

Ténacité et pré-fissuration par fatigue de verres métalliques massifs ZrCuAlNi : influence de l'oxygène

Vincent Keryvin, Cédric Bernard

LARMAUR, FRE-CNRS 2717, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes
vincent.keryvin@univ-rennes1.fr

Yves Nadot

LMPM, UMR-CNRS 6617, ENSMA, BP 40109, 86 961 Futuroscope-Chasseneuil cedex

Yoshihiko Yokoyama

Laboratory for Advanced Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1 Aoba-ku
Sendai City, Miyagi Prefecture 980-8577, Japan

Résumé :

Une étude sur la ténacité de verres métalliques massifs ZrCuAlNi a été menée sur des échantillons, qui avec une très faible teneur en oxygène, qui avec une faible teneur en oxygène (contenant des défauts oxydes). On montre que la ténacité, au contraire des autres propriétés mécaniques, est fortement diminuée par la présence de ces défauts lors d'essais sur éprouvettes entaillées. Des essais de pré-fissuration par fatigue ont été menés sur des éprouvettes de flexion : si celles avec les verres contenant des dendrites ont été couronnées de succès, celles avec les verres complètement amorphes n'ont pas été concluantes du fait de l'apparition de fissures non perpendiculaires à la sollicitation. Il est supposé que cet état de fait est inhérent au matériau, ce qui ne s'observe pas habituellement du fait du caractère endommageant et guidant des défauts oxydes présents dans les échantillons étudiés dans la littérature.

Abstract :

A toughness study on ZrCuAlNi bulk metallic glasses is conducted with samples containing either a very low oxygen content or only a low one (with oxides defects). It is shown that toughness, contrary to other mechanical properties, is strongly decreased by these defects when performing tests on notched samples. Some fatigue pre-cracking experiments were conducted on bending specimens: if those with glasses containing dendrites were successful, the ones with fully amorphous samples were unsuccessful because of the formation of cracks non normal to the loading. It is supposed that this is a material feature that is usually not observed in reported studies, because the samples tested contain defects that embrittle the material and act as guides for cracking.

Mots-clefs :

verre métallique ; ténacité ; fissuration

1 Introduction

Les verres métalliques massifs sont connus depuis les années 1990 et présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles comme une déformation élastique d'environ 2% ou de hautes limites d'élasticité (jusqu'à 5 GPa). Pour certains d'entre eux, la teneur en oxygène des matériaux de départ, de l'atmosphère environnant la trempe ou même du creuset utilisé, sont des raisons de la présence de phases cristallisées oxydes dans la matrice vitreuse. En très faibles quantités ces défauts n'ont pas une réelle influence sur les propriétés mécaniques de ces verres métalliques (élasticité, contrainte à rupture, dureté (Leonhard et al. [1998], Conner et al. [2006],

