les amas les plus dominants, ils peuvent être regroupés dans les polyèdres de Voronoi dits de type icosaédriques ; en fait un polyèdre avec  $n_5$  élevé ( $n_5 > 8$ ) contient un nombre élevé de faces avec une symétrie d'ordre 5 et donc peut caractériser un ordre icosaédrique. En plus de ce groupe de clusters, on observe des valeurs de fractions moyennes attribuées aux groupes de type mixte (représentés par des valeurs de  $n_5$  égales à 6). Enfin, une autre catégorie de clusters de type cristallin est présentée par les amas avec  $n_5$  égal à 4. Les résultats de la **figure IV.14** est un autre critère qui prouve que la cristallisation a été inhibée après une solidification rapide et que l'état vitreux est atteint. Cela confirme nos résultats du paragraphe 3 où nous avons dit que la structure obtenue est un VM. Ces investigations s'inscrivent dans un accord avec celles obtenues dans notre précédente étude du même système [18].

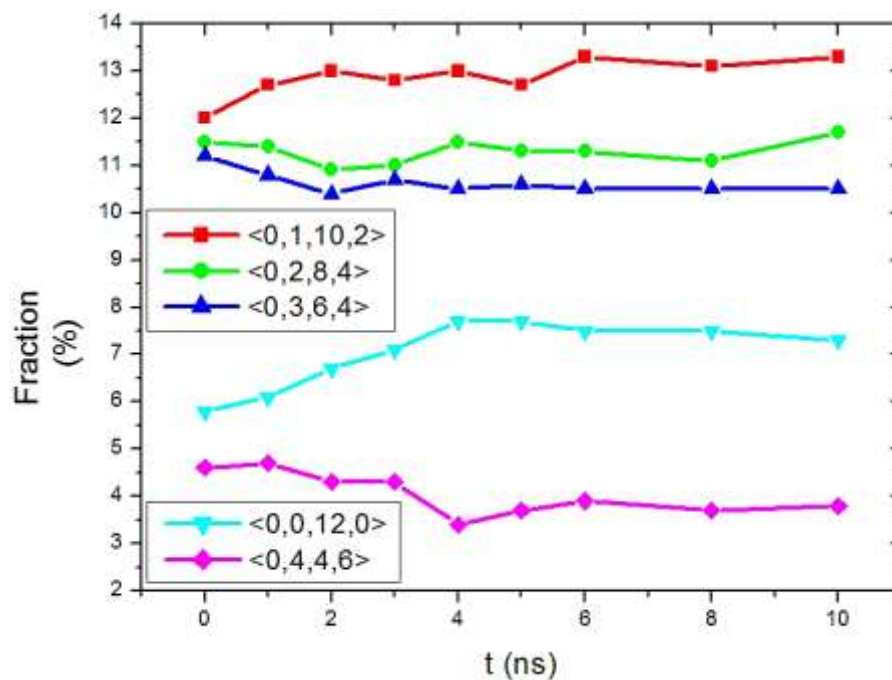


**Fig. IV.14** : Fraction des polyèdres de Voronoi les plus dominants dans le verre métallique monoatomique solidifié de Ta.



## b. Evolution de l'ordre à courte portée

Pour suivre l'évolution des polyèdres de Voronoi (*VPs*) pendant le processus de recuit, nous nous sommes concentrés sur les clusters les plus abondants décrivant le type icosaédrique ( $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ,  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  et  $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ), le mode mixte ( $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ) et le mode cristallin ( $\langle 0,4,4,6 \rangle$ ). La **figure IV.15** représente la variation de ces polyèdres de Voronoi sous traitement thermique en fonction du temps de recuit à une température proche de la transition vitreuse (1100 K). A partir de toutes les courbes montrées sur cette figure, on peut observer que tous les changements majeurs sont détectés pendant les 4 premiers ns de recuit, et après cela, toutes les courbes sont presque invariantes. Au début du processus de recuit, le *VP*  $\langle 0,1,10,2 \rangle$  augmente au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente jusqu'à 4 ns.



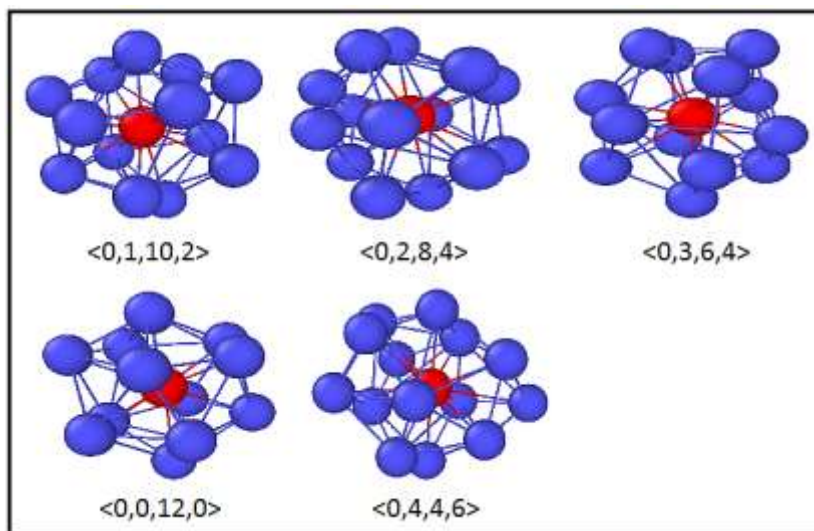
**Fig. IV.15** : Evolution des polyèdres de Voronoi les plus dominants sous processus de recuit en fonction du temps de vieillissement à une température proche de la transition vitreuse (1100 K).

Les *VPs*  $\langle 0,2,8,4 \rangle$  et  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  diminuent au début des simulations et restent constants après 4 ns. Cependant, pour  $\langle 0,4,4,6 \rangle$  qui modélise le comportement cristallin, nous pouvons remarquer une diminution au fur et à mesure que le temps de recuit augmente jusqu'à 4 ns puis il devient constant. La variation maximale est observée pour le *VP* icosaédrique complet ( $\langle 0,0,12,0 \rangle$ ), qui subit une forte amélioration en termes de sa quantité lorsque le temps de recuit passe de 0 à 4 ns, puis reste constant après 4 ns. Pour regarder de plus près la géométrie de ces *VPs*, la **figure IV.16** représente des captures des *VPs* les plus dominants.

Dans ce qui suit, nous essayons de lier ces changements en termes de structure locale au comportement élastique du verre métallique monoatomique de Ta lors du traitement thermique,



sachant que d'un point de vue expérimental, le comportement structural est très sensible au processus de recuit [42]. De plus, la décroissance en termes de  $\langle 0,4,4,6 \rangle$  et  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  peut être liée à une transition de ces  $VPs$  avec un échange entre leurs atomes les plus proches afin d'améliorer la fraction en  $VP \langle 0,0,12,0 \rangle$ , qui se comporte comme une barrière à la nucléation empêchant la formation de la phase cristalline et la localisation de certains défauts tels que les dislocations en phases cristallines qui favorisent la déformation plastique.



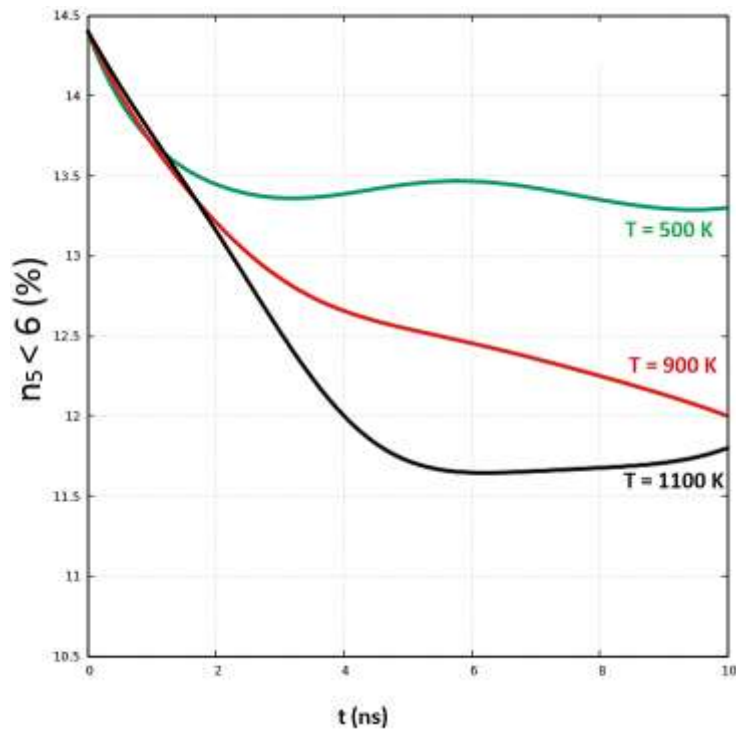
*Fig. IV.16 : Snapshots des polyèdres de Voronoi les plus dominants. Les atomes rouges représentent l'atome central de chaque polyèdre.*

Nous pouvons également interpréter cette diminution en termes de  $\langle 0,4,4,6 \rangle$  par l'annihilation de l'ordre cristallin caché développé pendant la transition vitreuse qui a disparu pendant le processus de recuit. Cheng et al. [43] ont utilisé la simulation de la dynamique moléculaire et ont suggéré que le polyèdre icosaédrique parfait impacte l'initiation de la plasticité et se comporte comme une résistance à l'initiation des bandes de cisaillement. Ainsi, nous pouvons suggérer que le développement du  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  (icosaèdre parfait) pendant le processus de recuit conduit à un durcissement du verre métallique monoatomique de Ta en augmentant les modules élastiques (module d'Young et module de cisaillement) et en inhibant la localisation des bandes de cisaillement en réduisant la plasticité du matériau étudié [43-44].

### c. Evolution de la symétrie de rotation d'ordre cinq

Afin de généraliser nos explications au niveau de la structure locale dans l'ordre à court terme ( $SRO$ ) pour les trois températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K), nous avons tout d'abord suivi l'évolution des groupes de  $VP$  cristallin et mixte caractérisés par  $n_5 < 6$  et  $n_5 = 6$ , respectivement. Comme les montrent les figures IV.17 et IV.18, qui présentent les variations des clusters cristallin et mixte, respectivement, en fonction du temps de recuit pour les trois températures différentes, nous pouvons voir que lorsque le temps de recuit augmente, le

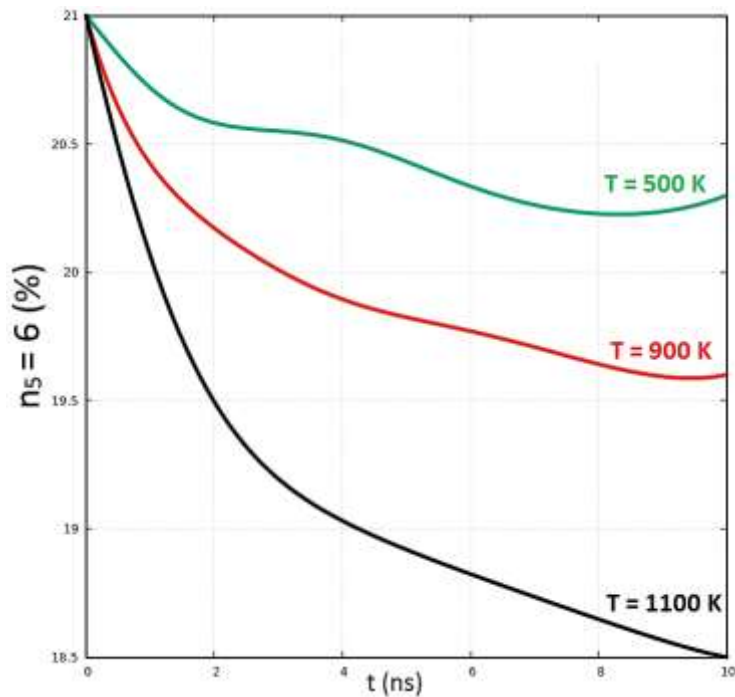
pourcentage des groupes cristallins et mixtes diminue. Cette diminution est plus prononcée pour les températures de recuit élevées, ce qui suggère que la diffusion atomique joue un rôle crucial dans ce changement structural. Ceci est également directement lié à l'augmentation des *VPs* de type icosaédrique exprimée par l'indice de Voronoi  $n_5 > 6$ , qui peut être considéré comme un indicateur de la symétrie d'ordre cinq (*Five-fold symmetry*) caractérisant les verres métalliques (figures IV.19). La population de ce dernier groupe de *VP* (de type icosaédrique) augmente en fonction du temps et de la température du processus de recuit.



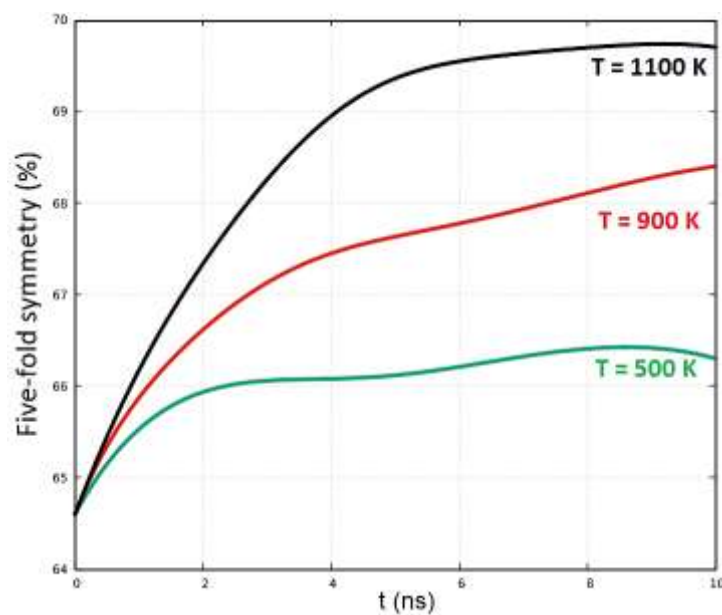
**Fig. IV.17** : Evolution des amas cristallins au cours du processus de vieillissement en fonction du temps de maintien pour différentes températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K).

L'augmentation de la fraction du groupe de type icosaédrique dépend de la réduction de ceux de type cristallin et mixte et peut s'expliquer par le fait qu'au cours du processus de recuit et plus précisément à des températures proches de la transition vitreuse, il se produit une diffusion atomique importante. Cette mobilité atomique peut contribuer à rompre et à former des liaisons qui peuvent favoriser la rupture de la liaison de cluster au *MRO* tout d'abord et ensuite conduire à un changement structural local entraînant la transition des *VPs* susmentionnés. De plus, l'augmentation de la fraction du *VP* de type icosaédrique contribue également à l'augmentation d'une certaine résistance à la localisation des bandes de cisaillement conduisant à une faible densité de zones de transformation de cisaillement (*STZs*) [43-44]. Ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus dans la relaxation structurale des liquides surfondus  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  à 800 K, ce qui montre une augmentation importante du *VP* de type icosaédrique régie par l'amas icosaédrique parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  [45]. Ainsi, le traitement thermique effectué par le processus de recuit

favorise une amélioration de la structure icosaédrique locale du verre atomique monoatomique de Ta et contribue à l'amélioration de leurs propriétés élastiques.



**Fig. IV.18** : Evolution des agrégats de type mixte en fonction du temps de recuit pour différentes températures (500 K, 900 K et 1100 K) pendant le processus de recuit.



**Fig. IV.19** : Évolution de la symétrie de rotation d'ordre 5 (Five-fold symmetry) en fonction des temps de recuit pour diverses températures de vieillissement (500 K, 900 K et 1100 K) sous processus de recuit.

