

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE JIJEL



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée par :

IKHLEF ESSAID

Pour l'obtention du diplôme de doctorat 3^{ème} cycle

Spécialité : Génie des Procédés

Thème :

*Contributions théoriques à l'étude du phénomène de
la vitrification des alliages métalliques*

Soutenu le : 02 / 05 / 2024

Devant le jury formé de :

Nom et Prénom	Grade	
BENSABRA Hakim	Professeur ; Univ. M. S. Benyahia, Jijel	Président
ROULA Abdelmalek	Professeur ; Univ. M. S. Benyahia, Jijel	Rapporteur
DJELLOUL Abdelkader	Professeur ; Univ. Abbas Laghrour, Khenchela	Examineur
KEDDAM MOURAD	Professeur ; Univ. USTHB, Alger	Examineur
AKIKA Fatma-Zohra	Dr. (M.C.A) ; Univ. M. S. Benyahia, Jijel	Examinatrice

Année universitaire : 2023-2024

REMERCIEMENTS

Je remercie *ALLAH* le Tout-Puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur *ROULA ABDELMALEK* professeur à l'université de Jijel d'avoir accepté de diriger cette thèse, et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique et humain. Je le remercie plus particulièrement pour sa patience, la qualité de son encadrement et ses conseils, aussi bien scientifiques que personnels. Je tiens ici à lui témoigner mon amitié et mon respect.

Je remercie infiniment l'ensemble des membres du Jury pour avoir accepté de juger ce travail, Pour ce qu'ils ont fait. Ils ont pris la peine de lire mon humble thèse et de l'enrichir de leurs précieuses suggestions.

En fin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces années d'études, et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Dédicace

Je dédie ce travail de thèse de doctorat

À :

*- La mémoire de mon frère Ammar, et je prie Dieu
Tout-Puissant de l'accepter dans son vaste paradis.*

- Mes Chers parents.

- Ma petite famille.

- Tous mes amis et collègues.

Thesis abstract

Title: Theoretical contributions to the study of the phenomenon of vitrification of metallic alloys.

By: **Essaid IKHLEF** (supervisor: Pr. **A/Malek ROULA**)

A family of solid materials with a non-crystalline structure has appeared (metallic glasses or glassy alloys). They possess excellent operational (chemical, physical and mechanical properties) properties and a variable glass forming ability (GFA) compared to their oxide glass counterparts.

Numerous models or criteria that describe and characterize the glass forming ability of metallic alloys. While these criteria are essentially correct, but they can sometimes be imprecise and neglect some essential parameters, limiting their applicability.

In this thesis, we have proposed a model for evaluating the value of the free energy for metallic alloys from correlated approximations of the enthalpy of fusion and the chemical composition of the material (1st contribution). A critical reading of the crystallization driving force allowed us to propose a method for evaluating the vitrification ability of these systems. Thus, as the main result of this thesis, we have validated a new criterion of GFA called **Relative Driving Force of Vitrification (RVDF^{MGs})**, which combines thermodynamic, thermal and physical parameters in an empirical mathematical model expressed in an equation without unit of measurement (2nd contribution). We have also proposed an arithmetic variation of this RVDF, which we have called Vitrification Potential (**pV^{MGs}**), for a better appreciation of the described phenomenon (3rd contribution).

The influence of the chemical composition of the material on this ability for vitrification was the subject of particular attention at the end of this part (4th contribution).

A general conclusion and working perspectives are suggested at the end of the work.

Keywords: Metallic glass, glass forming ability, for crystallization driving force (vitrification), enthalpy of fusion.

Résumé de thèse

Titre : Contributions théoriques à l'étude du phénomène de vitrification des alliages métalliques.

Par : **Essaid IKHLEF** (Directeur de thèse : Pr. **A/Malek ROULA**)

Une famille de matériaux solides à structure non cristalline est apparue (verres métalliques ou alliages vitreux). Ils possèdent d'excellentes propriétés opérationnelles (chimiques, physiques et mécaniques) et une capacité de formation de verre variable (GFA) par rapport à leurs homologues en verre d'oxyde.

De nombreux modèles ou critères décrivent et caractérisent la capacité de formation de verre des alliages métalliques. Bien que ces critères soient essentiellement corrects, ils peuvent parfois être imprécis et négliger certains paramètres essentiels, limitant ainsi leur applicabilité.