Yokoyama et al. [2002], Keryvin et al. [2006])). Dans ce travail, on montre qu'au contraire la valeur de la ténacité et le comportement à la pré-fissuration par fatigue sont radicalement changés par la présence de ces défauts. Pour cela, on étudie deux types d'échantillon de même composition chimique (verres à base Zirconium) : l'un avec de faibles fractions cristallisées, l'autre complètement amorphe. La valeur de la ténacité est un sujet crucial pour des verres à base Zirconium, du fait de leur forte affinité avec l'oxygène. Pour un verre $ZrTiCuAlBe$ (le plus voire pratiquement le seul étudié jusqu'à présent), des valeurs entre 18 et 68 $MPa\sqrt{m}$ (Lowhaphandu and Lewandowski [1998], Flores and Dauskardt [1999], Gilbert et al. [1997]) ont été mesurées et cette variabilité a plus ou moins attribuée à la teneur en oxygène, au mode de sollicitation ou bien encore à la présence de contraintes résiduelles. Quelles que soient ces valeurs, néanmoins, on peut constater que ces verres, même s'ils ont un comportement fragile en traction ou compression, ont une grande ténacité qui s'approche de celles des métaux. Une étude récente sur un verre $ZrCuAlNi$ (Kawashima et al. [2005]) a montré également une grande variabilité (36-76 $MPa\sqrt{m}$); ces auteurs ont remarqué sur leurs surfaces de rupture la présence de motifs « en fleurs » qui étaient d'autant plus nombreux que la ténacité diminuait. Nous montrons dans cet article en reprenant certains de nos résultats récents (Keryvin et al. [2006]) que ces motifs sont des dendrites qui capturent tout l'oxygène du matériau. En utilisant des matériaux ultra purs, on peut dissoudre l'oxygène dans le verre et ne pas avoir d'oxydes. Une étude de ténacité par flexion sur éprouvettes entaillées entre échantillons avec et sans défauts a montré le caractère fortement endommageant de ces défauts. Cependant, cette étude concernait des éprouvettes entaillées et non fissurées. Or, il est bien connu que les amorphes métalliques sont très sensibles au rayon de fond d'entaille (Lowhaphandu and Lewandowski [1998]). Une pré-fissuration est donc nécessaire. Accompagnée de dimensions géométriques suffisantes pour de telles valeurs de ténacité, devrait permettre de déterminer la ténacité en déformations planes de verres complètement amorphes. Nous présentons nos derniers résultats (Keryvin et al. [2007]) en ce sens qui montrent que, si une pré-fissuration par fatigue est aisée lorsqu'une faible fraction de dendrites est présente, il est beaucoup plus difficile d'y parvenir avec un matériau complètement amorphe. Les raisons de ces difficultés sont discutées.

2 Méthodes expérimentales

Le verre métallique massif $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (at.%) est l'objet de cette étude et deux types de lots sont considérés. Le premier, appelé A, contient environ 2000 appm d'oxygène, et présente des défauts oxydes sous forme de dendrites micrométriques qui captent tout l'oxygène alors que la matrice en est dépourvue (Vaillant et al. [2003]). Un second type de lot, nommé B, fabriqué à partir de Zirconium ultra pur (50 appm d'oxygène), contient environ 300 appm d'O et les échantillons ne présentent pas de défauts cristallins. Des éprouvettes de flexion **entaillées** (longueur entre appuis de 20 mm, largeur de 2 mm, hauteur de 1.63 mm, longueur d'entaille de 1 mm, rayon de fond d'entaille de 30 μm) sont usinées pour les deux lots. Elles sont ensuite chargées en flexion trois points jusqu'à rupture à 0,5 mm/mn, soit à température ambiante sous air soit dans l'azote liquide (77 K). D'autres éprouvettes de dimensions plus importantes sont également fabriquées par électro-érosion (longueur entre appuis de 20 mm, largeur de 5.4 mm, hauteur de 3.8 mm, longueur d'entaille de 1.6 mm) puis sont sollicitées en flexion trois points sous air par fatigue sur un vibrophore ($R=0.33$, $f=57$ Hz). Après **fissuration**, elles sont chargées de façon monotone à 0,5 mm/mn jusqu'à rupture. Les facteurs d'intensité de contrainte sont calculés suivant un calibrage qui tient compte du rapport longueur sur épaisseur (Wakai et al. [1985]). Les surfaces de rupture sont finalement examinées par microscopie électronique à balayage (MEB, JEOL JSM 6301 F).