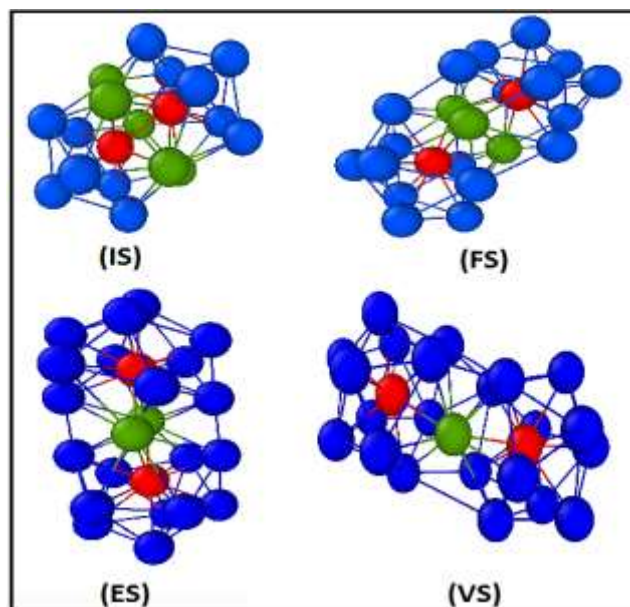
En outre, cette interprétation corrobore l'idée acceptée selon laquelle une limite élastique plus élevée a été atteinte pour une quantité icosaédrique élevée, attribuée à l'amélioration d'une résistance au cisaillement qui se comporte comme une barrière à la déformation plastique, par

rapport à d'autres types de grappes en termes de *SRO* [43-46]. Nos résultats sont également en bon accord avec ceux obtenus par Chan et al. [47] qui ont utilisé des simulations *MD* et ont constaté que le rajeunissement a affaibli le *MRO* dans le *VM* de  $Zr_{46}Cu_{46}Al_{18}$  déformé et que la pré charge de pression augmente la quantité des *VPs* entièrement icosaédriques au *SRO*. La symétrie d'ordre cinq (*Five-fold symmetry*) est un autre paramètre qui se comporte comme un indicateur fondamental derrière la transition vitreuse et fournit plus de détails supplémentaires sur la structure atomique locale des verres métalliques. Comme mentionné ci-dessus, les amas icosaédriques sont des caractéristiques structurales du verre métallique monoatomique de Ta et ces amas peuvent contenir différentes symétries locales d'ordre cinq. Pour plus d'informations et plus de détails sur la façon de quantifier cette quantité, voir la référence [48]. La **figure IV.19** illustre l'évolution de la fraction de la symétrie d'ordre cinq en fonction du temps de maintien pour diverses températures de recuit (500 K, 900 K et 1100 K). Nous voyons clairement que la population de cette symétrie augmente au fur et à mesure que le temps de recuit et la température augmentent. En particulier, pour 1100 K, la quantité de la symétrie d'ordre cinq passe de 64.6% à 0 ns à 69.6% à 10 ns. De cette constatation, nous suggérons que l'amélioration en termes de symétrie d'ordre cinq pendant le processus de recuit peut se comporter comme un autre indicateur du durcissement du système étudié sachant que la symétrie d'ordre cinq est directement corrélée à la structure icosaédrique qui résiste à la déformation plastique [43-44] et contribue à l'augmentation du module de cisaillement.

#### d. Caractérisation d'ordre à moyenne distance

La connectivité entre les amas icosaédriques formant un ordre à courte portée (*SRO*), décrivant la structure atomique locale du verre métallique monoatomique du Ta donne une prédiction de la façon dont ces polyèdres sont regroupés et connectés pour former un ordre à moyen terme (*MRO*) afin de construire un réseau 3D. Pour une meilleure compréhension des types de connexion entre les clusters du verre métallique monoatomique de Ta formé après le processus de refroidissement, nous nous sommes concentrés sur les amas icosaédriques parfaits indexés par  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  dont la fraction a subi une forte amélioration en termes de sa quantité pendant le recuit à 1100 K (**figure IV.15**). Après solidification, et comme déjà illustré dans le chapitre précédent, ces grappes se trouvent connectées par quatre modes de connexion. Le premier est un partage croisé ou en volume (*IS*) où les deux polyèdres voisins sont liés par cinq ou six atomes et les atomes centraux des chaque deux clusters voisins sont connectés. Le second, appelé partage de face (*FS*), où les deux polyèdres sont reliés par trois ou quatre atomes. Le troisième mode est le partage d'arrête (*ES*) où les grappes sont liées par deux atomes. Le dernier mode est appelé le partage de sommet (*VS*) où les deux polyèdres voisins les plus

proches partagent un atome [49]. Des snapshots des modes de partage *IS*, *FS*, *ES* et *VS* détectés après recuit sont illustrés à la **figure IV.20**, où les atomes rouges représentent les atomes centraux de chaque groupe icosaédrique et les atomes verts représentent les atomes communs partagés entre les deux amas voisins.

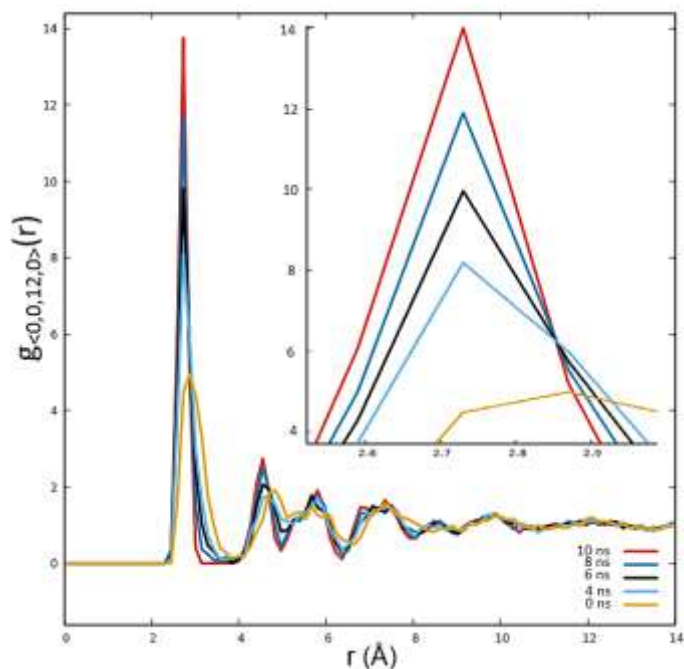


**Fig. IV.20 :** Snapshots illustrant les géométries des modes de connectivité *IS*, *FS*, *ES* et *VS* détectés après le processus de recuit. Les atomes en rouges représentent l'atome central de chaque polyèdre de Voronoi parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  et ceux en verts représentent les atomes voisins communs entre deux polyèdres partagés.

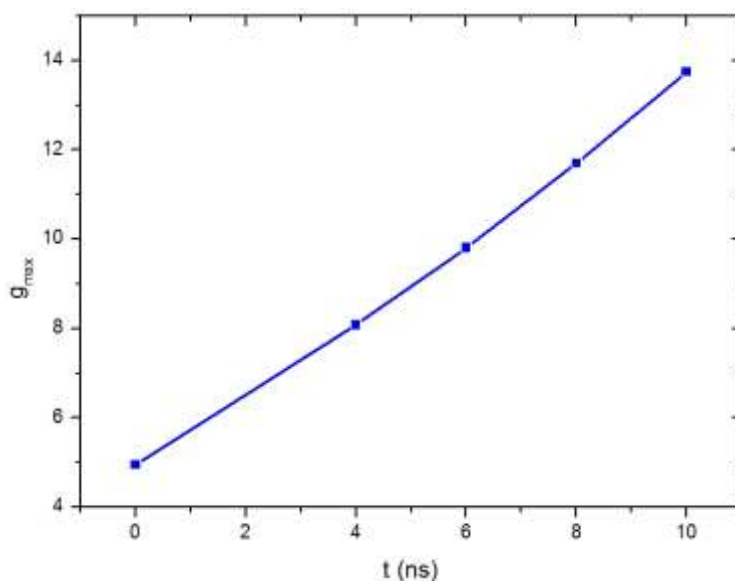
#### e. Evolution de l'ordre à moyen terme

Nous avons procédé au suivi de l'évolution des quatre modes de connexion entre les amas icosaédriques complets  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  pendant le processus de recuit en étudiant en profondeur les fonctions partielles  $g(r)$  comme illustrées sur les **figures IV.21** et **IV.22**. Ces dernières représentent une comparaison entre les courbes *RDF* partielles d'atomes centraux de polyèdres de type  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  pendant le processus de recuit à 1100 K et la variation des maxima des premiers pics pour différents temps de recuit, respectivement. De plus, les distances moyennes entre les atomes centraux de chacun des deux amas icosaédriques liés par les différents modes ont été comparées aux positions des pics afin d'assimiler les *IS*, *FS*, *ES* et *VS* aux différents pics. A partir de ces figures, nous avons constaté qu'après relaxation structurale à 1100 K, la quantité de mode *IS* modélisée par l'intensité du premier pic augmente en fonction des temps de recuit (ce constat est confirmé par la **figure IV.22**). Le mode *FS* augmente également mais moins que le mode *IS*. Les modes *ES* et *VS* ne sont pas affectés lorsque le temps de recuit augmente, mais ont subi certaines fluctuations. Nous pensons que ces fluctuations résultent des transitions des *VS* et *ES* vers *FS* et du mode de connectivité *FS* vers *IS*. La transformation / transition facile de

$VS$  et  $ES$  à  $FS$  qui contribue à l'augmentation de la quantité de mode de connectivité  $IS$  est un autre paramètre conduisant à l'amélioration du comportement élastique du verre métallique monoatomique de Ta lors du processus de recuit où une forte augmentation au niveau des modules élastiques est atteinte. Cette constatation est compatible avec le fait que le mode de connexion  $FS$  peut conduire à une barrière énergétique plus élevée du bassin dans le potentiel énergétique, et à une augmentation du module de cisaillement où se manifeste une certaine résistance à la déformation plastique [50].



**Fig. IV.21 :** Courbes RDF partielles d'atomes centraux de polyèdres  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  pendant le processus de recuit à 1100 K et différents temps de recuit. L'encart montre un zoom des positions des premiers pics pour différents temps de recuit.



**Fig. IV.22 :** Variation des maximas des premiers pics de la RDF en fonction du temps pour un recuit à 1100 K.



Le développement du mode *FS* (où les polyèdres sont reliés par trois ou quatre atomes) favorise la transition vers le mode *IS* en générant des liaisons atomiques supplémentaires faisant que les deux clusters partagent cinq atomes. Nous pouvons alors suggérer que les amas icosaédriques, en particulier ceux liés par le mode *IS*, peuvent se comporter comme des structures ordonnées localement caractérisées par une densité d'empilement atomique plus élevée [51-52] et qui résistent plus à la déformation dans le système traité thermiquement par processus de recuit.

## 8. Conclusion

Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour étudier le comportement élastique et structural du verre métallique monoatomique du Tantale (Ta) traité thermiquement par un processus de recuit à trois températures différentes (500 K, 900 K et 1100 K) durant un temps allant de 0 à 10 ns. Nous avons constaté qu'au fur et à mesure que la température et le temps de recuit augmentent, les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{44}$  augmentent tandis que  $C_{12}$  diminue. Le traitement thermique par recuit conduit à un certain durcissement du verre métallique monoatomique de Ta, prouvé par l'amélioration du module d'Young et du module de cisaillement qui se comportent comme une barrière à la croissance des zones de transformation de cisaillement (*STZs*) et inhibent la localisation des bandes de cisaillement (*SBs*). Les propriétés mécaniques évoluent indépendamment de la direction et le système conserve sa propre isotropie pendant tous les processus de recuit. Nous suggérons que ces résultats peuvent être attribués à la mobilité atomique activée par le processus de recuit, en particulier à des températures (ex. 1100 K) proches de la transition vitreuse. Dans ce cas, la diffusion atomique conduit à plus de densification du système et réduit le volume libre, cette densification se comporte comme un obstacle devant la localisation des *SBs*. Ces changements en termes de propriétés élastiques et dynamiques s'accompagnent d'une certaine perturbation de la structure atomique locale à court terme (*SRO*) et à moyen terme (*MRO*). Au niveau du *SRO*, la fraction des amas de type icosaédriques caractérisés par la symétrie d'ordre cinq (*Five-fold symmetry*) augmente en fonction de l'augmentation du temps et de la température de recuit. Pour le *MRO*, et après le processus de recuit, le cluster icosaédrique parfait  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  s'est révélé être connecté par partage croisé ou en volume (*IS*), partage de face (*FS*) et partage de sommet (*VS*) ; nous avons montré que le mode *IS* augmente pendant l'augmentation du temps de recuit pour la température de 1100 K. Ces changements en termes de *SRO* et *MRO* sont d'autres facteurs contribuant au durcissement du verre métallique monoatomique de Ta après recuit qui jouent un rôle critique pour résister à la déformation plastique et confèrent fortement au système recuit une limite élastique importante. En résumé, nos résultats ont montré que même si le changement structural relevé par les fonctions *RDF* reste non perceptible après recuit

et bien que l'effet sur le *SRO* reste faible, il n'en est pas de même pour le *MRO* qui a révélé des changements fondamentaux dans la connectivité des clusters icosaédriques à la suite du recuit. Cette transformation dans le mode de connectivité après recuit aboutit à des structures plus compactes, ce qui peut expliquer l'augmentation de la rigidité et le durcissement du verre métallique traité thermiquement.



## 9. Références bibliographiques

- [1] H. S. Chen and T. T. Wang, *Mechanical properties of metallic glasses of PdSi based alloys*, J. Appl. Phys. 41 (1970) 5338–5339.
- [2] T. Masumoto and R. Maddin, *The mechanical properties of palladium 20 at/o silicon alloy quenched from the liquid state*, Acta Metall. 19 (1971) 725–741.
- [3] H. H. Chen, *Glassy metals*, Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 353–432.
- [4] M. F. Ashby and A. L. Greer, *Metallic glasses as structural materials*, Scr. Mater. 54 (2006) 321–326.
- [5] P. W. Anderson, *Through the glass lightly*, Science 267 (1995) 1615.
- [6] L. A. Davis, *Metallic Glasses*, Metals Park (OH) : ASM; 1978. p. 191– 223.
- [7] N. T. N. Nu and T. V. Luong, *Potential applications of metallic glasses*, Int. J. Sci. Environ. Technol. 5 (2016) 2209-2216.
- [8] H. F. Li and Y. F. Zheng, *Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications*, Acta Biomater. 36 (2016) 1–20.
- [9] A. Inoue and N. Nishiyama, *New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials*, MRS Bull. 32 (2007) 651–658.
- [10] K. Imai, *In Vivo investigation of Zr-based bulk metallic glasses sub-periosteally implanted on the bone surface*, J. Mater. Sci. Chem. Eng. 4 (2016) 46-51.
- [11] C. Zhong, Q. P. Cao, X. D. Wang, D. X. Zhang, H. J. Fecht and J. Z. Jiang, *Relationship of deformation mode with strain-dependent shear transformation zone size in Cu-Zr metallic glasses using molecular dynamics simulations*, J. Non-Cryst. Solids 469 (2017) 45-50.
- [12] M. H. Yang, J. H. Li and B. X. Liu, *Local structure evolutions of metallic glasses during shear deformation investigated by computer simulations*, J. Alloy. Comp. 735 (2018) 1023-1030.
- [13] C. Tang and C. H. Wong, *Effect of atomic-level stresses on local dynamic and mechanical properties in  $Cu_xZr_{100-x}$  metallic glasses : A molecular dynamics study*, Intermetallics 58 (2015) 50-55.
- [14] S. Plimpton, *LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)*, Software Available at: <https://lammps.sandia.gov/>.
- [15] R. A. Johnson and D. J. Oh, *Analytic embedded atom method model for bcc metals*, J. Mater. Res. 4 (1989) 1195–1201.
- [16] A. M. Guellil and J. B. Adams, *The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys*, J. Mater. Res. 7 (1992) 639–652.
- [17] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An, and B. L. Holian, *Shock-induced plasticity*