Dans cette thèse, nous avons proposé un modèle pour évaluer la valeur de l'énergie libre des alliages métalliques à partir d'approximations corrélées de l'enthalpie de fusion et de la composition chimique du matériau (1ère contribution). Une lecture critique de la force motrice de cristallisation nous a permis de proposer une méthode pour évaluer la capacité de vitrification de ces systèmes. Ainsi, en tant que principal résultat de cette thèse, nous avons validé un nouveau critère de GFA appelé Force Motrice Relative de Vitrification (RVDFMGs), qui combine des paramètres thermodynamiques, thermiques et physiques dans un modèle mathématique empirique exprimé dans une équation sans unité de mesure (2ème contribution). Nous avons également proposé une variation arithmétique de ce RVDF, que nous avons appelée Potentiel de Vitrification (pVMGs), pour une meilleure appréciation du phénomène décrit (3ème contribution).

L'influence de la composition chimique du matériau sur cette capacité de vitrification a fait l'objet d'une attention particulière à la fin de cette partie (4ème contribution).

Une conclusion générale et des perspectives de travail sont suggérées à la fin du travail.

Mots-clés : Verre métallique, capacité de formation du verre, force motrice de la cristallisation (vitrification), enthalpie de fusion.

العنوان: مساهمات نظرية في دراسة ظاهرة تزجيج السبائك المعدنية.

إعداد: **يخلف السعيد** (إشراف: البروفيسور: رولة عبد المالك)

ظهرت عائلة من المواد الصلبة ذات التركيب غير البلوري (الزجاج المعدني أو السبائك المعدنية الغير مبلورة). تتمتع هذه المواد بخصائص تشغيلية ممتازة (كيميائية، فيزيائية وميكانيكية) وقدرة متغيرة على تكوين الزجاج (GFA) مقارنة بنظرائها من زجاج الأكاسيد. هناك العديد من النماذج أو المعايير التي تصف وتميز قدرة تشكيل الزجاج في للسبائك المعدنية هذه المعايير في جوهرها صحيحة ولكنها في بعض الاحيان غير دقيقة وتهمل بعض المعلمات الأساسية، مما يجعل تطبيقها محدودا.

في هذه الأطروحة، قمنا باقتراح نموذج لمعالجة قيمة الطاقة الحرة للسبائك المعدنية انطلاقا من التقريبات المترابطة لإنتالبي الانصهار والتركيب الكيميائي للمادة (المساهمة الأولى). القراءة النقدية للقوة الدافعة للبلورة أتاحت لنا اقتراح طريقة لتقييم قدرة التزجيج لهذه الأنظمة. وبالتالي، كنتيجة رئيسية لهذه الاطروحة تم التحقق من معيارًا جديدًا لقدرة تشكيل الزجاج يُسمى **القوة الدافعة النسبية للتزجيج**، و الذي يجمع بين المعلمات الحرارية والفيزيائية في نموذج رياضي تجريبي يُعبّر عنه بمعادلة **RVDF^{MGs}**. (المساهمة الثانية)

من أجل تقدير أفضل للظاهرة الموصوفة ، قمنا باقتراح تباينا حسابيا أطلقنا عليه اسم **امكانات التزجيج** (المساهمة الثالثة) **pV^{MGs}**

تم منح الاهتمام الخاص لتأثير التركيب الكيميائي للمادة على القدرة للتزجيج في نهاية هذا الجزء (المساهمة الرابعة) .

في نهاية العمل قمنا بوضع استنتاج عام و اقتراح وجهات نظر للبحث المستقبلي .

الكلمات المفتاحية: الزجاج المعدني، القدرة على تشكيل الزجاج ، القوة الدافعة للتبلور (التزجيج) ؛ أنتالبي الإنصهار.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

PARTIE A : REVUE ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I (la Vitrification, les verres métalliques)

I.1. Historique et généralités sur les verres métalliques.....	04
I.1.1. Historique.....	04
I.1.2. Généralités sur les verres métalliques.....	06
I.2.3. Classes des Verres.....	07
I.2. Principe généraux et fondamentaux de la vitrification.....	08
I.2.1. Définition de la vitrification.....	08
I.2.2. Conditions cinétiques de la vitrification.....	08
I.2.2.1. Conditions cinétiques.....	08
I.2.2.2. Conditions thermodynamiques.....	10
I.2.3. Règles générales de la vitrification.....	11
I.2.4. La transition vitreuse	12
I.2.5. Capacité de formation du verre (GFA).....	14
I.3. Critères de la capacité de formation du verre GFA.....	15
I.3.1. Catégorie des critères thermiques.....	15
I.3.2. Catégorie des critères Cinétiques.....	17
I.3.3. Catégorie des critères structurels et topologiques.....	20
I.3.4. Catégorie des critères thermodynamiques et computationnels.....	24
I.4. Insuffisances des critères de GFA.....	26
I.5. Synthèse.....	28

CHAPITRE II : Thermodynamique de la vitrification des verres métalliques, Outils d'analyses mathématiques.