3 Résultats et discussions

3.1 Éprouvettes entaillées

Les courbes force-déplacement obtenues sur les éprouvettes entaillées sont tracées sur la figure 1. Tous les échantillons, mis à part le lot B à 298 K, sont élastique-fragiles et les valeurs

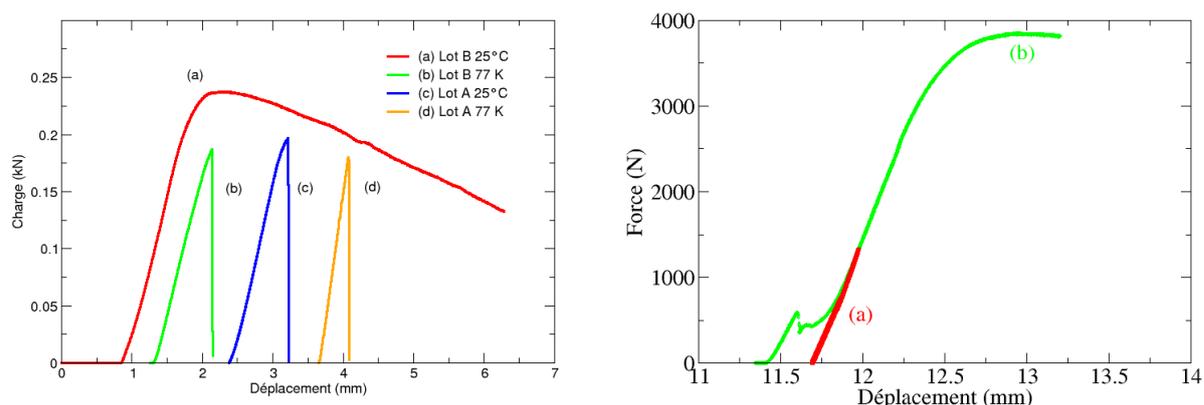


FIG. 1 – Courbes force-déplacement en flexion 3 points sur éprouvettes entaillées (gauche) à 298 K et 77 K pour les lots A et B, et éprouvettes fissurées (droite) pour les lots A (a) et B (b)

Lot	K_{IQ} (MPa \sqrt{m})	
	Température ambiante	Azote liquide (77 K)
A	50.1 ± 7.1	27.3 ± 2.5
B	–	72.1 ± 2.9

TAB. 1 – Valeurs apparentes de ténacité du verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ pour les deux lots A et B et deux températures d'essai (5 échantillons par mesure)

des facteurs d'intensité de contrainte à rupture sont reportés dans le tableau 1. On ne considère pas ces valeurs comme étant des valeurs de ténacité car i) il y a une forte influence du rayon de fond d'entaille sur cette mesure (Lowhaphandu and Lewandowski [1998]) et ii) il y a une forte influence des dimensions géométriques sur cette valeur : la ténacité retenue, dite de déformations planes, requiert des dimensions supérieures aux nôtres (Anderson [1991]) – sauf pour le lot A à 77 K. Néanmoins ces valeurs permettent de comparer les différents lots et l'effet de la température. Ce qui résulte est, d'une part, que diminuer la température diminue la ténacité et, que, d'autre part les verres sans défaut (B) sont pratiquement trois fois plus tenaces que les verres avec défauts (A) dans l'azote liquide. Ce qui est beaucoup plus marquant est la ductilité des échantillons sans dendrites à température ambiante (en fait sur 5 échantillons, un seul s'est rompu). L'observation des surfaces de rupture des échantillons montre des mécanismes de fissuration très différents. Les échantillons A, cf. figure 2, trahissent la présence de dendrites qui ont constitué un mécanisme d'endommagement en aval de l'entaille puis de la fissure : à température ambiante, on observe de la décohésion entre dendrite et matrice vitreuse ou bien une rupture des dendrites (les multiples débris indiquent une possible multi-fissuration), alors