- in tantalum single crystals : interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations*, Phys. Rev. B 88 (2013) 134101–134118.
- [18] A. Khmich, K. Sbiaai and A. Hasnaoui, *Structural behavior of Tantalum monatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 510 (2019) 81-92.
- [19] S. Mishra and S. Pal, *Variation of glass transition temperature of Al<sub>90</sub>Sm<sub>10</sub> metallic glass under pressurized cooling*, J. Non-Cryst. Solids 500 (2018) 249-259.
- [20] L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang and S.X. Mao, *Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching*, Nature 512 (2014) 177–180.
- [21] M. Kbirou, S. Trady, A. Hasnaoui and M. Mazroui, *Cooling rate dependence and local structure in aluminum monatomic metallic glass*, Philos. Mag. 97 (2017) 2753-2771.
- [22] X. L. Bian, G. Wang, H. C. Chen, L. Yan, J. G. Wang, Q. Wang, P. F. Hu, J. L. Ren, K. C. Chan, N. Zheng, A. Teresiak, Y. L. Gao, Q. J. Zhai, J. Eckert, J. Beadsworth, K. A. Dahmen and P. K. Liaw, *Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation*, Acta Mater. 106 (2016) 66-77.
- [23] Y. Cheng and E. Ma, *Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 379–473.
- [24] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 136–142.
- [25] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Microstructural evolutions and fractal characteristics in medium range level in Al<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> alloys during rapid solidification process*, J. Alloy. Comp. 744 (2018) 750-758.
- [26] S. Trady, A. Hasnaoui and M. Mazroui, *Atomic packing and medium-range order in Ni<sub>3</sub>Al metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 468 (2017) 27-33.
- [27] K. Bai, T. L. Tan, P. S. Branicio and M. B. Sullivan, *Time-temperature-transformation and continuous-heating-transformation diagrams of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> from nanosecond-long ab initio molecular dynamics simulations*, Acta Mater. 121 (2016) 257-265.
- [28] M. L. Klein and W. Shinoda, *Large-Scale Molecular Dynamics Simulations of Self-Assembling Systems*, Science 321 (2008) 798-800.
- [29] J. Rychlewski, *On Hooke's law\**, J. Appl. Math. Mech. 48 (1984) 303-314.
- [30] B. M. Lempriere, *Appendix 2 - The Generalized Hooke's Law*, Ultrasound and Elastic Waves (2003) 131-138.
- [31] H. Yao, L. Ouyang and W. Y. Ching, *Ab Initio Calculation of Elastic Constants of Ceramic Crystals*, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3194-3204.
- [32] F. Zhang, X. C. Wang, P. Deng, X. M. Qin and J. Tan, *The evolution of structural and*

- elastic properties of a Zr-based metallic glass upon annealing below glass transition temperature*, Int. J. Mod. Phys. B. 33 (2019) 1940053-1940061.
- [33] M. Jamal, S. J. Asadabadi, A. Iftikhar and H. A. A. Rahnamaye, *Elastic constants of cubic crystals*, Comput. Mater. Sci. 95 (2014) 592-599.
- [34] H. Jabraoui, Y. Vaills, A. Hasnaoui, M. Badaoui and S. Ouaskit, *Effect of Sodium Oxide Modifier on Structural and Elastic Properties of Silicate Glass*, J. Phys. Chem. B 120 (2016) 13193-13205.
- [35] D. R. H. Jones and M. F. Ashby, *Chapter 3 - Elastic Moduli*, Engineering Materials 1 (Fifth Edition) (2019) 31-47.
- [36] W. H. Wang, *Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses*, J. Appl. Phys. 99 (2006) 093506-093515.
- [37] X. Tong, G. Wang, Z. H. Stachurski, J. Bednarcik, N. Mattern, Q. J. Zhai and J. Eckert, *Structural evolution and strength change of a metallic glass at different temperatures*, Sci. Rep. 6 (2016) 30876-30887.
- [38] S. J. Kang, Q. P. Cao, J. Liu, Y. Tang, X. D. Wang, D. X. Zhang, I. S. Ahn, A. Caron and J. Z. Jiang, *Intermediate structural state for maximizing the rejuvenation effect in metallic glass via thermo-cycling treatment*, J. Alloy. Comp. 795 (2019) 493-500.
- [39] P. Yu and H. Y. Bai, *Poisson's ratio and plasticity in CuZrAl bulk metallic glasses*, Mater. Sci. Eng., A 485 (2008) 1-4.
- [40] M. Celtek and S. Sengul, *Thermodynamic and dynamical properties and structural evolution of binary Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> metallic liquids and glasses : Molecular dynamics simulations*, J. Non-Cryst. Solids 498 (2018) 32-41.
- [41] Y. Q. Cheng, J. Ding and E. Ma, *Local topology vs. Atomic-level stresses as a measure of disorder : correlating structural indicators for metallic glasses*, Mater. Res. Lett. 1 (2013) 3-12.
- [42] Y. L. Soo, S. Wang, S. Kim, G. Kim, M. Cheon, X. Chen, H. Luo and Y. H. Kao, *Variations of long- and short-range-order structural and magnetic properties of thermally annealed Mn/GaAs digital alloys*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2354-2356.
- [43] Y. Q. Cheng, A. J. Cao, H. W. Sheng and E. Ma, *Local order influences initiation of plastic flow in metallic glass : Effects of alloy composition and sample cooling history*, Acta Mater. 56 (2008) 5263-5275.
- [44] A. S. Argon, *Plastic deformation in metallic glasses*, Acta Metall. 27 (1979) 47-58.
- [45] J. Ding, Y. Q. Cheng and E. Ma, *Full icosahedra dominate local order in Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> metallic glass and supercooled liquid*, Acta. Mater. 69 (2014) 343-354.

- [46] A. J. Cao, Y. Q. Cheng and E. Ma, *Structural processes that initiate shear localization in metallic glass*, Acta Mater. 57 (2009) 5146-5155.
- [47] S. D. Feng, K. C. Chan, L. Zhao, S. P. Pan, L. Qi, L. M. Wang and R. P. Liu, *Rejuvenation by weakening the medium range order in  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  metallic glass with pressure preloading : A molecular dynamics simulation study*, Mater. Des. 158 (2018) 248-255.
- [48] M. Z. Li, H. L. Peng, Y. C. Hu, F. X. Li, H. P. Zhang and W. H. Wang, *Five-fold local symmetry in metallic liquids and glasses*, Chin. Phys. B 26 (2017) 016104-016113.
- [49] J. Ding, E. Ma, M. Asta and R. O. Ritchie, *Second-nearest-neighbor correlations from connection of atomic packing motifs in metallic glasses and liquids*, Sci. Rep. 5 (2015) 17429-17437.
- [50] W. L. Johnson, M. D. Demetriou, J. S. Harmon, M. L. Lind and K. Samwer, *Rheology and ultrasonic properties of metallic glass-forming liquids : A potential energy landscape perspective*, MRS Bull. 32 (2007) 644-650.
- [51] Z. C. Xie, T. H. Gao, X. T. Guo, X. M. Qin and Q. Xie, *Network connectivity in icosahedral medium-range order of metallic glass : A molecular dynamics simulation*, J. Non-Cryst. Solids 406 (2014) 31–36.
- [52] M. Lee, C. M. Lee, K. R. Lee, E. Ma and J. C. Lee, *Networked interpenetrating connections of icosahedra : effects on shear transformations in metallic glass*, Acta Mater. 59 (2011) 159–170.

# **Chapitre V : Comportement mécanique de nanocomposite à matrice de verre métallique de Ta**

## 1. Introduction

La soumission des verres métalliques (*VM*) à des contraintes mécaniques conduit à une déformation plastique caractérisée par la création de zones de transformation de cisaillement (*Shear Transformation Zones* : *STZs*) conduisant à un glissement macroscopique le long d'une région localisée appelée bande de cisaillement (*Shear Bands* : *SBs*) [1]. Sous fortes contraintes et à basses températures (déformation inhomogène), la plasticité se manifeste par le mouvement des *SBs*. Ces bandes sont initiées sous plusieurs mécanismes modifiant la ductilité des *VM* mécaniquement sollicités [2]. Pendant l'écoulement plastique, les sauts atomiques peuvent être activés en favorisant la formation de *STZs*. Dans ce contexte, Greer et al. [2] ont résumé la formation des *SBs* en trois scénarios : une nucléation homogène héritée de perturbations structurales intrinsèques au niveau atomique, à partir de concentrateurs de contraintes introduits de manière extrinsèque et un processus de combinaison avec la création d'un embryon de *SBs* puis un glissement rapide. La formation des *SBs* dépend de manière significative de la modification du champ de contraintes appliqué et l'introduction de concentrateurs de contraintes peut être bénéfique pour leurs processus d'initiation [2-6]. Dans le présent chapitre, nous allons nous concentrer sur l'étude du comportement mécanique du nanocomposite à base du *VM* monoatomique de Ta. Ce matériau métallique (Ta) caractérisé par une structure cristalline *bcc* présente plusieurs propriétés chimiques et physiques intéressantes, telles que sa bioactivité qui en font un candidat potentiel pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'implants [7]. Les performances mécaniques et chimiques de ce matériau dans sa phase cristalline peuvent se dégrader face aux contraintes environnementales, donc son transfert en phase amorphe pour former le *VM* est mis en évidence et son renforcement par des éléments additifs pour former un nanocomposite à matrice du *VM* de Ta est nécessaire afin d'améliorer les résistances mécanique et chimique. De plus, après nos recherches bibliographiques approfondies, nous n'avons pas trouvé de thématique réalisant le comportement mécanique du nanocomposite à base du *VM* monoatomique de Ta en utilisant une méthode de calcul numérique. L'objectif de cette étude, d'une part, est d'étudier le comportement mécanique du *VM* monoatomique de Ta en adoptant des simulations de dynamique moléculaire (*MD*) pour caractériser l'évolution des *SBs*. D'autre part, on va présenter les résultats relatifs à l'étude de la stabilité des pores à l'intérieur du *VM* monoatomique de Ta sous traitement thermique par processus de recuit afin d'en optimiser la taille et la température. Finalement, des détails supplémentaires seront présentés sur le comportement du *VM* monoatomique de Ta renforcé par des fibres cristallines de Tantale (Ta) et de Tungstène (W) formant le nanocomposite dont la matrice est basée sur le *VM* monoatomique de Ta. De plus, plusieurs techniques ont été utilisées pour suivre la réponse

d'échantillons soumis à des essais de traction sous la même vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ .

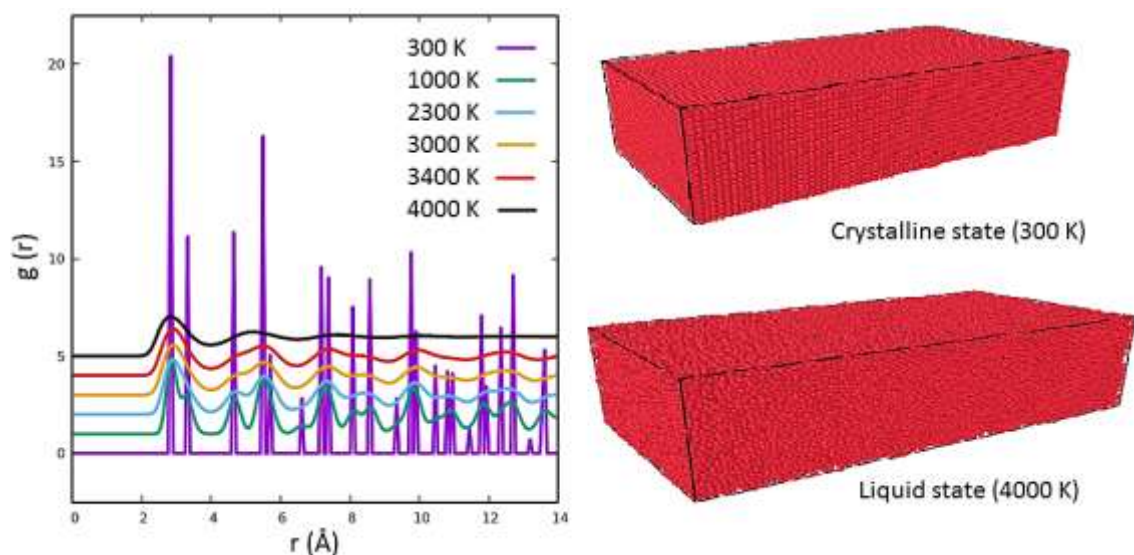
## 2. Méthodologie et processus de modélisation

Toutes nos investigations sont effectuées en réalisant des simulations de dynamique moléculaire à l'aide du package *LAMMPS (Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator)* [8]. Premièrement, pour former le verre métallique monoatomique de Ta,  $10^6$  atomes sont répartis dans une boîte de simulation et sont réorganisés selon un réseau *bcc*. Afin d'imiter/calculer les propriétés en volume, des conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions (x, y et z). La trajectoire des particules est déterminée en résolvant les équations de mouvement de Newton numériquement en utilisant l'algorithme de Verlet avec un pas de temps de 1 femtoseconde (1 fs). Nous avons adopté les méthodes de l'atome émergé (*EAM*) pour décrire et modéliser les interactions atomiques du système étudié. Cette approche semi-empirique a été décrite dans le deuxième chapitre. De plus, le potentiel *EAM* développé par Ravelo et al. [9] est adopté pour la modélisation des interactions atomiques des atomes de Ta lors de chaque processus de simulation. Sous l'ensemble statistique *NPT* (nombre de particules constant, pression constante et température constante), nous avons chauffé le système cristallin créé de 300 K à 4000 K au-dessus de son point de fusion pour s'assurer que l'état liquide est atteint. Après cela, nous avons relaxé le liquide obtenu pendant 100 picosecondes (ps) à 4000 K dont l'objectif est d'inhiber les particules pour conserver leur phase d'origine cristalline et généralement d'éviter tout effet de mémoire. Ce processus d'équilibrage est réalisé sous l'ensemble statistique *NVT* (nombre de particules constant, volume constant et température constante). Ensuite, pour garantir la formation de l'état vitreux, nous avons opté pour une vitesse de refroidissement de  $10^{13} \text{ K/s}$  [10-11] sous l'ensemble statistique *NPT*, pour tremper rapidement le système de 4000 K à 300 K. Enfin, nous avons équilibré l'état solide vitreux pendant 10 ps après refroidissement pour stabiliser le système vitreux. Le système obtenu a été appelé plaque de *VM* monoatomique de Ta préparée et qui a été pris comme échantillon de référence. Avant l'élaboration du nanocomposite à base de Ta, nous avons étudié la stabilité des pores cylindriques afin de modéliser le comportement d'un *VM* nanoporeux. Cependant, pour simuler l'effet des diamètres des pores cylindriques par recuit sous différents temps de recuit (allant de 0 à 3 ns) et différentes températures (300 K, 500 K, 900 K et 1100 K), nous avons choisis un diamètre de 1.32 et 3.33 nm dans le plan xy. Après relaxation des pores cylindriques sous recuit et optimisation de leur diamètre, nous avons renforcé la matrice du verre métallique de Ta par des fibres cristallines de Ta et de W dont le diamètre est d'environ 3.33 nm, formant ainsi le nanocomposite à matrice du verre métallique de Ta. Tous les échantillons ont été relaxé à 300 K pendant environ 10 ps avant d'être soumis à des tests

mécaniques. Des essais de traction uni-axiaux ont été appliqués selon la direction  $z$  en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . Nous avons utilisé le logiciel d'analyse et de visualisation OVITO [12] pour suivre les mécanismes de déformation à l'échelle atomique en visualisant la déformation de cisaillement atomique locale de Von Mises [13].

### 3. Formation de l'état vitreux

Nous commençons nos résultats en illustrant le processus thermique de la potentialité de formation du *VM* monoatomique de Ta avec  $10^6$  atomes. Afin de décrire la variation de la structure atomique au cours du processus thermique, nous avons adopté une analyse structurale réalisée par fonction de distribution radiale (*RDF*) décrite dans le deuxième chapitre. La **figure V.1** illustre la variation de la *RDF* pendant le processus de chauffage avec deux configurations atomiques montrant l'état de la boîte avant (300 K) et après (4000 K) chauffage, c'est-à-dire l'état cristallin et liquide, respectivement. A partir de cette figure, à 300 K (début du processus de chauffage), la fonction  $g(r)$  fournit des pics bien positionnés par rapport au rayon  $r$  et ont une largeur à mi-hauteur négligeable, ce qui signifie l'absence de vibration atomique et par la suite pas de diffusion. Ce comportement prouve que notre configuration de départ a une structure cristalline. De plus, au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à atteindre 4000 K, les pics commencent à disparaître à longue distance, ce qui signifie que l'ordre à longue distance devient moins important. A la fin du processus de chauffage (4000 K), on remarque clairement que le premier pic est le seul, qui est prononcé, et dont la largeur à mi-hauteur devient importante, caractérisant une fusion totale du système et montrant que l'état liquide est atteint.