II.1. Energie libre de Gibbs.....	29
II.1.1. Formules analytiques de l'énergie libre de Gibbs pour les alliages métalliques.....	31
II.1.2. Critère de force motrice de cristallisation (CDF).....	34
II.1.2.1. Méthode de calcul.....	34

II. 1.2.2. Exemples d'applications.....	35
II.2. Outils de l'analyse Mathématique.....	39
II.2.1. Analyse adimensionnelle.....	39
II.2.1.1. Théorème de Vaschy-Buckingham (Théorème de π).....	40
II.2.1.2. Notions de grandeurs physiques, dimension, systèmes d'unités.....	41
II.2.1.2. Exemple d'application.....	43
II.2.2. Analyses statistiques.....	43
II.2.2.1. Statistiques descriptives.....	44
II.2.2.2. Analyse de Corrélations.....	46
II.2.2.2.1. Matrice de corrélation.....	46
II.2.2.2.2. Coefficient de corrélation « r ».....	47
II.2.2.2.3. Coefficient de détermination « R^2 ».....	49
II.2.2.3. Analyse de régression.....	50
II.2.2.3.1. Diagramme de dispersion.....	51
II.2.2.3.2. Droite de régression.....	51
II.3. Synthèse.....	54
Conclusion Partie A.....	55

PARTIE B : CONTRIBUTIONS THEORIQUES A LA VITRIFICATION
DES VERRES METALLIQUES

CHAPITRE III : Formulations, calculs et applications des modèles théoriques de la vitrification.

III.1. Modèles analytiques de l'énergie libre de Gibbs (ΔG).....	56
III.1.1. Choix de la meilleure formule de calcul de (ΔG).....	56
III.1.2. Calculs et application des modèles de (ΔG)	57
III.2. Modèle de la force motrice de vitrification (R_{VDF}^{MGs}).....	63

III.2.1. Origine et développement du modèle $RVDF^{MGs}$	63
III.2.2. Formulation du modèle $RVDF^{MGs}$, calculs.....	67
III.2.2.1. Elaboration du modèle $RVDF^{MGs}$	67
III.2.2.2. Calculs du modèle $RVDF^{MGs}$	69
III.3. Modèle du potentiel de vitrification (pV^{MGs}).....	73
III.3.1. Elaboration du modèle (pV^{MGs}).....	73
III.3.2. Calculs et application du modèle (pV^{MGs}).....	73
<u>CHAPITRE IV</u> : Résultats et discussion des résultats.	
IV.1. Choix de la formule de (ΔG).....	77
IV.1.1. Corrélation entre $RVDF^{MGs}$ et le paramètre critique R_c	77
IV.1.2. Corrélation entre $RVDF^{MGs}$ et le paramètre critique d_{max}	80
IV.1.3. Analyse de la régression de (ΔG) proposé dans l'étude.....	82
IV.2. Analyse évaluation statistique du modèle $RVDF^{MGs}$.....	83
IV.1.1. Corrélation entre $RVDF^{MGs}$ et le paramètre critique R_c	83
IV.1.2. Corrélation entre $RVDF^{MGs}$ et le paramètre critique d_{max}	85
IV.1.3. Analyse des régressions entre (R_c , d_{max}) et $RVDF^{MGs}$	86
IV.3. Analyse et discussion des valeurs potentiel de vitrification pV^{MGs}.....	88
IV.4. Influence de la composition chimiques sur $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs}.....	90
IV.4.1. Influence des éléments constitutifs de l'alliage.....	90
IV.4.2. Influence de l'éléments de base sur la temperature de transition vitreuse T_g	98
Conclusion Partie B.....	100
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>.....	101
Annexes.....	104
Références bibliographiques.....	108