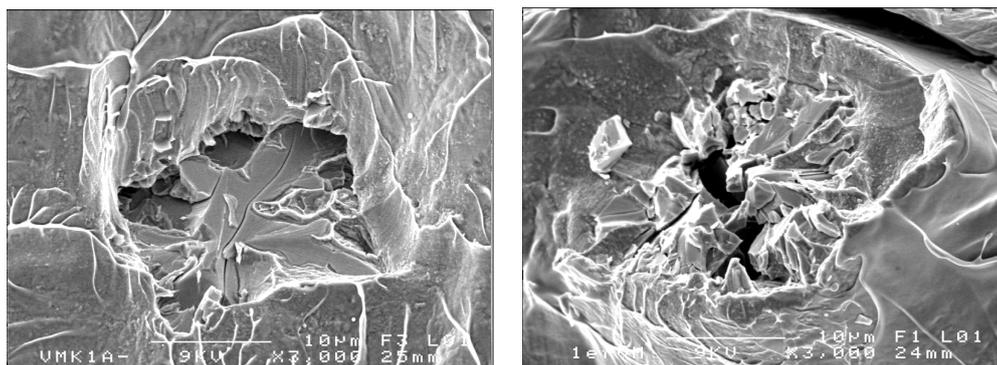


FIG. 2 – Détails (MEB) des surfaces de rupture des échantillons A à 77 K (gauche) et à 298 K (droite)

qu'à basse température, le mécanisme de rupture semble être le clivage des dendrites. Quant aux échantillons B, cf. figure 3, ils présentent, à température ambiante, des motifs en veine classiques pour les verres métalliques mais également des fissures secondaires perpendiculaires à la propagation de la rupture, ce qui est un mécanisme dissipatif supplémentaire qui peut expliquer la ductilité. À basse température, ces motifs en veine sont remplacés par des chevrons et il n'y a plus de branchement de fissures secondaires.

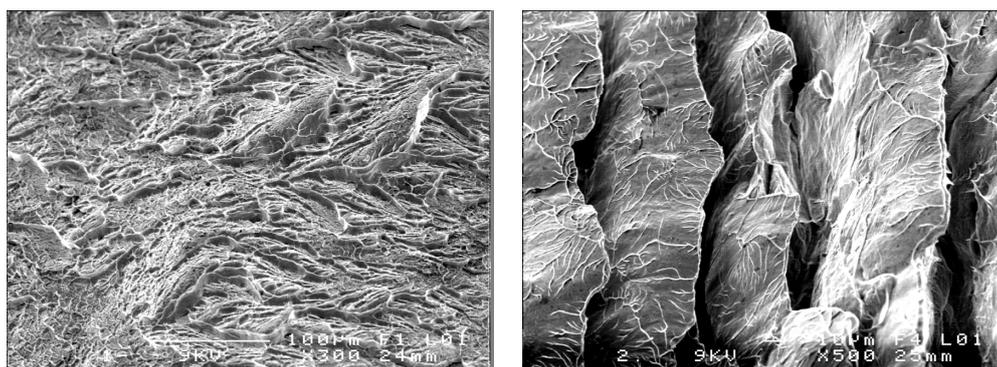


FIG. 3 – Détails (MEB) des surfaces de rupture des échantillons B à 77 K (gauche) et à 298 K (droite)

3.2 Éprouvettes fissurées

Les faces des éprouvettes pré-fissurées par fatigue sont présentées sur la figure 4. Les échantillons avec défauts (A) présentent une fissuration droite classique, et ce, sur ses deux faces et de façon symétrique. Au contraire, les échantillons sans défauts (B) présentent, en plus de fissures perpendiculaires au chargement, une fissure supplémentaire qui ne provient pas de l'entaille et est orientée par rapport à celle-ci. Cette situation s'est retrouvée sur tous les éprouvettes testées. L'origine de cette fissuration « secondaire » est recherchée par observation MEB (cf. figure 4). On s'aperçoit rapidement que si en surface la fissuration est perpendiculaire à la sollicitation de traction, à cœur, il en est tout autre et des fissures partent en « hélice » pour déboucher à la surface (sur cet échantillon, on a stoppé la pré-fissuration avant). On observe, de plus, à nouveau des branchements de fissures. De la même façon qu'avec les éprouvettes entaillées, le comportement à la pré-fissuration par fatigue d'éprouvettes de verre métallique massif $ZrCuAlNi$ avec peu d'oxygène (et donc contenant des dendrites) est très différent de celui d'éprouvettes ne