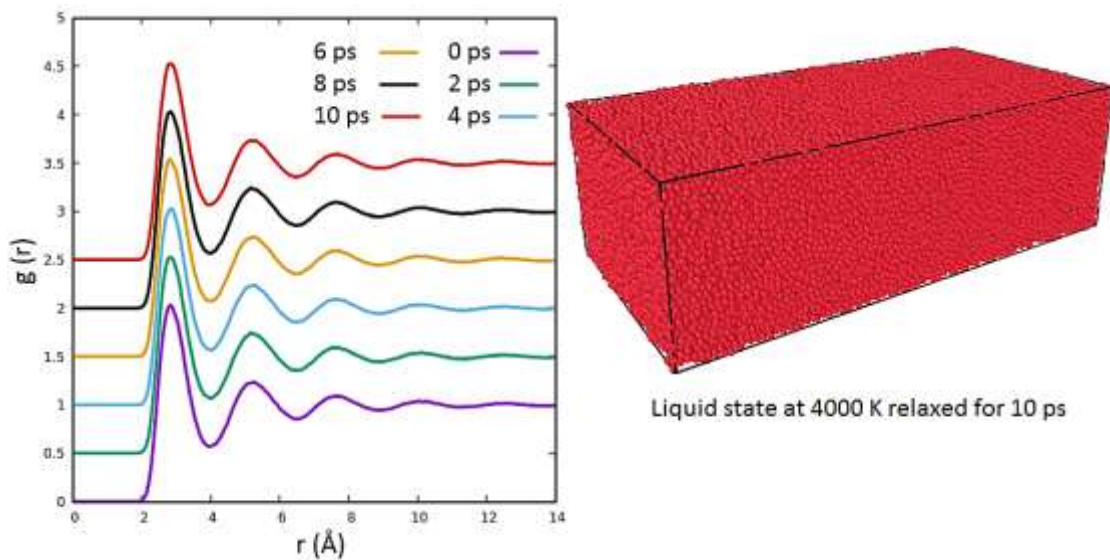


**Fig. V.1** : Variation de la *RDF* durant le processus du chauffage.

Avant de procéder au refroidissement, d'un côté, il est préférable de détendre le système dans sa phase liquide et de s'assurer que l'état d'équilibre liquide est réellement atteint. D'un autre



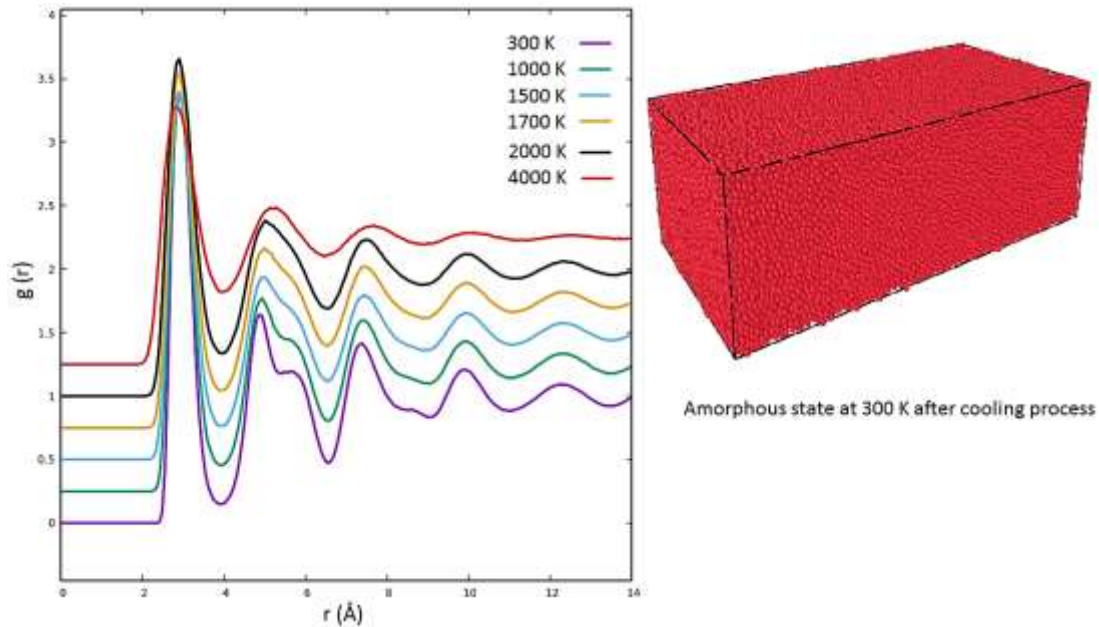
côté, le processus de relaxation conduit systématiquement à empêcher le système atomique de préserver et de se souvenir de son environnement cristallin lors de la solidification (résistance à l'effet de mémoire). La **figure V.2** présente la fonction  $g(r)$  en fonction de  $r$  pendant le processus de relaxation à 4000 K selon la durée allant de 0 à 10 ps. A partir de cette figure, on voit clairement que l'état liquide est invariant pendant tous les temps de relaxation, ce qui est confirmé par la stabilité des pics de la fonction  $g(r)$ . De plus, on observe clairement que le système conserve le même comportement en termes de  $g(r)$  pour toutes les durées (de 0 à 10 ps) ce qui confirme qu'aucune cristallisation ne se produit lors du processus de relaxation et que le système atomique réside à l'état liquide pendant tout le processus de relaxation. Le comportement désordonné de la boîte à l'état liquide après recuit pendant 10 ps est illustré dans la capture jointe à la **figure V.2** qui montre que le réarrangement atomique est désordonné.



**Fig. V.2 :** Variation de la RDF au cours du processus de relaxation durant 10 ps.

Par conséquent, à partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la température de 4000 K est suffisante pour atteindre la fusion totale du système atomique, qui sera soumis à un processus de refroidissement. La **figure V.3** illustre la variation de la fonction  $g(r)$  versus  $r$  pendant le processus de trempe rapide pour différentes températures. À partir de cette figure, nous remarquons que lorsque la température commence à diminuer à partir de 4000 K, le premier pic de la fonction  $g(r)$  devient plus net, ce qui conduit à la présence et à l'amélioration de l'ordre à courte distance (*SRO*) sous processus de refroidissement. Au début de la solidification à haute température (ex. 4000 K), la fonction  $g(r)$  présente des 1<sup>ers</sup> et 2<sup>èmes</sup> pics moins intenses avec une atténuation conséquente observée au-delà de ces deux pics. Ce comportement correspond à une caractéristique principale d'une phase liquide désordonnée et montre la non-existence d'une corrélation entre les atomes en termes d'ordre à moyenne portée

(MRO). Lors de la solidification, les pics commencent à s'afficher et le deuxième pic se subdivise en deux sous-pics, ce qui suggère que le matériau a subi une transition vers un état intermédiaire appelé état liquide surfondu. Enfin, à la fin du processus de trempe (300 K), la division du deuxième pic devient plus claire et montre la formation de l'état amorphe et l'amélioration du développement d'un deuxième comportement structural en termes de MRO.



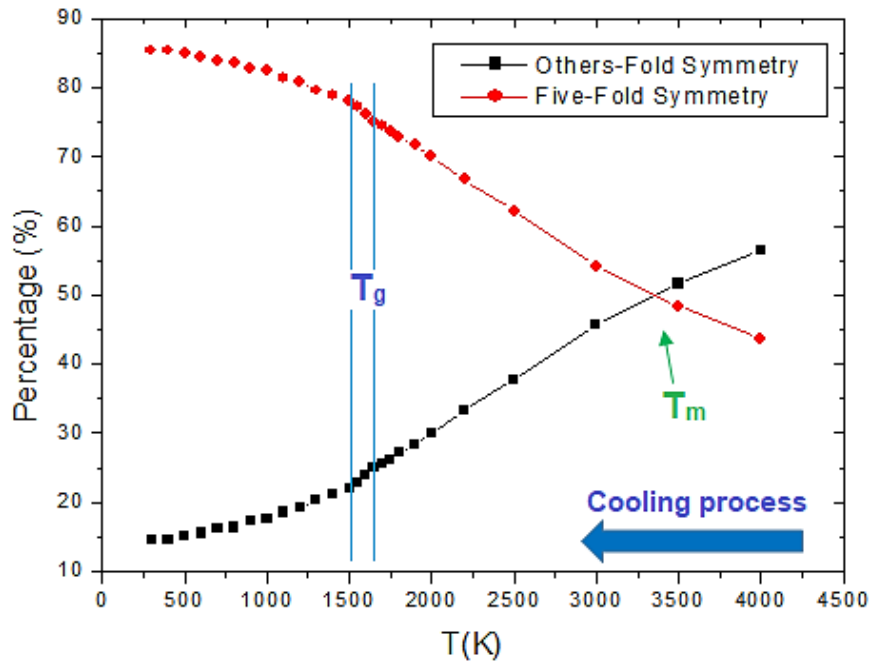
*Fig. V.3 : Variation de la fonction  $g(r)$  versus  $r$  durant le processus de refroidissement.*

La subdivision du deuxième pic en deux sous-pics est une caractéristique de la formation de l'état vitreux, qui a été généralement interprétée par la présence d'amas massifs icosaédriques [14]. La snapshot insérée à la **figure V.3** montre la configuration atomique, qui indique l'état vitreux et l'absence d'ordre cristallin après le processus de refroidissement. Ces caractéristiques font partie des principales caractéristiques du comportement structural des verres métalliques comme il a été constaté dans les recherches expérimentales [15-17] et numériques [18-21]. La température à laquelle se produit la subdivision du deuxième pic de la fonction  $g(r)$  correspond à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), qui sera déterminée dans le paragraphe suivant.

#### **4. Température de transition vitreuse**

De nombreuses techniques ont été réalisées pour estimer la température relative à la transition vitreuse et à la formation de l'état vitreux comme le paramètre de Wendt-Abraham [22], le changement de pente des propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie, ...) lors de la solidification, le croisement des courbes de faibles et larges coordinations [10-11,23] ... etc. Dans notre étude précédente, nous avons trouvé que l'augmentation de la symétrie de rotation d'ordre cinq est en accord avec l'augmentation de la quantité d'amas de type icosaédrique, qui caractérisent la formation du verre [10]. En effet, ces clusters possèdent une symétrie de rotation

d'ordre cinq importante (nombre de faces à cinq axes en grande quantité) alors que d'autres clusters contiennent une quantité non négligeable de cette symétrie même s'ils n'appartiennent pas à la classe icosaédrique. Nous nous concentrons ici sur l'évolution de cette population au cours du processus de trempe pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La **figure V.4** présente l'évolution du pourcentage de la symétrie de rotation d'ordre cinq et d'autre versus la température pendant le processus de refroidissement.



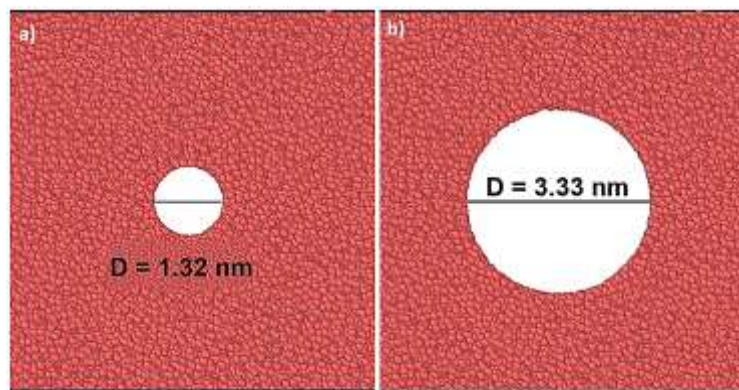
**Fig. V.4 :** Symétrie de rotation versus température durant le processus de solidification.

À partir de cette figure, nous observons que lorsque le processus de refroidissement se produit, la fraction de symétrie de rotation d'ordre cinq augmente tandis que la quantité de symétrie de rotation d'ordre autre diminue. Ce comportement suggère le développement des amas icosaédriques et prouve donc la formation du verre après solidification. En effet, après le zoom des deux courbes, on a observé qu'il y avait deux régimes dans chaque courbe, un à hautes températures et l'autre à basses températures. L'intersection entre les deux régimes correspond à un changement de pente à une température directement liée à la température  $T_g$ . Nous notons également que la température de transition vitreuse peut être approchée à  $T_g \approx 1670$  K. D'un côté, cette température ( $T_g$ ) est très proche de celle trouvée dans nos travaux précédents ( $T_g \approx 1673$  K) [10], et d'un autre côté elle est proche de la valeur trouvée expérimentalement par Zhong et al. [15] pour le VM monoatomique de Ta ( $T_g = 1650$  K). Enfin, nous inversons le processus et nous effectuons le processus de chauffage du verre obtenu afin de suivre l'évolution de la symétrie de rotation lors du processus de chauffage du verre préparé. Nous montrons que le croisement entre la symétrie de rotation d'ordre cinq et d'ordre autre correspond au point de fusion du système ( $T_m = 3490$  K). Le but de ce travail n'étant pas de déterminer la  $T_m$ , nous donnerons

plus de détails sur cela dans nos prochaines études.

## 5. Effet du recuit sur la stabilité des pores

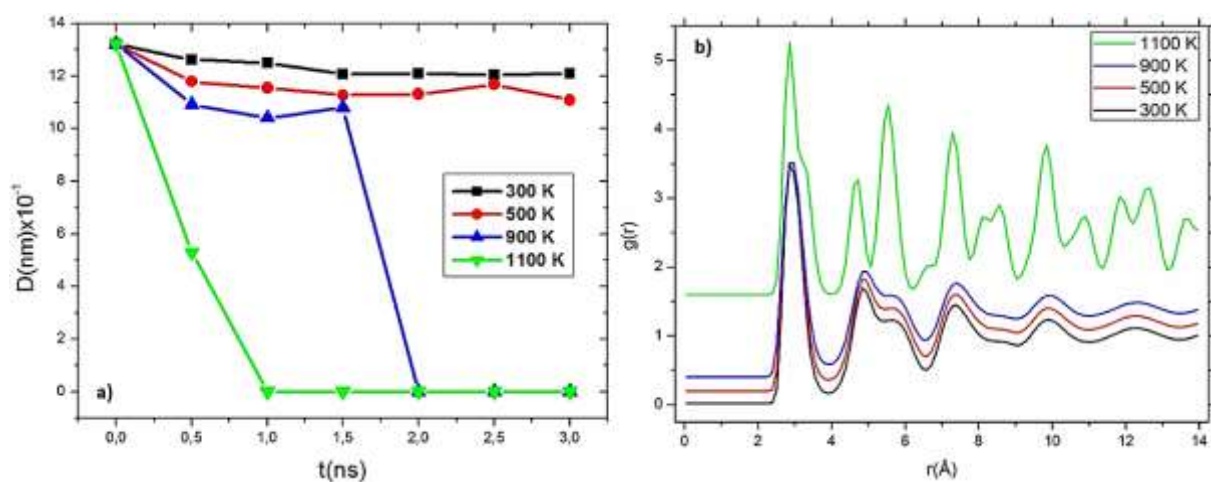
Le but de cette partie est d'optimiser la taille et la température des trous afin de fixer les conditions de stabilisation. Pour cela, et en fonction des performances de calcul disponibles et pour être en accord avec les tailles de nanofibres, nous avons choisis de réaliser nos investigations sur deux échantillons en faisant varier la taille et la température de recuit. Pour ces raisons, nous nous sommes concentrés sur les tailles des trous de 1.32 nm et 3.33 nm ([figure V.5](#)) dans leurs diamètres et sur une plage de température de recuit de 300 K, 500 K, 900 K et 1100 K, nous avons également utilisé la température de recuit de 700 K mais nous avons obtenu le même résultat que celui correspondant à 900 K.