LISTES DES FIGURES

PARTIE : A

N de Figure	CHAPITRE : I	Page
Figure I.1	Epaisseur maximale des alliages métalliques amorphes en fonction des années de découvertes.	05
Figure I.2	(a) Diffractogramme de RX d'un verre métallique, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique, (c) Thermogramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (Tg).	07
Figure I.3	Représentation bidimensionnelle de la structure d'un réseau de silice : a) Cristallin ; b) Vitreux.	07
Figure I.4	Représentation schématique de la vitesse de nucléation, I, et la vitesse de croissance, U, en fonction de la température.	09
Figure I.5	Evolution de ΔG d'un germe sphérique en fonction de son rayon r .	10
Figure I.6	Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température.	13
Figure I.7	Variation de V ou H en fonction de différentes vitesses de refroidissement $V_{R1} > V_{R2} > V_{R3}$ d'un liquide surfondu.	13
Figure I.8	Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre.	14
Figure I.9	Thermogramme caractéristique d'un verre métallique.	15
Figure I.10	Corrélation linéaire entre le critère γ et les paramètres critiques pour des verres métalliques typiques : a) avec R_c et b) avec d_{max} .	16
Figure I.11	Le diagramme d'Angell de la viscosité (η) en fonction de (Tg/T).	18
Figure I.12	Diagrammes d'Angell de phases cristallines et de liquides (Viscosité η et temps de relaxation $\tau\alpha$ en fonction de Tg/T).	19
Figure I.13	Schéma de la méthode du nez pour calculer le taux critique théorique de refroidissement.	20
Figure I.14	Valeurs de λ_{min} (ligne continue) et différence moyenne d'électronégativité (ligne pointillée) dans le système Zr-Cu.	22
Figure I.15	La ligne de constante e/a (Al ₅₀ Ni (Co) ₅₀ -Zr) et la ligne de variante e/a (Zr ₉ Ni (Co) ₄ -Al) dans le tableau de composition Zr-Al-Ni (Co).	23
Figure I.16	Dépendance de la concentration au paramètre de GFA γ' et γ^* dans les alliages binaires Cu - Zr et Cu-Hf.	25

Figure I.17	Exemple de calcul de la force motrice de cristallisation par la méthode Calphad à 800 K de différentes phases cristalline pour : a) système Ni – Zr, b) système Cu–Zr.	26
CHAPITRE : II		
Figure II.1	Diagramme d'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour : a) métal pur ; b) alliages multi-composants.	30
Figure II.2	Variations de (ΔC_p) en fonction de la température.	32
Figure II.3	Forces motrices des phases cristallines pour les alliages $Cu_{55}Zr_{45-x}Ti_x$ calculées, en fonction de la teneur en Ti à (a) 1073 K, (b) 973 K et (c) 873 K.	35
Figure II.4	Forces motrices des phases cristallines pour les alliages $Mg_{65}Cu_{35-x}Y_x$ calculées, en fonction de la teneur en Y à (a) 473 K et (b) 673 K.	36
Figure II.5	Forces motrices des phases cristallines pour l'alliage Al-Ce-Ni calculées, en fonction de la teneur en Ni et Ce à température fixe $T = 800$ K.	37
Figure II.6	Forces motrices de cristallisations de diverses phases à 390 K pour les alliages : a) $Ca_{55}Mg_xZn_{100-x}$, b) $Ca_{60}Mg_xZn_{100-x}$ et c) $Ca_{100-x}Mg_xZn_{20}$.	38
Figure II.7	Interface de l'outil de traitement statistique "STATISTICA version : 10.0.1011.7".	44
Figure II.8	Exemple d'une analyse statistique descriptive.	45
Figure II.9	Quelques formes de corrélations.	48
Figure II.10	Distribution à deux variables.	49
Figure II.11	Nuages de points pour des modèles de régressions.	51
Figure II.12	Nuages de points pour 4 modèles de régressions.	52
Figure II.12	Ajustement d'un modèle de type $y = a x + b$ par la méthode des moindres carrés.	53

PARTIE : B

Figure	CHAPITRE : III	Page
Figure III.1	Forces motrices des phases cristallines pour les alliages Cu55Zr45-xTix calculées, en fonction de la teneur en Ti à (a) 1073 K, (b) 973 K et (c) 873 K	66
Figure III.2	Forces motrices de cristallisation des phases cristallines pour les alliages Ni-Zr (a) et Cu-Zr (b) calculées, en fonction de la fraction molaire Zr à 800K	66
Figure	CHAPITRE : IV	Page
Figure IV.1	Variation des valeurs de R_c en fonction des valeurs de (ΔG) calculés par l'expression de (Ji & Pan).	82
Figure IV.2	Variation des valeurs de R_c en fonction des valeurs de $RVDF_{l-g}^{MGs}$	86
Figure IV.3	Variation des valeurs de d_{max} en fonction des valeurs de $RVDF_{l-g}^{MGs}$	87
Figure IV.4	Corrélations de R_c pour les alliages métalliques à base de - Zr : a) en fonction de $RVDF^{MGs}$; b) en fonction de pV^{MGs} .	94
Figure IV.5	Variations positives des valeurs $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs} en fonction des teneurs : a) Zr, b) Al, c) Ni	96
Figure IV.6	Variations négatives des valeurs $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs} en fonction des teneurs : a) Ti, b) Cu, c) Be	96
Figure IV.7	Influence combinée des (02) principaux éléments constitutifs (des alliages à base de Zr) sur les valeurs du pV^{MGs} .	98
Figure IV.8	Représentation graphique de la variation de T_g en fonction de la teneur de Zr : a) Lissage par LOESS, b) lissage par moindres carrés	99