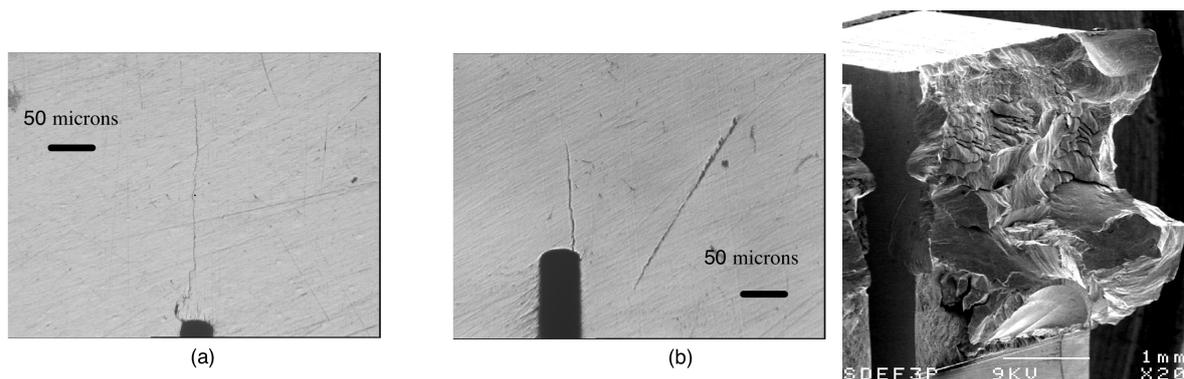


FIG. 4 – Photographies optiques de fissures obtenues par fatigue sur échantillons A (a) et B (b) et surface de rupture (MEB) d’un échantillon B pré-fissuré par fatigue

contenant que de faibles traces d’oxygène. On peut avancer l’hypothèse, à la lumière du comportement endommageant provoqué par ces dendrites sur éprouvettes entaillées, que le trajet de fissuration par fatigue se trace via des zones où les défauts oxydes – plus fragiles – se microfissurent. Au contraire, lorsque le verre est complètement amorphe, la sollicitation en fatigue n’est plus guidée par des défauts. Les mécanismes de déformation irréversibles dans les verres métalliques sont fortement localisés dans des bandes de cisaillement, qui suivent peu ou prou les directions de cisaillement maximal, qui sont à 45° de la direction de traction en déformations planes soit au cœur de l’échantillon. On fait donc l’hypothèse que cette difficulté de créer une fissure par fatigue en mode I sur les verres sans défauts est due au caractère complètement amorphe du matériau et que cette difficulté est levée lorsque une faible teneur en oxygène est présente via la création de dendrites oxydes. Les courbes effort-déplacement des éprouvettes des lots A et B sont tracées sur la figure 1. Les échantillons avec défaut ont un comportement élastique-fragile et on peut déterminer une ténacité d’environ $37 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (ce qui se trouve bien dans la fourchette indiquée par Kawashima et al. [2005]). Quant aux verres sans défauts (à même géométrie et longueur de fissure), ils ont une phase élastique deux fois plus importante que ceux avec défauts, suivie d’une phase inélastique très conséquente. Ainsi le caractère fragilisant des dendrites entrevu sur les essais avec éprouvettes entaillées ainsi que le caractère ductile du verre sans défauts sont à nouveau mis en évidence.

Ces caractéristiques inhérentes au verre n’ont pas été abordées dans la littérature du fait que les matériaux à base Zirconium étudiés présentaient une teneur en oxygène bien supérieure à celle de notre lot B : de 800 à 2000 appm (Lowhaphandu and Lewandowski [1998], Gilbert et al. [1997]) lorsque cette caractéristique chimique est citée. Malheureusement, les études ultérieures n’ont jamais tenu compte de ce facteur fondamental qu’est la teneur en oxygène.