*Fig. V.5 : Présentation 2D de plaque de VM monoatomique de Ta contenant deux pores dont les diamètres sont 1.32 nm (a) et 3.33 nm (b).*

Dans un premier temps, nous avons étudié les conditions de stabilisation de la plaque du VM monoatomique de Ta avec les trous dont la taille est de 1.32 nm comme illustré sur la [figure V.5.a](#). Nous nous sommes concentrés sur la variation du diamètre des trous lors du processus de recuit sous différentes températures et pendant des temps de recuit allant de 0 à 3 ns. La [figure V.6.a](#) montre l'évolution du diamètre des trous en fonction du temps de recuit pour différentes températures de recuit (300 K, 500 K, 900 K et 1100 K). Sur cette figure, on peut voir que pour la température de recuit de 300 K, le diamètre des trous ( $D$ ) est quasi invariant pendant tous les temps de recuit. De plus, pour 500 K, le  $D$  diminue pour atteindre 1.2 nm pendant 1 ns et il reste constant pendant le reste du temps de recuit avec une petite diminution après une durée de 2.5 ns et devient 1.1 nm. En utilisant la température de recuit de 900 K, la taille du trou diminue à 1.1 nm et devient constante jusqu'à 1.5 ns, après quoi le trou commence à se refermer pour s'écrouler en 2 ns. Concernant le cas de la température de recuit de 1100 K, nous avons observé que  $D$  diminue en fonction de l'augmentation du temps de recuit jusqu'à 1 ns, après cela, la taille du trou tend vers 0 nm et par conséquent il se ferme et disparaît après 1

ns. La réponse des échantillons sélectionnés au processus de recuit s'accompagne directement d'un changement radical de la microstructure du système atomique étudié. Pour cela, et pour une description structurale, nous avons adopté la fonction de distribution radiale afin d'appréhender la variation de la taille des trous lors du recuit à la perturbation du système atomique et sa relation avec la structure atomique. La fonction *RDF* du système recuit pendant 3 ns pour différentes températures de recuit (300 K, 500 K, 900 K et 1100 K) est montrée sur la **figure V.6.b**. A partir de ces courbes, nous avons observé que la fonction  $g(r)$  est maintenue constante pour le processus de recuit sous 300 K, 500 K et 900 K et elle nous informe sur la stabilité de la structure amorphe et qu'aucun changement de structure n'est détecté après 3 ns de recuit même si les trous se sont fermés lors du recuit sous 900 K.



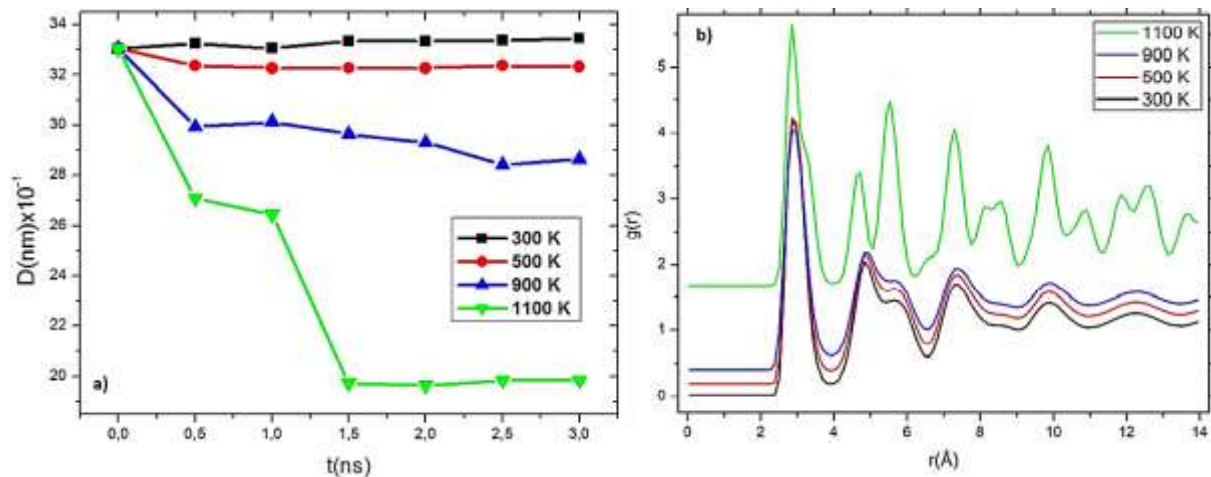
**Fig. V.6 :** a) Evolution du diamètre des trous de taille 1.32 nm sous processus de recuit pendant 3 ns. b) Fonction de distribution radiale à la fin de recuit sous diverses températures de recuit (300 K, 500 K, 900 K and 1100 K).

Après une durée de 3 ns en recuit sous 1100 K, un réarrangement atomique a été détecté qui se traduit par l'apparition des pics synonymes de cristallisation. Cette cristallisation peut être motivée par le fait que les trous refermés rapidement après 1 ns ont libéré un volume libre important favorisant le déplacement atomique pendant le reste du temps de recuit.

Afin de comprendre l'effet de la taille du trou sur ce comportement, nous avons agrandi le diamètre du trou et nous avons réalisé une étude similaire. La **figure V.5.b** illustre une présentation 2D de la plaque de VM monoatomique de Ta contenant un trou dont le diamètre est de 3.33 nm. Le processus de recuit est effectué sous les mêmes températures et pendant les mêmes temps de recuit que dans le premier cas. Nous avons tracé sur la **figure V.7.a** l'évolution du diamètre  $D$  en fonction du temps de recuit pour les différentes températures considérées (300 K, 500 K, 900 K et 1100 K). A partir de cette figure, à une température de recuit de 300 K, on remarque que le diamètre reste pratiquement constant pendant toute la durée du recuit. De plus, en utilisant un processus de recuit sous 500 K, on remarque une petite diminution (d'environ



0.05 nm) de  $D$  pendant les 0.5 premiers ns et par la suite  $D$  est maintenu constant pendant le reste du temps jusqu'à atteindre 3 ns. Pour un recuit à 900 K, on voit clairement sur la courbe que  $D$  diminue rapidement pendant les 0.5 premières ns, puis il continue à diminuer d'une manière moins accrue pour le reste du temps de recuit avec une diminution observée entre 0.5 ns et 2.5 ns. Au-delà de 2.5 ns,  $D$  reste presque constant jusqu'à la fin du processus du recuit avec une valeur autour de 2.85 nm. Concernant le recuit à 1100 K, une variation importante au niveau de  $D$  a été observée en fonction du temps de recuit.



**Fig. V.7 :** a) Evolution du diamètre des trous de taille 3.33 nm sous processus de recuit pendant 3 ns. b) Fonction de distribution radiale à la fin de recuit sous diverses températures de recuit (300 K, 500 K, 900 K and 1100 K).

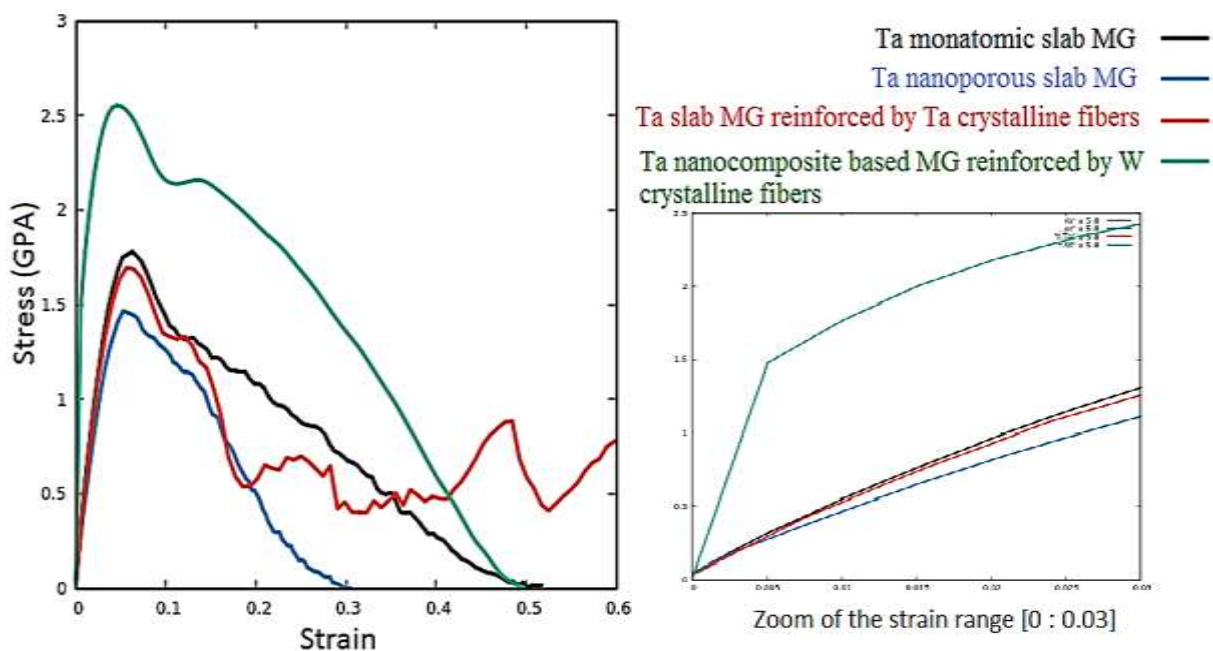
On remarque sur la courbe verte que le  $D$  décroît fortement après 0.5 ns et atteint 2.7 nm. Entre 0.5 ns et 1 ns,  $D$  diminue de 0.05 nm. Après 1.5 ns de recuit  $D$  est réduit à 2 nm et il reste constant pendant le reste du temps de recuit. Ces résultats nous ont poussé à explorer la variation de la fonction  $RDF$  afin de prévoir tout changement structural accompagnant ce comportement. Pour ces raisons, nous avons tracé sur la [figure V.7.b](#) les fonctions  $g(r)$  relatives à chaque température de recuit en fin de processus de recuit (c'est-à-dire après le passage de 3 ns de recuit). A partir de ces courbes, on remarque que pour 300 K, 500 K et 900 K, aucun changement des courbes  $g(r)$  ne peut être observé et la structure reste également amorphe malgré la diminution du diamètre des trous. Par contre, lorsque le processus de recuit est effectué à 1100 K pendant 3 ns, nous avons détecté une cristallisation du système caractérisée par l'apparition de nouveaux pics au niveau de la fonction  $g(r)$ . Ces résultats ont montré que l'augmentation du diamètre des trous de l'échantillon initial soumis au processus de recuit peut être compensée par la température ; c'est-à-dire que plus le trou est large plus il résiste aux températures élevées.

## 6. Comportement mécanique sous traction

Les résultats des mécanismes de déformation sont présentés dans cette partie. Nous nous sommes focalisés sur l'étude de la réponse mécanique de la plaque de *VM* monoatomique de Ta, plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse et nanocomposite renforcé par des fibres monocristallines de Ta et de W. Le comportement contrainte-déformation, la résistance à la traction, la ductilité, la localisation des bandes de cisaillement et le point de rupture sont détaillés et comparé entre tous les échantillons étudiés. Tous les essais de traction ont été effectués en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ .

### a. Plaque de *VM* monoatomique de Ta

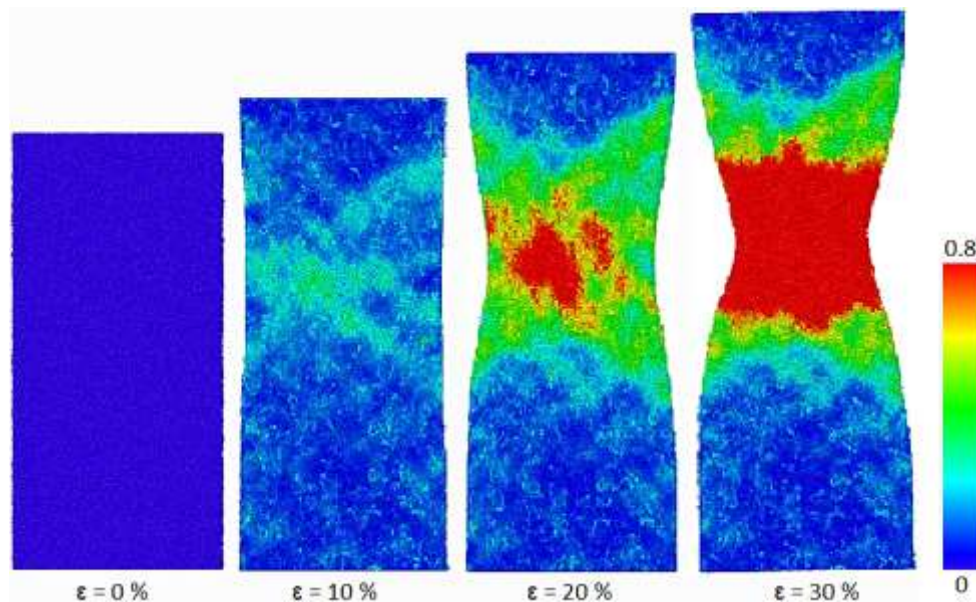
La **figure V.8** présente les courbes contrainte-déformation décrivant le comportement mécanique des quatre échantillons (plaque de *VM* monoatomique de Ta, plaque de *VM* de Ta nanoporeuse et nanocomposite renforcé par des fibres monocristallines de Ta et de W) sous traction avec une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  à la température ambiante.



**Fig. V.8:** Courbe d'essais de traction de plaque de *VM* monoatomique de Ta, plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse et nanocomposite renforcée par des fibres monocristallines de Ta et de W le long de la direction  $z$  en utilisant la vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Globalement, les quatre échantillons présentent des comportements élastiques et plastiques avant leurs ruptures, mais certaines différences existent entre eux au niveau des résistances élastiques, des contraintes de rupture et de la ductilité. Néanmoins, le nanocomposite à base de Ta renforcé par des fibres cristallines de W présente un comportement élastique totalement différent des autres échantillons (voir la capture insérée à la même figure) et il se caractérise

par un module d'élasticité élevé par rapport aux autres échantillons. Nous commençons notre analyse avec la plaque de *VM* monoatomique de Ta que l'on va utiliser comme échantillon de référence (courbe noire). A partir de cette courbe, on peut voir clairement que le comportement contrainte-déformation comporte trois étapes. La première présente le régime élastique qui correspond à la partie linéaire de la courbe. La deuxième étape est assimilée à une étape intermédiaire appelée plasticité stable qui se manifeste significativement au voisinage de la résistance maximale. La dernière est une plasticité intense qui peut être clairement observée et atteinte après 10 % de déformation. De plus, on voit que la résistance maximale atteinte de la plaque de *VM* monoatomique de Ta est de 1.78 GPa. Cependant, après déformation élastique, l'échantillon a commencé à se déformer plastiquement à sa limite d'élasticité par une forte mobilisation atomique de manière hétérogène en créant les zones dites de transformation de cisaillement (*STZs*), ce qui signifie la localisation de la déformation plastique à travers la formation de bandes de cisaillement *SBs* [2, 24-27]. Le comportement plastique des *VM* a été régi par l'idée acceptée que les *SBs* se comportent comme le mode de déformation plastique dominant en particulier à basse température [28-29]. La **figure V.9** représente des snapshots montrant les zones déformées de la plaque de *VM* monoatomique de Ta sous essais de traction le long de la direction *z* en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , la couleur indique le niveau de la déformation de cisaillement atomique locale.



**Fig. V.9 :** Séquence de clichés capturant les zones de déformation de la plaque de *VM* monoatomique de Ta sous tension en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . La couleur indique la déformation de cisaillement atomique locale.