LISTES DES TABLEAUX

PARTIE : A

N de Figure	CHAPITRE : I	Page
Tableau.I.1	Exemple d'alliage métalliques avec épaisseur critique ≥ 10 mm.	06
Tableau.I.2	Chronologie des principaux critères thermiques de GFA et formules de calcul.	17
CHAPITRE II		
Tableau.II.1	Chronologie des principales expressions analytiques de (ΔG)	34
Tableau.II.2	Exemple d'une matrice de corrélation linéaire à plusieurs variables.	47
Tableau II.3	Signification de la valeur du coefficient de corrélation de Pearson (r).	48
<u>PARTIE : B</u>		
CHAPITRE : III		
Tableau III.1	Valeurs de $T_g, T_m, R_c, \Delta H_m$ et calculs de (ΔG) des alliages BMGs à base de (-Zr et -La) pour l'intervalle de température $T_m - T_g > 220$ K.	59
Tableau III.2	Valeurs de $T_g, T_m, R_c, \Delta H_m$ et calculs de (ΔG) des alliages BMGs à base de (-Zr et -La) pour l'intervalle de température $T_m - T_g > 340$ K.	60
Tableau III.3	Valeurs de $T_g, T_m, R_c, \Delta H_m$ et calculs de (ΔG) des alliages BMGs à base de (-Zr et -La) pour l'intervalle de température $T_m - T_x$.	61
Tableau III.4	Valeurs de $T_g, T_m, R_c, \Delta H_m$ et calculs de (ΔG) des alliages BMGs à base de (-Zr, -Mg et -La) pour l'intervalle de température $T_m - T_x$.	62
Tableau III.5	Valeurs de $T_g, T_m, R_c, \Delta G$ et calculs de R_{VDF}^{MGs} , pour les BMGs rapportés dans les intervalles $(T_1 - T_g)$ et $(T_x - T_g)$.	71
Tableau III.6	Valeurs de $T_g, T_m, d_{max}, \Delta G$ et calculs de R_{VDF}^{MGs} , pour les BMGs rapportés dans les intervalles $(T_1 - T_g)$ et $(T_x - T_g)$	72
Tableau III.7	Calculs du potentiel pV^{MGs} pour des alliages métalliques de différentes familles.	74
Tableau III.8	Récapitulatif des principales caractéristiques de quelques alliages métalliques de différentes familles.	76

CHAPITRE : IV

Tableau IV. 1	Matrice de corrélation entre (ΔG) et R_c pour ($340 < \Delta T_{m-g} < 450K$)	77
Tableau IV. 2	Matrice de corrélation entre (ΔG) et R_c pour ($200 K < \Delta T_{m-g} < 320K$)	78
Tableau IV. 3	Matrice de corrélation entre (ΔG) et R_c pour l'intervalle ΔT_{m-x}	80
Tableau IV. 4	Matrice de corrélation entre (ΔG) et d_{max} pour l'intervalle ΔT_{m-x}	80
Tableau IV. 5	Valeurs des coefficients « r » relative aux corrélations de (ΔG) avec R_c et d_{max} .	81
Tableau IV. 6	Matrice des corrélations des critères thermiques et $RVDF^{MGs}$ avec R_c	84
Tableau IV. 7	Matrice des corrélations des critères thermiques et $RVDF^{MGs}$ avec d_{max} .	85
Tableau IV.8	Valeurs de $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs} calculés en fonction des données de (12) alliages métalliques à base de -Zr.	92
Tableau IV.9	Statistiques descriptives des données des alliages amorphes à base de -Zr.	93
Tableau IV.10	Statistiques de corrélations des données des alliages amorphes à base de -Zr.	93