La question de la valeur de la ténacité d’un verre métallique massif à base Zirconium, sans défauts, demeure. Il s’agit maintenant de réfléchir à d’autres moyens de pré-fissurer pour pouvoir ensuite rompre le verre en mode I et obtenir sa ténacité.

4 Conclusions

Une étude sur la ténacité de verres métalliques massifs ZrCuAlNi a été menée sur des échantillons avec une très faible teneur en oxygène et une (seulement) faible teneur en oxygène (et donc contenant des défauts oxydes). On montre que la ténacité est fortement diminuée par la présence de ces défauts lors d’essais sur éprouvettes entaillées. Des essais de pré-fissuration ont

été menés sur des éprouvettes de flexion : si celles avec les verres contenant des dendrites ont été couronnées de succès et ont permis de retrouver des valeurs connues de ténacité, celles avec les verres complètement amorphes n'ont pas été concluantes du fait de l'apparition de fissures non perpendiculaires à la sollicitation. Il est supposé que cet état de fait est inhérent au matériau ce qui ne s'observe pas habituellement du fait du caractère endommageant et guidant des défauts oxydes présents dans les échantillons étudiés dans la littérature.

Références

- T. Anderson. *Fracture Mechanics, Fundamental and Applications*. CRC Press, Boca Raton, 1991.
- R. Conner, R. Maire, and W. Johnson. Effect of oxygen concentration upon the ductility of amorphous $Zr_{57}Cu_{15.4}Al_{10}Ni_{12.6}Nb_5$. *Mater Sci Eng A*, 419(1-2) :148–152, 2006.
- K. Flores and R. Dauskardt. Enhanced toughness due to stable crack tip damage zones in bulk metallic glass. *Scripta Mater*, 41(9) :937, 1999.
- C. Gilbert, V. Schroeder, and R. Ritchie. Mechanisms for fracture and fatigue-crack propagation in a bulk metallic glass. *Appl Phys Letters*, 71(4) :476, 1997.
- A. Kawashima, H. Kurishita, H. Kimura, T. Zhang, and A. Inoue. Fracture toughness of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ by 3-point bend technique. *Mater Trans*, 46(7) :1725, 2005.
- V. Keryvin, C. Bernard, J.-C. Sangleboeuf, Y. Yokoyama, and T. Rouxel. Toughness of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass for two oxygen levels. *J Non-Cryst Solids*, 352(26-27) : 2863, 2006.
- V. Keryvin, Y. Nadot, and Y. Yokoyama. Fatigue pre-cracking and toughness of the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass for two oxygen levels. *Scripta Mater*, accepted, 2007.
- A. Leonhard, L. Xing, M. Heimaier, A. Gebert, J. Eckert, and L. Schultz. Effect of crystalline precipitations on the mechanical behaviour of bulk glass forming Zr-based alloys. *NanoStruct Mater*, 279 :420, 1998.
- P. Lowhaphandu and J. J. Lewandowski. Fracture toughness and notched toughness of bulk amorphous alloy : Zr-Ti-Ni-Cu-Be. *Scripta Mater*, 38(12) :1811, 1998.
- M.-L. Vaillant, T. Gloriant, I. Thibon, A. Guillou, V. Keryvin, T. Rouxel, and D. Ansel. Partial crystallization of as-quenched $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass induced by oxygen. *Scripta Mater*, 49(12) :1139, 2003.
- F. Wakai, S. Sakaguchi, and Y. Matsuno. Calculation of stress intensity factors for SENB specimens by boundary collocation procedure. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 93(8) :479, 1985.
- Y. Yokoyama, K. Fukaura, and A. Inoue. Cast structure and mechanical properties of Zr-Cu-Ni-Al bulk glassy alloys. *Intermetallics*, 10 :1113, 2002.