A partir de ces clichés, nous avons observé qu'après 10 % de déformation, des encoches apparaissent à la surface de l'échantillon dans des zones bien définies. Après 20 % de déformation, l'accumulation de ces encoches devient importante et commence à générer les

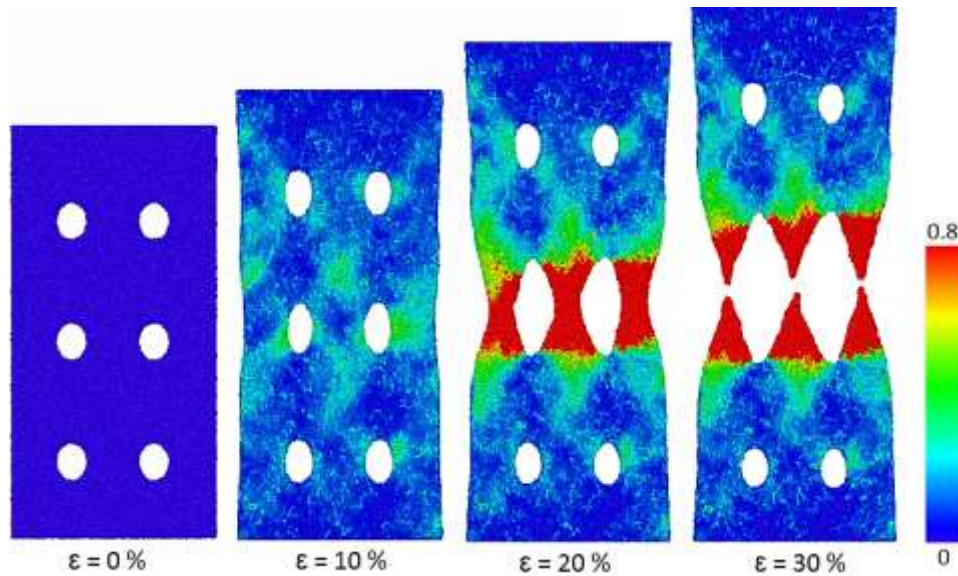


zones de nucléation pour les *SBs*. De plus, en atteignant 30 % de déformation, la taille de la zone de déformation plastique atteint la taille critique par rapport à la largeur des *SBs* [30], donc la nucléation des *SBs* a lieu et l'échantillon se rétrécit au milieu lorsqu'une quantité significative de *SBs* se concentre. Ce résultat est en accord avec celui trouvé dans les références [31-33] qui conduit à suggérer que les *SBs* est synonyme d'écoulement plastique dans les *VMs*.

### **b. Plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse**

La réponse mécanique de la plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse sous charge de traction a été présentée sur la **figure V.8**. La courbe contrainte-déformation de cet échantillon est représentée en bleu. Par rapport à notre échantillon référencé (plaque de *VM* monoatomique de Ta), nous voyons clairement que la plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse s'est caractérisée par un régime élastique et plastique faible par rapport à l'échantillon de référence. La résistance maximale atteinte est de 1.46 GPa qui est inférieure à celle de la plaque de *VM* monoatomique de Ta. De plus, nous avons constaté que la plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse est moins ductile que le *VM* de Ta non perforé et que le point de rupture a été atteint à 30 % de déformation. La courbe contrainte- déformation permet de caractériser la ténacité de l'échantillon qui définit la capacité d'un matériau à absorber de l'énergie et à se déformer plastiquement sans rupture. En d'autres termes, la ténacité est la quantité d'énergie par unité de volume qu'un matériau peut absorber avant de se rompre. Elle est également définie comme la résistance d'un matériau à la rupture lorsqu'il est sollicité, et géométriquement, elle est définie par l'aire sous la courbe contrainte-déformation. A partir de la **figure V.8**, il est clair de remarquer que la plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse présente une ténacité inférieure à celle de l'échantillon non perforé. On peut donc conclure que les performances mécaniques de la plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse sont plus faibles par rapport à la plaque de *VM* monoatomique de Ta, ceci est dû à la présence de pores qui confèrent aux *SBs* une facilité à nucléer et à évoluer rapidement et l'échantillon se brisera donc à un niveau de contrainte inférieur. Les mécanismes de déformation et l'évolution des *SBs* sont montrés dans la **figure V.10** qui présente une séquence de clichés capturant les zones de déformation de la plaque de *VM* monoatomique de Ta nanoporeuse avec une taille de pore de 3.33 nm sous processus de traction en utilisant la vitesse de déformation d'ordre de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , la couleur indique le niveau de la déformation de cisaillement atomique locale. A partir de cette figure, on observe qu'après 10 % de déformation, des encoches ont été observées au voisinage des pores montrant la formation d'une *SB* mature entre deux pores adjacents. Après avoir atteint 20 % de déformation, des zones de striction se sont clairement formées favorisant la localisation des *SBs* et indiquant la déformation plastique. La striction a progressé largement avant la

rupture et elle a ensuite été redirigée vers le trou voisin abaissant drastiquement la contrainte appliquée. Lors du chargement, le niveau de contrainte seuil est atteint directement avant 30 % de déformation, les *SBs* se croisent et se chevauchent formant une large région avec une déformation atomique améliorée conduisant à la rupture de l'échantillon. Le rehaussement rapide des encoches vers le trou voisin se comporte comme le principal obstacle devant l'augmentation de la ductilité qui conduit à atteindre une ténacité plus faible.



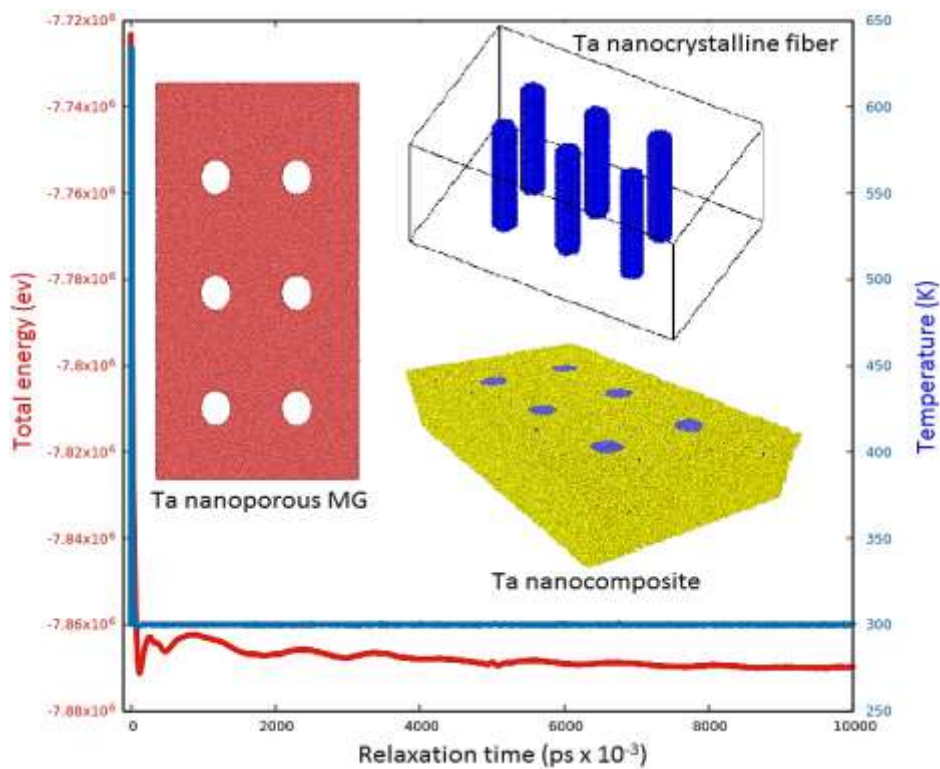
*Fig. V.10 : Séquence de clichés capturant les zones de déformation de la plaque de VM monoatomique de Ta nanoporeuse sous tension en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . La couleur indique la déformation de cisaillement atomique locale.*

Une sensibilité à l'entaille peut être révélée avec la présence de pores et la fente présente une résistance significativement diminuée [3,34]. Notre résultat est en accord avec celui trouvé par Fang et al [32] dans leur étude de la croissance des pores et leur coalescence dans les verres métalliques de Cu-Ta en utilisant la dynamique moléculaire.

### c. VM de Ta renforcé par des fibres cristallines de Ta

Afin de former une plaque de VM monoatomique de Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta, nous avons relaxé chaque élément (matrice et renfort) à part pour nous assurer que les équilibres thermodynamiques ont été atteints afin de construire un système global qui sera soumis à un processus de relaxation pendant un temps suffisant. La **figure V.11** présente l'évolution de l'énergie totale et de la température pendant le processus de relaxation, les snapshots insérées présentent les différentes configurations du nanocomposite à matrice du VM de Ta. A partir de cette figure, on voit que la température ambiante est maintenue presque constante depuis le début jusqu'à la fin de la relaxation, le processus de relaxation a assuré la stabilisation de l'énergie totale. De plus, après élaboration du système global (plaque de VM de

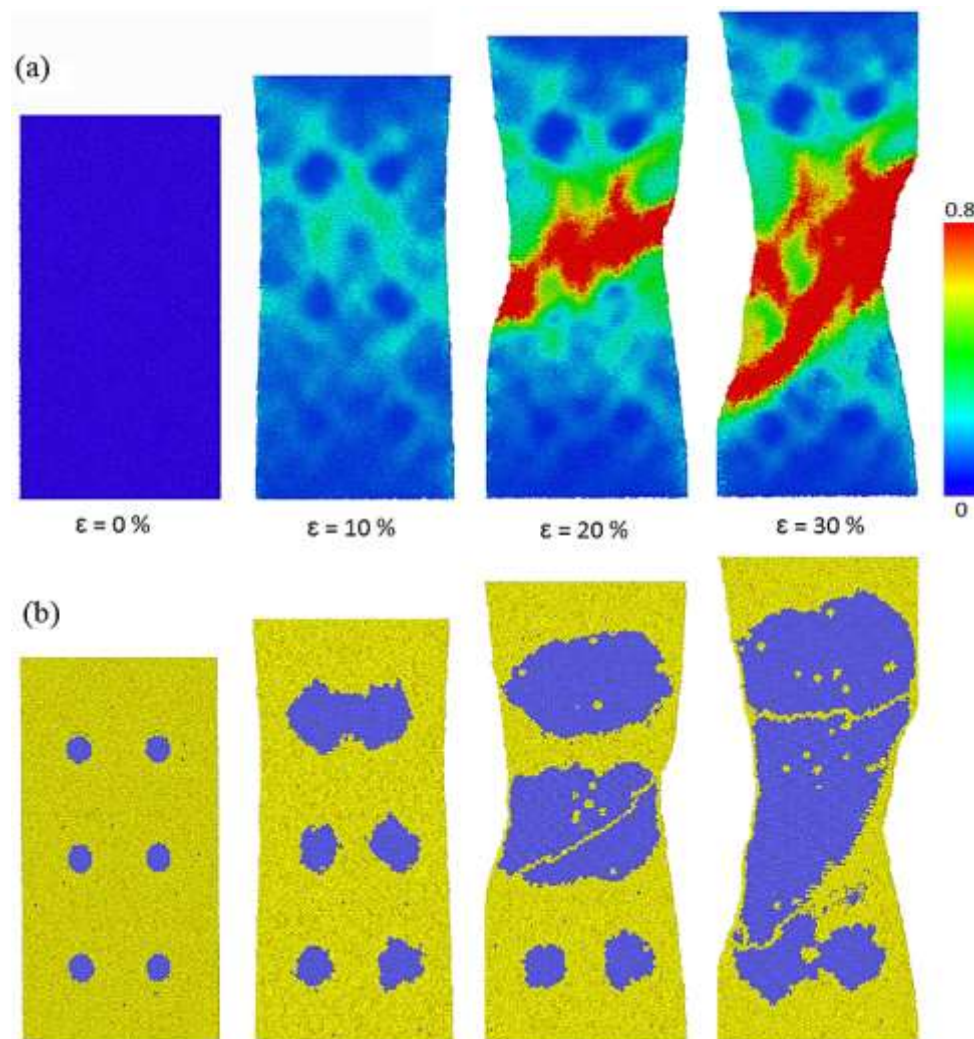
Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta), nous avons sollicité le système avec la même vitesse de déformation ( $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) que celle utilisée dans les cas précédents, et nous avons tracé l'évolution de la courbe contrainte-déformation telle qu'illustrée sur la **figure V.8** par la couleur rouge. Comme le montre cette figure, le système est caractérisé par un comportement élastique qui est presque similaire à celui du système de référence (plaque de VM monoatomique de Ta), mais il possède une résistance maximale inférieure. A partir de la **figure V.8**, on remarque clairement que le comportement plastique du système (voir courbe rouge) a évolué en deux étapes ; la première correspond à la plage de déformation 0.1-0.2 et la seconde correspond à la plage de déformation 0.2-0.6. Dans la première, la contrainte décroît en fonction de l'augmentation de la déformation jusqu'à atteindre 0.5 GPa qui est très proche de la valeur correspondant au cas de la plaque nanoporeuse pour la même déformation.



**Fig. V.11** : Evolution de la température et de l'énergie totale pendant le processus de relaxation durant 10 ps. Les captures insérées illustrent les configurations nécessaires pour la formation du nanocomposite à base de VM de Ta.

Les concentrations de contraintes restent localisées au niveau de la phase amorphe pour ce premier stade de déformation. Ensuite, lorsque le système rentre dans la deuxième étape plastique, la concentration de contrainte pénètre profondément dans les fibres et la déformation atteint 0.45 et certaines fluctuations commencent à être observées autour de 0.5 GPa au niveau de la courbe sans atteindre le point de rupture. Ces perturbations de la contrainte peuvent être interprétées par une relaxation structurale au niveau de l'interface hétérogène entre les phases cristalline et amorphe et le début de mouvements de dislocations au niveau des régions

cristallines entraînant un écouissage. Pour une meilleure compréhension de ce comportement nous nous sommes intéressés au changement structural induit sous le processus de traction dans ce système. Nous avons présenté quelques instantanés du système dans la **figure V.12** illustrant la distribution des contraintes atomiques de cisaillement dans le VM de Ta renforcé par des fibres cristallines de Ta (**fig.V.12.a**) sous une charge de traction avec une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , les images en bas (**fig.V.12.b**) montrent l'évolution de la structure cristalline locale des atomes déterminés par la technique *CNA* (*Common Neighbour Analysis*) [12].



**Fig. V.12 :** a) Captures illustrant les zones de localisation de la déformation de la plaque de VM monoatomique de Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta soumise à un essai de traction sous vitesse de déformation d'ordre de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . La couleur indique le niveau de déformation de cisaillement atomique locale. b) Snapshots du système illustrant l'évolution de la cristallinité obtenue par la technique *CNA* [12].