Liste des symboles et abréviations

AV (GFA)	: Aptitude à la vitrification (Glass Forming Ability).
FMC (CDF)	: Force Motrice de Cristallisation (Crystallization Driving Force).
VM (MGs)	: Verres Métalliques (Metallic Glasses).
VMM (BMGs)	: Verres Métalliques Massif (Bulk Metallic Glasses).
FMC (CDF)	: Force Motrice de Cristallisation (Crystallization Driving Force).
FMV (VDF)	: Force Motrice de Vitrification (Vitrification Driving Force).
pV	: Potentiel de Vitrification (Vitrification Potentiel).
DSC	: Calorimétrie à balayage différentielle (Différentielle Scanning Calorimétrie).
DTA	: Analyse thermique différentielle (differential Thermal Analysis)
CalphaD	: Calcul Physique des Diagrammes des Phases (Physical Calculation of Phase Diagrams).
LOESS	: Lissage Locale du Nuage de Point (Locally Estimated Scatterplot Smoothing).
ACP	: Analyse en composantes principales (Principal component analysis).
SI	: système international des unités (international system of units).
T.T.T	: Diagramme Temps-Température-transformation (Time-Temperature Transformation Diagram).
R_c [K/s]	: Vitesse de refroidissement critique (Critical Cooling Rate).
d_{max} [mm]	: Diamètre Critique (Critical Diameter).
T_g [K]	: Température de transition vitreuse (Glass Transition Temperature).
T_x [K]	: Temperature de début de cristallisation (Onest Crystallization Temperature).
T_m [K]	: Temperature de fusion (Melting Temperature).
T_l [K]	: Temperature de liquidus (Liquidus Temperature).
I [noyau/m³.s]	: Vitesse de nucléation (Nucleation Rate).
U [m/s]	: Vitesse de la croissance cristalline (Crystal Growth Rate).
ΔG [J/mol]	: Energie libre de Gibbs (Gibbs Free Energy).
ΔC_p [J/mol.K]	: Capacité Calorifique (Heat Capacity).

ΔH_f [J/mol]	: Enthalpie de fusion (Enthalpy of fusion).
ΔS_f [J/mol]	: Entropie de fusion (Entropy of fusion).
σ_{l-s} [J/m ²]	: Energie interfaciale (Interfacial Energy).
ΔG_E [J/m ²]	: Energie élastique (Elastic Energy).
ΔH_m [J/mol]	: Enthalpie de fusion du mélange (Enthalpy of fusion of the mixture).
ΔS_m [J/mol]	: Entropie de fusion du mélange (Entropy of fusion of the mixture).
ΔH^{inter} [J/mol]	: Enthalpie de la formation de la phase intermétallique (Enthalpy of formation of the intermetallic phase).
ΔH^{liq} [J/mol]	: Enthalpie de la formation de la phase liquide (Enthalpy of formation of the liquid phase).
ΔH^{amor} [J/mol]	: Enthalpie de la formation de la phase amorphe (Enthalpy of formation of the amorphous phase).
ΔH^{ss} [J/mol]	: Enthalpie de la solution solide (Enthalpy solid solution).
ΔG_v [J/m ³]	: Variation de l'énergie libre de Gibbs par unité de volume (Gibbs free energy change per unit volume).
ΔG^* [J/mol]	: Energie d'activation (activation energy).
η [Pas.s]	: Viscosité (viscosity).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, les recherches dans le domaine de la science des matériaux ont abouti à la découverte des verres métalliques, une nouvelle classe de matériaux solides. Ces verres métalliques, caractérisés par leur structure amorphe, présentent des propriétés physiques, mécaniques et chimiques supérieures à celles des métaux cristallins [1,2].

La première synthèse de verres métalliques a été réalisée en 1960 par l'équipe du chercheur P. Duwez, de l'Institut de Technologie de Pasadena en Californie. Ils ont utilisé la technique de solidification rapide sur roue tournante (melt-spinning) pour vitrifier un alliage binaire eutectique (Au-Si) à partir de l'état liquide [1,2]. Cependant, à cette époque, les échantillons obtenus étaient limités à quelques dizaines de microns d'épaisseur ($< 50 \mu\text{m}$) en raison des vitesses de refroidissement extrêmement élevées ($\sim 10^6 \text{ K/s}$) requises pour figer la structure amorphe. Cette contrainte dimensionnelle a empêché alors une utilisation étendue de ces premiers matériaux vitreux dans de nombreux domaines d'application. [1,4].

Face aux limitations liées à la taille des échantillons, au nombre d'éléments constitutifs de l'alliage et aux vitesses de refroidissement élevées, les chercheurs ont entrepris des investigations pour développer des verres métalliques de plus en plus épais, fabriqués à des vitesses de refroidissement plus modérées. L'identification précise de la composition de l'alliage, le choix d'une technique de solidification adaptée, l'optimisation de la microstructure et l'amélioration des propriétés physico-chimiques ont constitué les principaux axes de recherche [5].

En d'autres termes, l'attention des chercheurs s'est focalisée sur la compréhension et la prédiction de la capacité de formation du verre (en anglais « Glass-Forming Ability » : **GFA**). Au début des années 1980, les scientifiques ont réussi à obtenir un nombre croissant de systèmes amorphisables sous forme massifs (en anglais « Bulk Metallic Glasses » : **BMGs**) dans une variété de système d'alliages. Parmi ceux-ci, certains à base des terres rares ont été fabriqués avec des vitesses de refroidissement critiques plus faibles ($< 10^2 \text{ K/s}$) et des épaisseurs atteignant plusieurs centimètres, grâce à l'introduction de la technique de fonderie (coulée ou la trempe en moule métallique) [1-5]. Les alliages multi-composants ainsi obtenus possèdent une GFA plus élevée que les alliages binaires, ce qui a été développé grâce à de nombreux critères qualitatifs facilement mesurables.

Différents critères qualitatifs ont été utilisés pour évaluer la GFA, tels que la taille maximale de l'échantillon (d_{\max}) et la vitesse de refroidissement critique (R_c). Cependant, la mesure précise de (R_c) dans la région du liquide sous-refroidie est difficile en raison de sa nature métastable [6].

Outre les critères directs, des approches théoriques basées sur des paramètres thermodynamiques, computationnels, structurels, topologiques, cinétiques et thermiques ont été utilisées comme indicateurs de l'aptitude à la formation de verre (GFA) [1-8]. Certains de ces critères reposent sur des règles empiriques énoncées par Inoue et al [7]. Les critères basés sur des paramètres thermiques sont les plus largement employés, car ils peuvent être facilement obtenus à partir des températures caractéristiques (T_g , T_x , T_m , T_l) mesurées par des techniques d'analyse thermique [9].

En résumé, les critères mentionnés ci-dessus ont tous plus ou moins une certaine limitation et parfois sont controversés. Ainsi, le débat scientifique actuel se tourne vers la recherche d'un critère prenant en compte les phénomènes physicochimiques qui se produisent lors du refroidissement et de la solidification d'un quelconque alliage pouvant aboutir à une vitrification [1-9].

De ce fait, l'intitulé de cette thèse est : "Contributions théoriques à l'étude du phénomène de vitrification des alliages métalliques"

Nous avons pour objectif de répondre à la problématique de trouver un critère décrivant la vitrification des MGs. Ce critère devra être de manipulation simple ; il sera fiable puisqu'il prendra en considération les phénomènes qui se produisent lors de la formation du verre. Il est indispensable qu'il soit fortement corrélé aux critères technologiques universellement reconnus pour décrire la vitrification (d_{\max} ; R_c), afin d'être considéré comme crédible.

Dans ce travail, et sur la base de toutes les données disponibles nous proposons un nouveau critère mixte et non dimensionnel de formation de verre que nous notons $RVDF^{BMGs}$ c-à dire : (Relative Vitrification Driving Force for bulk Metallic Glasses : Force Relative Motrice de Vitrification des Verres Métalliques Massifs).

Ce critère combine les aspects thermiques, thermodynamiques et physiques en une seule équation, en un seul modèle mathématique, exprimé sans unité de mesure. Sa corrélation avec les paramètres critiques (R_c et d_{\max} : auxquels il n'est pas relié) sera discutée en comparaison avec autres critères de formation de verre (GFA) couramment utilisés (T_{rg} , γ , γ_m , k , α et ω).

Le manuscrit de cette thèse est divisé en deux grandes parties :

La première partie compose deux chapitres :

Le premier chapitre constitue une revue de la littérature sur les verres métalliques. Il présente les différentes classifications de ces matériaux et aborde la notion de vitrification ainsi que les conditions nécessaires pour obtenir des phases amorphes. Quelques rappels sur le concept de transition vitreuse sont effectués. Enfin, diverses approches développées pour prédire l'aptitude à la formation de verre sont décrites.

Le deuxième chapitre porte sur la thermodynamique de la vitrification des verres métalliques. L'accent est mis sur la notion d'énergie libre de Gibbs et les formules analytiques permettant de la calculer. Une méthode particulière d'analyse des données, combinant mathématiques et statistiques, est abordée. Les techniques d'analyse utilisées pour tester la fiabilité des critères de prédiction de l'aptitude à la vitrification sont détaillées.

La deuxième partie comprend également deux chapitres :

Le troisième chapitre est consacré au développement de nouveaux critères d'aptitude à la formation de verre (GFA) : la force motrice de vitrification (R_{VDF}^{MGs}), le potentiel de vitrification (pV^{MGs}) et le choix de la meilleure formule analytique de l'énergie libre de Gibbs comme modèle de GFA. Leurs applications futures sont également abordées.

Le quatrième chapitre présente les résultats de nos contributions théoriques à la compréhension/quantification de l'aptitude à la formation de verre (GFA). Ces résultats sont illustrés par des corrélations statistiques avec les paramètres critiques R_c et d_{max} .