Tel que discuté ci-dessus, après 10 % de déformation, on voit clairement sur la figure que la déformation de cisaillement est localisée au niveau de l'interface entre la matrice amorphe et les fibres cristallines de Ta et la croissance cristalline commence à partir de l'interface vers la phase amorphe. Après avoir atteint 20 % de déformation, la cristallisation devient importante

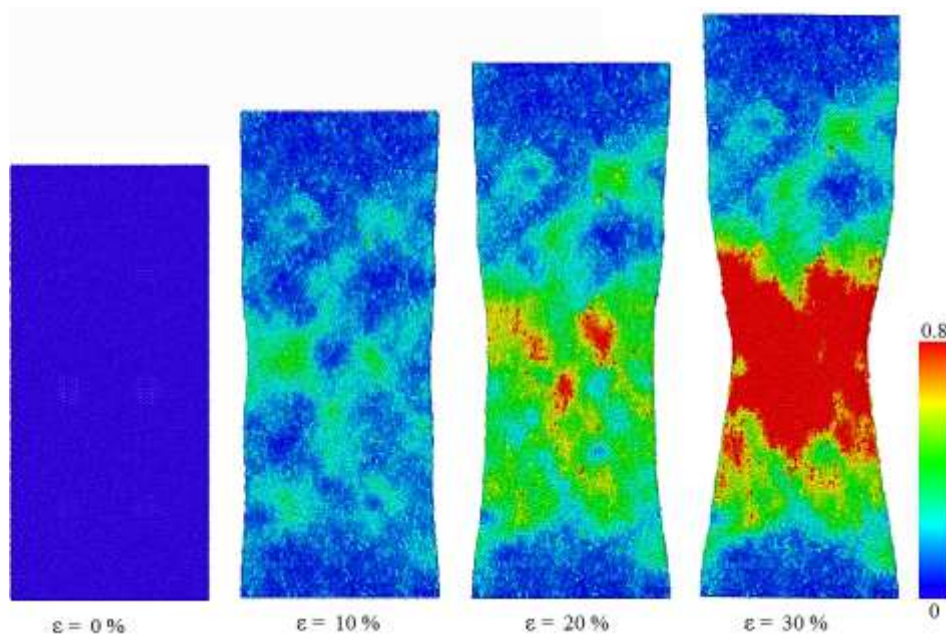


ce qui facilite la localisation des contraintes et contribue à une ductilité élevée. Au fur et à mesure que la déformation augmente jusqu'à 30 %, l'hétérogénéité structurale devient moins abondante ce qui garantit au système des zones cristallines importantes sujettes à la localisation d'une quantité importante de dislocations qui confère au système une grande ductilité et par la suite une meilleure ténacité. Ainsi, à partir de ces résultats, on constate clairement que le renforcement de la plaque de *VM* monoatomique de Ta par des fibres cristallines de Ta conduit à augmenter la ductilité du système et a amélioré sa ténacité en favorisant une certaine cristallisation qui augmente en fonction de l'augmentation de la déformation et une localisation facile des dislocations au niveau des zones cristallines qui ont été agrandies et évoluent à partir des fibres vers la matrice de *VM* monoatomique de Ta.

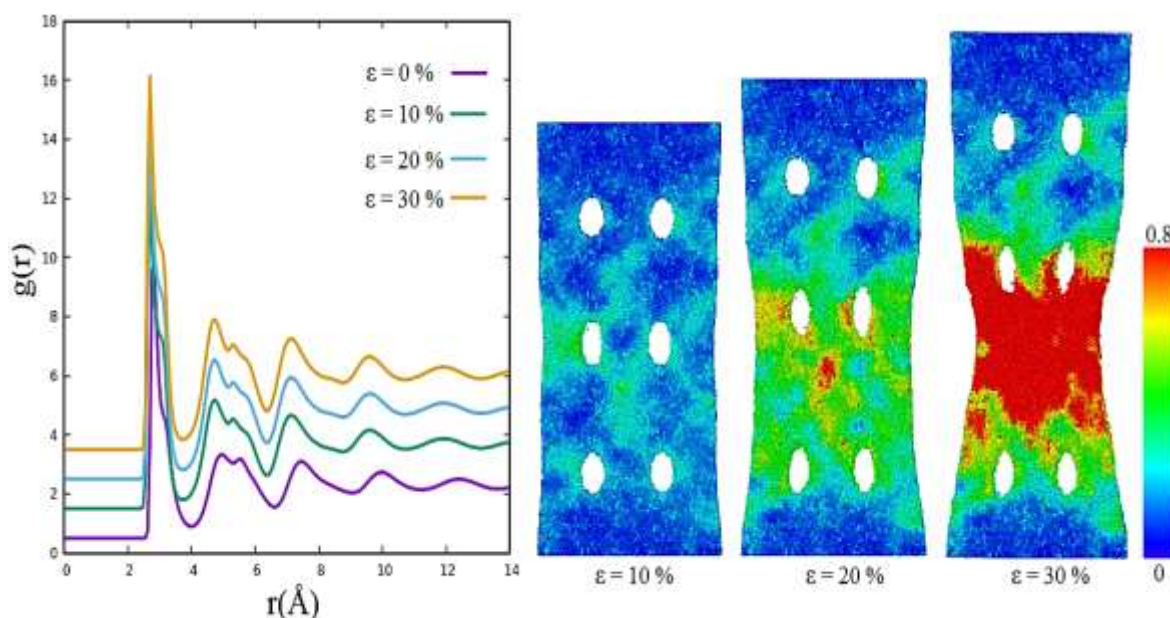
#### **d. Nanocomposite de *VM* du Ta renforcé par des fibres cristallines de W**

L'élaboration du nanocomposites à matrice de *VM* monoatomique du Ta renforcée par des renforts cristallins (fibres) de Tungstène (W) a été réalisée selon la même procédure montrée à la **figure V.11**. Après la relaxation du système final, nous avons sollicité mécaniquement l'échantillon en utilisant un procédé de traction sous une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . Le comportement mécanique de cet échantillon est présenté sur la **figure V.8** (couleur verte). A partir de cette figure, on observe clairement que les comportements élastique et plastique sont strictement différents par rapport à l'échantillon de référence (plaque de *VM* monoatomique du Ta) et par rapport aux autres échantillons. Le nanocomposite Ta (*VM*)-W est caractérisé par une rigidité plus importante qui peut être attribuée aux fibres de W. De plus, la résistance mécanique a été améliorée pour atteindre la valeur maximale de 2.55 GPa. L'échantillon se déforme plastiquement après une partie élastique sans augmenter la ductilité et échoue au même point de rupture que l'échantillon de référence. La **figure V.13** présente une séquence d'instantanés capturant les zones de déformation du nanocomposite à matrice de *VM* monoatomique du Ta renforcée par des fibres cristallines de W sous un processus de traction. Comme on peut l'observer dans les instantanés, un certain nombre de *SBs* sont apparus par percolation de *STZs* sur différentes zones conduisant à une répartition hétérogène globale de la déformation plastique. Plus précisément, en atteignant 10 % de déformation, les *SBs* se localisaient au niveau de la matrice, et après 20 % de déformation, les barrières d'activation des *STZs* sont atteintes et le concentré de *SBs* était ralenti par l'interface entre la matrice et les fibres de W. La matrice conserve sa phase amorphe et aucune cristallisation n'a été trouvée, ceci est confirmé par le tracé de la fonction  $g(r)$  de la matrice pendant le processus de traction montré sur la **figure V.14**. A partir cette figure, nous voyons clairement que le comportement de la fonction  $g(r)$  est inchangé pendant tout le processus de traction, et l'allure de cette fonction

correspond à la phase amorphe suggérant qu'aucune cristallisation n'a été détectée pendant la déformation à l'opposé du cas où le renfort est en Ta. Ainsi, la propagation de la cristallisation a été inhibée en raison de la présence de l'hétérogénéité en termes de composition chimique (c-à-d matrice à base de VM de Ta et renfort de W) à l'interface entre la matrice et le renfort.



**Fig. V.13 :** Séquence de clichés capturant les zones de déformation du nanocomposite à matrice de VM monoatomique du Ta renforcée par des fibres monocristallines de W sous processus de tension en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . La couleur indique le niveau de la déformation de cisaillement atomique locale.



**Fig. V.14 :** Evolution de la fonction  $g(r)$  de la matrice de VM monoatomique de Ta durant le processus de traction. Les captures illustrant la localisation des SBs. La couleur indique la déformation de cisaillement atomique locale.

Nous avons ensuite tenté de lier ces résultats sur le comportement mécanique à l'évolution

structurale, en termes d'hétérogénéité structurale et chimique. Les fibres assurent au système un certain renfort par rapport à l'échantillon de référence en développant une certaine résistance devant la localisation des *SBs* et l'interface entre les fibres cristallines de W et la matrice se comporte comme une barrière qui bloque la croissance de ces *SBs*. La **figure V.14** montre qu'au fur et à mesure que la déformation avance, les *SBs* se localisaient au niveau de la matrice et se propagent jusqu'aux interfaces où elles se bloquent sauf dans le cas du renfort par fibres en Ta où les *SBs* se transfèrent de la matrice aux fibres. Par conséquent, nous suggérons que l'ajout de fibres cristallines de W à la matrice de VM monoatomique du Ta permet de renforcer leurs propriétés mécaniques notamment sa résistance maximale et conduit à améliorer la dureté de la matrice qui répond aux applications industrielles requises.

## 7. Comparaison entre les échantillons étudiés

Notre comparaison est focalisée sur la ductilité du système et la contrainte de traction ultime (*UTS*) pour les quatre échantillons étudiés, nous prenons la plaque de VM monoatomique du Ta comme échantillon de référence. Le **tableau V.1** montre la différence en termes de ductilité et de *UTS* entre la plaque de VM monoatomique du Ta, la plaque de VM monoatomique du Ta nanoporeuse, la plaque de VM du Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta et le nanocomposite à matrice de VM du Ta renforcée par des fibres cristallines de W sollicités mécaniquement en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ .

**Tableau V.1** : Comparaison de la ductilité et d'*UTS* relatives aux quatre échantillons étudiés (plaque de VM monoatomique du Ta, plaque de VM monoatomique du Ta nanoporeuse, plaque de VM du Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta et nanocomposites à matrice de VM du Ta renforcée par des fibres cristallines de W).

Propriété mécanique	Plaque de VM monoatomique du Ta	Plaque de VM monoatomique du Ta nanoporeuse	Plaque de VM du Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta	Nanocomposites à matrice de VM du Ta renforcée par des fibres cristallines de W
Ductilité (%)	51	31	80	50
<i>UTS</i> (GPa)	1.78	1.46	1.69	2.55

Comme on le voit dans ce tableau, la ductilité de l'échantillon de référence est de 51 %, cette dernière valeur est presque là même pour le nanocomposites à matrice de VM du Ta renforcée

par des fibres cristallines de W, donc l'ajout de fibres cristallines de W ne peut avoir affecté la ductilité de la matrice. De plus, le *VM* du Ta nanoporeux montre une ductilité plus faible (31 %), cette diminution de ductilité est due à la présence des pores qui facilite la rupture du système et se comporte comme un obstacle devant le développement des *SBs* et inhibe donc la déformation plastique. La meilleure ductilité a été obtenue en ajoutant des fibres cristallines de Ta, elle a atteint de 80 %. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence de fibres cristallines de Ta qui favorisent la croissance de la phase cristalline même dans la zone amorphe à la suite de quoi une importante densité de dislocations s'est produite donnant lieu à une large déformation plastique. Le **tableau V.1** montre également une différence entre les valeurs des *UTS* des quatre échantillons étudiés. Comme on peut l'observer dans ce tableau, l'*UTS* de l'échantillon de référence est de 1.78 GPa et elle est d'environ 1.46 GPa pour le *VM* nanoporeux, cette diminution est due à la présence de pores qui minimisent la résistance maximale du système. Cependant, la plaque de *VM* du Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta s'est avérée caractérisée par l'*UTS* qui est égal à 1.69 GPa, cette valeur est un peu inférieure à celle de l'échantillon référencé. Enfin, la meilleure valeur d'*UTS* est obtenue en renforçant l'échantillon par des fibres cristallines de W, elle est d'environ 2.55 GPa. Cette forte augmentation de l'*UTS* confère au système une dureté élevée due à la présence de la composition chimique hétérogène et à la structure hétérogène (combinaison entre phases cristalline et amorphe), ce qui inhibe la propagation des *SBs* et l'interface entre la matrice et les fibres se comporte comme le principal obstacle devant l'évolution facile de la déformation plastique. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Albe et al. [35] dans leur étude de l'amélioration de la plasticité des verres métalliques : formation de bandes de cisaillement, nanocomposites et nanoglasses étudiés par des simulations de dynamique moléculaire. Notre étude est également en accord avec celle faite expérimentalement par Yao et al. [36], qui ont constaté que les propriétés mécaniques (limite d'élasticité, la résistance ultime et la déformation plastique) pourraient être considérablement améliorées par l'ajout d'un autre élément en renfort.

## 8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire pour étudier le comportement mécanique du *VM* monoatomique du Ta, du *VM* de Ta nanoporeux, du *VM* de Ta renforcé par des fibres cristallines de Ta et du nanocomposite à matrice de *VM* de Ta renforcé par des fibres cristallines de W. La formation de la plaque de *VM* monoatomique du Ta a été confirmée par la division du deuxième pic de la fonction de distribution radiale (*RDF*) qui a été généralement interprétée par la présence d'amas icosaédriques massifs. De plus,



nous avons constaté que 1670 K est la température à laquelle se produit la séparation du deuxième pic du *RDF* et qui correspond à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Nous avons étudié l'évolution des pores sous processus de recuit et nous avons constaté que le trou de taille 3.33 nm résiste au recuit jusqu'à 900 K sans cristallisation. Par la suite, les sollicitations mécaniques ont été réalisées en utilisant un processus de traction sous une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , nous nous sommes concentrés sur l'analyse des courbes contrainte-déformation afin de comparer l'évolution du comportement mécanique des quatre échantillons étudiés (*VM* monoatomique de Ta, *VM* de Ta nanoporeux, *VM* de Ta renforcée par des fibres cristallines de Ta et *VM* de Ta renforcée par des fibres de W). Les essais de traction conduisent à constater que les déformations plastiques sont caractérisées par la localisation de bandes de cisaillement (*SBs*) dans les zones amorphes et l'ajout de fibres cristallines de Ta augmente la ductilité de la matrice de *VM* du Ta et diminue sa résistance à la traction, cette ductilité est motivée par la croissance de la cristallisation. En revanche, l'ajout de fibre de W a renforcé la matrice de *VM* du Ta en augmentant la résistance maximale et a amélioré la ténacité de l'échantillon, cette amélioration mécanique a été expliquée par la présence de l'interface hétérogène qui se comporte comme un obstacle face au mouvement des *SBs*.

## 9. Références bibliographiques

- [1] P. S. Steif, F. Spaepen and J. W. Hutchinson, *Strain localization in amorphous metals*, Acta Metall. 30 (1982) 447–455.
- [2] A. L. Greer, Y. Q. Cheng and E. Ma, *Shear bands in metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. R 74 (2013) 71–132.
- [3] Z. D. Sha, Q. X. Pei, V. Sorkin, P. S. Branicio, Y. W. Zhang and H. J. Gao, *On the notch sensitivity of CuZr metallic glasses*, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 081903.
- [4] Z. D. Sha, Q. X. Pei, Z. S. Liu, Y. W. Zhang and T. J. Wang, *Necking and notch strengthening in metallic glass with symmetric sharp-and-deep notches*, Sci. Rep. 5 (2015) 10797.
- [5] T. Dutta, A. Chauniyal, I. Singh, R. Narasimhan, P. Thamburaja and U. Ramamurty, *Plastic deformation and failure mechanisms in nano-scale notched metallic glass specimens under tensile loading*, J. Mech. Phys. Solids 111 (2018) 393–413.
- [6] W. Cui, J. Pan, D. J. Blackwood and Y. Li, *Voronoi volume recovery during plastic deformation in deep-notched metallic glasses*, J. Alloys. Compd. 776 (2019) 460–468.
- [7] K. Han, J. Qiang, Y. Wang and P. Häussler, *Zr-Al-Co-Cu bulk metallic glasses for biomedical devices applications*, J. Alloy. Comp. 729 (2017) 144-149.
- [8] S. Plimpton, *LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)*, Software Available at: <https://lammps.sandia.gov/>.
- [9] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An, and B. L. Holian, *Shock-induced plasticity in tantalum single crystals : interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations*, Phys. Rev. B 88 (2013) 134101–134118.
- [10] A. Khmich, K. Sbiaai and A. Hasnaoui, *Structural behavior of Tantalum monatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 510 (2019) 81-92.
- [11] A. Khmich, K. Sbiaai and A. Hasnaoui, *Annealing effect on elastic and structural behavior of Tantalum monatomic metallic glass*, Mater. Chem. Phys. 243 (2020) 122636-122648.
- [12] A. Stukowski, *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open visualization tool*, Model. Simul. Mater Sci. Eng. 18 (2010) 015012.
- [13] P. Murali, T. F. Guo, Y. W. Zhang, R. Narasimhan, Y. Li, H. J. Gao, *Atomic scale fluctuations govern brittle fracture and cavitation behavior in metallic glasses*, Phys. Rev. Lett. 107(2011) 215501.
- [14] R. S. Liu, D. W. Qi and S. Wang, *Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals*, Phys. Rev. B 45 (1992) 451-453.
- [15] L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang and S.X. Mao, *Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching*, Nature 512 (2014) 177–180.

- [16] W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir, J. M. Bai, J. H. He and E. Ma, *Icosahedral short-range order in amorphous alloys*, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 145502-145504.
- [17] D. V. Louzguine-Luzgin, R. Belosludov, M. Saito, Y. Kawazoe and A. Inoue, *Glass-transition behavior of Ni : calculation, prediction, and experiment*, J. Appl. Phys. 104 (2008) 123529-123534.
- [18] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 136–142.
- [19] S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui and K. Saadouni, *Microstructural evolutions and fractal characteristics in medium range level in  $Al_xNi_{100-x}$  alloys during rapid solidification process*, J. Alloy. Comp. 744 (2018) 750-758.
- [20] S. Trady, A. Hasnaoui and M. Mazroui, *Atomic packing and medium-range order in  $Ni_3Al$  metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 468 (2017) 27-33.
- [21] M. Kbirou, M. Mazroui and A. Hasnaoui, *Atomic packing and fractal behavior of Al-Co metallic glasses*, J. Alloy. Comp. 735 (2018) 464-472.
- [22] H. R. Wendt and F. F. Abraham, *Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations*, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1244-1246.
- [23] A. Samiri, A. Khmich, H. Haouas, A. Hassani and A. Hasnaoui, *Structural and mechanical behaviors of Mg-Al metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations*, Comput. Mater. Sci. 184 (2020) 109895-109902.
- [24] J. J. Lewandowski and A. L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*, Nat. Mater. 5 (2006) 15-18.
- [25] B. Yang, M. L. Morrison, P. K. Liaw, R. A. Buchanan, G. Wang, C. T. Liu and M. Denda, *Dynamic evolution of nanoscale shear bands in a bulk-metallic glass*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 141904-141906.
- [26] H. Bei, S. Xie, and E. P. George, *Softening caused by profuse shear banding in a bulk metallic glass*, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 105503-105506.
- [27] S. Feng, L. Qi, L. Wang, S. Pan, M. Ma, X. Zhang, G. Li and R. Liu, *Atomic structure of shear bands in  $Cu_{64}Zr_{36}$  metallic glasses studied by molecular dynamics simulations*, Acta Mater. 95 (2015) 236-243.
- [28] S. Takeuchi and K. Edagawa, *Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic glasses*, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 785-816.
- [29] F. Shimizu, S. Ogata and J. Li, *Theory of shear banding in metallic glasses and molecular dynamics calculations*, Mater. Trans. 48 (2007) 2923-2927.
- [30] Q. K. Li and M. Li, *Assessing the critical sizes for shear band formation in metallic glasses from molecular dynamics simulation*, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 231905-231907.

- [31] A. J. Cao, Y. Q. Cheng and E. Ma, *Structural processes that initiate shear localization in metallic glass*, Acta Mater. 57 (2009) 5146-5155.
- [32] A. S. Tran and T. H. Fang, *Void growth and coalescence in Cu-Ta metallic glasses using molecular dynamics*, Comput. Mater. Sci. 168 (2019) 144–153.
- [33] R. Rezaei, C. Deng, M. Shariati, and H. T. Anbaran, *The ductility and toughness improvement in metallic glass through the dual effects of graphene interface*, Mater. Res. 32 (2017) 392-403.
- [34] W. Yanga, M. Wang, J. Li, Q. Jiang, H. Liu and C. Tang, *The effect of slit direction and distribution on mechanical properties of a monatomic Tantalum metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids 529 (2020) 119770-1197705.
- [35] K. Albe, Y. Ritter and D. Şopu, *Enhancing the plasticity of metallic glasses : Shear band formation, nanocomposites and nanoglasses investigated by molecular dynamics simulations*, Nanostruct. Mater. 67 (2013) 94-103.
- [36] P. Gong, K. F. Yao and Y. Shao, *Effects of Fe addition on glass-forming ability and mechanical properties of Ti–Zr–Be bulk metallic glass*, J. Alloy. Comp. 536 (2012) 26-29.

# **Conclusion générale**

La présente thèse de doctorat s'articule autour de l'étude des propriétés structurales et mécaniques du verre métallique (*VM*) monoatomique du Tantale (Ta) et des nanocomposites à matrice de *VM* de Ta renforcés par des fibres de Ta et de Tungstène (W). Afin de mener à bien cette étude, la méthode de la dynamique moléculaire (*MD*) a été adoptée pour la modélisation physique à l'échelle atomique via la description du mouvement de leurs atomes. Toutes les simulations par *MD* ont été effectuées dans le cadre de la méthode de l'atome émergé (*EAM*) afin de décrire les interactions interatomiques dans les matériaux étudiés. Plusieurs techniques d'analyse (fonction de distribution radiale (*RDF*), numéro de coordination (*CN*), analyse du voisin commun (*CNA*) et analyse de la tessellation de Voronoi) ont été optées pour caractériser la structure atomique en terme d'ordres à courte portée (*SRO*) et à moyenne portée (*MRO*).

Premièrement, l'évolution de la structure atomique au cours de la formation du *VM* de Ta lors du processus de solidification rapide a été détaillée. La subdivision du 2<sup>ème</sup> pic de la *RDF* a confirmé la formation de la phase amorphe, et l'icosaèdre déformé indexé par  $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$  s'est avéré être le Polyèdre de Voronoi (*VP*) le plus dominant dans le verre formé à l'échelle du *SRO*. En termes de *MRO*, nous avons trouvé que les clusters icosaédriques (parfaits et déformés) sont connectés en volume par le partage croisé (*IS*), le partage de face (*FS*), le partage d'arrête (*ES*) et le partage de sommet (*VS*). Nous avons également trouvé que la symétrie de rotation d'ordre cinq peut se comporter comme une indication principale de la formation de l'état vitreux pendant le refroidissement. De plus, en normalisant les positions des pics de la fonction *RDF* par celle du premier pic, les rapports  $R_i/R_1$  ont montré la présence d'un ordre cristallin caché dans la phase amorphe de *VM* du Ta, qui peut être interprété par une combinaison entre l'ordre périodique sphérique (*SPO*) et la symétrie translationnelle locale (*LTS*).

Ensuite, dans une deuxième partie, des simulations par dynamique moléculaire ont été effectuées pour étudier le comportement élastique et structural du verre métallique monoatomique du Tantale (Ta) traité thermiquement par un processus de recuit à trois températures différentes (500 K, 900 K et 1100 K) durant un temps allant de 0 à 10 ns. Il a été constaté qu'au fur et à mesure que la température et le temps de recuit augmentent, les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{44}$  augmentent tandis que  $C_{12}$  diminue. Pendant le processus de recuit, le système subit un durcissement corrélé à l'augmentation du module de Young ( $E$ ) et du module de cisaillement ( $G$ ) qui suggère l'amélioration du comportement élastique et de la résistance aux bandes de cisaillement (*SBS*), respectivement. Au niveau du *SRO*, la fraction des amas de type icosaédriques caractérisés par la symétrie d'ordre cinq (*Five-fold symmetry*) augmente en fonction de l'augmentation du temps et de la température de recuit. Pour le *MRO*, et après le processus de recuit, le cluster icosaédrique parfait  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$  s'est révélé être

connecté par partage en mode *IS*, partage en mode *FS* et partage en mode *VS* ; nous avons montré que le mode *IS* augmente pendant l'augmentation du temps de recuit pour la température de 1100 K. L'augmentation de la quantité d'icosaèdre parfait au niveau du *SRO* pendant le processus de recuit est la clé principale pour interpréter le durcissement obtenu.

Troisièmement, l'évolution des pores dont les tailles de 1.32 nm et de 3.33 nm sous processus de recuit sur une plage de température de recuit de 300 K, 500 K, 900 K et 1100 K a été suivie. Les résultats obtenus conduisent à constater que le trou de taille 3.33 nm résiste au recuit jusqu'à 900 K sans cristallisation. Ensuite, des sollicitations mécaniques par des essais de traction en utilisant une vitesse de déformation de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  ont été appliquées afin d'étudier le comportement mécanique du *VM* monoatomique de Ta, du *VM* de Ta nanoporeux, du *VM* de Ta renforcé par des fibres cristallines de Ta et un nanocomposite à matrice de *VM* de Ta renforcé par des fibres cristallines de W. L'étude a été focalisée sur l'analyse des courbes contrainte-déformation afin de comparer l'évolution du comportement mécanique des quatre échantillons étudiés. Les essais de traction ont permis de constater que les déformations plastiques sont caractérisées par la localisation des *SBs* dans les zones amorphes et l'ajout de fibres cristallines de Ta augmente la ductilité du système et diminue sa contrainte de traction ultime. En revanche, le renforcement de la matrice du *VM* de Ta par des fibres de W a durci la matrice en augmentant la résistance maximale et a amélioré la ténacité de l'échantillon, ceci est expliqué par la présence de l'interface hétérogène qui se comporte comme un obstacle face au mouvement des *SBs*.

En résumé, la présente thèse a contribué à la compréhension du comportement structurale et mécanique du verre métallique monoatomique de Ta, et ouvre la voie au développement de nouveaux matériaux à base des verres métalliques. En perspective directe de ce travail, il nous paraît important de développer les points suivants :

- Chercher à caractériser et à localiser le volume libre dans les verres métalliques ;
- Caractériser l'hétérogénéité structurale dans les verres métalliques monoatomiques ;
- Enrichir la compréhension et la validité des lois de mélange dans les nanocomposites à base de matrice de verre métallique ;
- Développer des nanocomposites à matrice cristalline renforcée par des fibres de verre métallique soumis à des traitements thermiques par recuit.



# **Annexe**

## Annexe : Potentiel interatomique de Ta (EAM)

La méthode de l'atome émergé (EAM) est semi-empirique, basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1], dans laquelle l'énergie totale de chaque configuration peut être exprimée comme une fonctionnelle unique de la densité électronique totale. L'énergie totale du système peut être écrite en somme sur les énergies atomiques  $E_i$  :

$$E_{tot} = \sum_i^N E_i \quad (\text{A.1})$$

L'énergie par atome  $E_i$  est donnée par [2] :

$$E_i = F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_{ij}) \quad (\text{A.2})$$

Où  $\phi(r_{ij})$  est le potentiel d'interaction sphérique symétrique par paires entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$  voisins à une distance radiale  $r_{ij}$ .  $F(\bar{\rho}_i)$  est la contribution énergétique dite d'enrobage, qui est une fonction non linéaire de la densité électronique  $\bar{\rho}_i$  dans le site  $i$ , supposée directement proportionnelle à la densité atomique entourant le site, exprimée en somme sur tous les atomes voisins pondérés par une paire à symétrie sphérique en fonction de  $w$ :

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \omega(r_{ij}) \quad (\text{A.3})$$

Où  $\omega(r)$  est donné par la relation suivante [3] :

$$\omega(r) = \begin{cases} \rho_0 \left[ \frac{(r_c^p - r^p)}{(r_c^p - r_0^p)} \right]^q & (0 \leq r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Où  $r_0$  est la distance d'équilibre du plus proche voisin à  $P = T = 0$ . La constante arbitraire  $\rho_0$  est déterminée à partir de la normalisation de  $\bar{\rho}_i$  dans l'équation (A.3) et  $p$ ,  $q$  et  $r_c$  sont des paramètres d'ajustement.

La fonction  $F(\bar{\rho}_i)$  s'exprime comme la suite [4]:

$$F(\bar{\rho}_i) = E_{EOS}(a) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad (\text{A.5})$$

Où

$$E_{EOS}(a^*) = -E_c(1 + a^* + f_3 a^{*3} + f_4 a^{*4})e^{-a^*} \quad \text{avec} \quad a^* = \alpha \left( \frac{a}{a_0} \right) - 1 \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Et } \alpha = \sqrt{(9B_0V_0)/E_c}$$

$\alpha$  : est un paramètre mesurant la force répulsive anharmonique. À  $P = T = 0$ , le paramètre de maille, le volume d'équilibre, le module de compressibilité sont donnée donnés par  $a_0$ ,  $V_0$  et  $B_0$ , respectivement.  $E_c$  représente l'énergie cohésive [5-6].

Les coefficients cubiques et quartiques  $f_3$  et  $f_4$ , sont généralement considérés comme nuls en basse pression.

Le potentiel d'interaction entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$  est donné par l'expression :

$$\Phi(r) = \begin{cases} U_0(1 + r^* + \beta_3 r^{*3} + \beta_4 r^{*4})e^{-r^*} & (0 \leq r \leq r_s) \\ U_0(r - r_c)^s \sum_{i=1}^4 a_i(r - r_c)^{i-1} & (r_s \leq r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Avec  $r^* = \alpha_p \left( \frac{r}{r_1} - 1 \right)$  où  $r_1$ ,  $r_s$ ,  $r_c$ ,  $s$ ,  $\alpha_p$ ,  $U_0$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_4$  sont les paramètres d'ajustement.

Dans les tableaux suivants, nous listons les valeurs des paramètres utilisés (tableau (a)), et quelques propriétés mécaniques du Ta évaluées avec le potentiel  $EAM$  ainsi que les valeurs expérimentales et valeurs issues de calculs de  $DFT$  (tableau (b)) [2].

Parameter	Ta	Quantity	Experiment	DFT
$E_c$ (eV)	8.1	$a_0$ (Å)	3.304	3.321
$\alpha$	4.934	$E_{coh}$ (eV/atom)	-8.100	-8.216
$a_0$ (Å)	3.304	$C_{11}$ (GPa)	264	247
$f_3$	0.0	$C_{12}$ (GPa)	160	170
$f_4$	0.0	$C_{44}$ (GPa)	82	67
$U_0$ (eV)	0.80	$B_0^*$	3.25 ,3.4	3.95, 4.3
$r_1$ (Å)	2.860	$E_v^f$ (eV)	$2.8 \pm 0.6$	2.99
$\alpha_p$	4.70	$E_v^m$ (eV)	0.7	0.83
$\beta_3$	0.0	$\gamma_{100}$ (J/m <sup>2</sup> )	2.90	2.27
$\beta_4$	0.0	$\gamma_{110}$ (J/m <sup>2</sup> )	2.90	2.31
$r_s$ (Å)	2.86	$\gamma_{111}$ (J/m <sup>2</sup> )	2.90	2.74
$s$	7.50	$\gamma_{us}\{211\}\{111\}$ (J/m <sup>2</sup> )	-	1.000
$r_c$ (Å)	5.30	$\gamma_{us}\{110\}\{111\}$ (J/m <sup>2</sup> )	-	0.840
$a_1$ (Å <sup>-s</sup> )	-0.11745	$\gamma_{us}\{110\}\{001\}$ (J/m <sup>2</sup> )	-	1.951
$a_2$ (Å <sup>-(s+1)</sup> )	0.12309	$T_m$ (K)	3280	3270
$a_3$ (Å <sup>-(s+2)</sup> )	0.043904	$\alpha_L$ (300 K) ( $\times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup> )	6.5	8.8
$a_4$ (Å <sup>-(s+3)</sup> )	0.0053178	$\gamma_{th}$	1.64	2.28
$p$	4.0			
$q$	4.0			
$\rho_0$	0.077723			

(b)

- **Références bibliographiques (Annexe)**

- [1] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B 29 (1984) 6443.
- [2] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An and B. L. Holian, Phys. Rev. B 88 (2013) 134101.
- [3] B. L. Holian, A. F. Voter, N. J. Wagner, R. J. Ravelo, S. P. Chen, W. G. Hoover, C. G. Hoover, J. E. Hammerberg and T. D. Dontje, Phys. Rev. A 43 (1991) 2655.
- [4] A. F. Voter, in Intermetallic Compounds : Principles and Practice, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (JohnWiley and Sons, New York, 1993).
- [5] R. Ryberg, Z. Phys. 73 (1932) 376.
- [6] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea and J. Ferrante, Phys. Rev. B 29 (1984) 2963.