Une comparaison sera faite avec d'autres critères thermiques pour un nombre appréciable et représentatif d'alliages métalliques de 04 familles différentes (BMGs à base de -Zr, -La, -Nd et -Mg). Une discussion sera aussi présentée à la lumière de toutes les considérations thermocinétiques en rapport avec la théorie de la vitrification des mélanges inorganiques.

Des conclusions de chapitres sont fournies à la fin de chaque partie, accompagnées des références bibliographiques correspondantes.

Pour conclure l'étude, une **conclusion générale** dresse le bilan des principaux résultats obtenus. Les points forts découlant de notre recherche sont mis en évidence, et quelques perspectives sont proposées pour poursuivre les travaux sur ce sujet.

PARTIE : A

Revue et synthèse bibliographique

CHAPITRE I

La vitrification et les verres métalliques

Introduction

La capacité de formation de verre ou aptitude à la vitrification, généralement notée par l'expression : Glass-Forming Ability (GFA) ; est le seul paramètre qui permet mesurer la tendance à la vitrification des matériaux à partir de leurs états liquides. Au cours des dernières décennies, les scientifiques des matériaux, ont réussi à travers différentes méthodes, techniques et innovations technologiques à identifier et à produire une large gamme de verres métalliques et d'applications dans plusieurs compositions d'alliages avec une GFA élevée [1].

Une tendance générale a été observée ces dix dernières années : le développement de nouveaux critères permettant de concevoir rationnellement des verres métalliques ou des compositions avec une excellente (GFA) ; le but ultime étant celui d'atteindre ou d'approcher les valeurs GFA caractéristiques des verres d'oxydes. Obtenir des propriétés physiques et mécaniques améliorées demeure à ce jour le vrai défi scientifique aux chercheurs concernés par les verres métalliques (Metallic glasses : **MGs**) [5,6].

I.1. Historique et généralités sur les verres métalliques

I.1.1. Historique

En 1960, Duwez et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier verre métallique à partir de la solidification d'un liquide. Il s'agissait d'un alliage de composition eutectique Au-Si produit grâce à une vitesse de trempe de l'ordre de 10^6 K/s [3]. Les techniques d'hypertrempe, notamment la "melt-spinning" (qui permet la production de rubans de grande longueur), ont permis de découvrir les premières compositions de verres métalliques mais seulement pour des épaisseurs très fines, typiquement 0.1 mm, associées à des vitesses de trempe supérieures à 10^4 K/s [1-3].

A partir des années 1970, des alliages de verres métalliques ont été élaborés avec des vitesses de trempe plus modérées ($1-10^3$ K/s). Ces alliages, obtenus par une trempe à l'eau, ont des épaisseurs de l'ordre du centimètre et sont constitués des systèmes de compositions ternaires Pd-Ni-P et Pd-Cu-Si [7]. Ces systèmes présentent des diamètres critiques de 0,3 et 3 mm, qui marquent l'apparition des verres métalliques massifs (Bulk Metallic Glasses : **BMGs**) [11-12].

Les propriétés des verres métalliques ont conduit les métallurgistes à imaginer de nouveaux alliages pouvant être formés à une faible vitesse de refroidissement, comme des verres d'oxydes, ce qui permettrait leur production sous forme massive et de les utiliser dans de nouvelles applications [8-11].

Depuis la fin des années 1980, de nombreux alliages appartenant à différents systèmes ont été découverts grâce à la technique de coulée par injection dans un moule métallique, généralement en cuivre : (appelée en anglais, « Copper mould casting ») [13].

La plupart de ces élaborations sont issues des travaux de Inoue et al, notamment dans les systèmes à base de Mg [14], puis à base de Zr [15], à base de La [16] et Fe [17], etc. En 1993, les recherches de Johnson aboutissent à la découverte du verre $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, qui a été le premier verre métallique massif commercialisé sous le nom de "Vitrelloy 1" par la société Liquid Metal [12-19].

La composition $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ présente une dimension amorphe supérieure à 7 centimètres et une vitesse critique de trempe de 0.1K/s [20]. Il existe d'autres verres métalliques commercialisés, tels que les alliages à base de nickel (Metglas : Ni-Fe-P-Al-B), à base de fer (Fe-Ni ou Fe-B) et à base de cobalt (Co-Fe-Mo-B-Si) [4-21].

Des exemples de compositions chimiques d'alliages métalliques massifs pouvant former des verres de taille critique supérieure à 10 mm sont illustrés respectivement par la Figure 1.1 et le Tableau I.1. Ces derniers indiquent également les techniques de production utilisées ainsi que les années correspondantes pour l'élaboration de ces alliages amorphes.

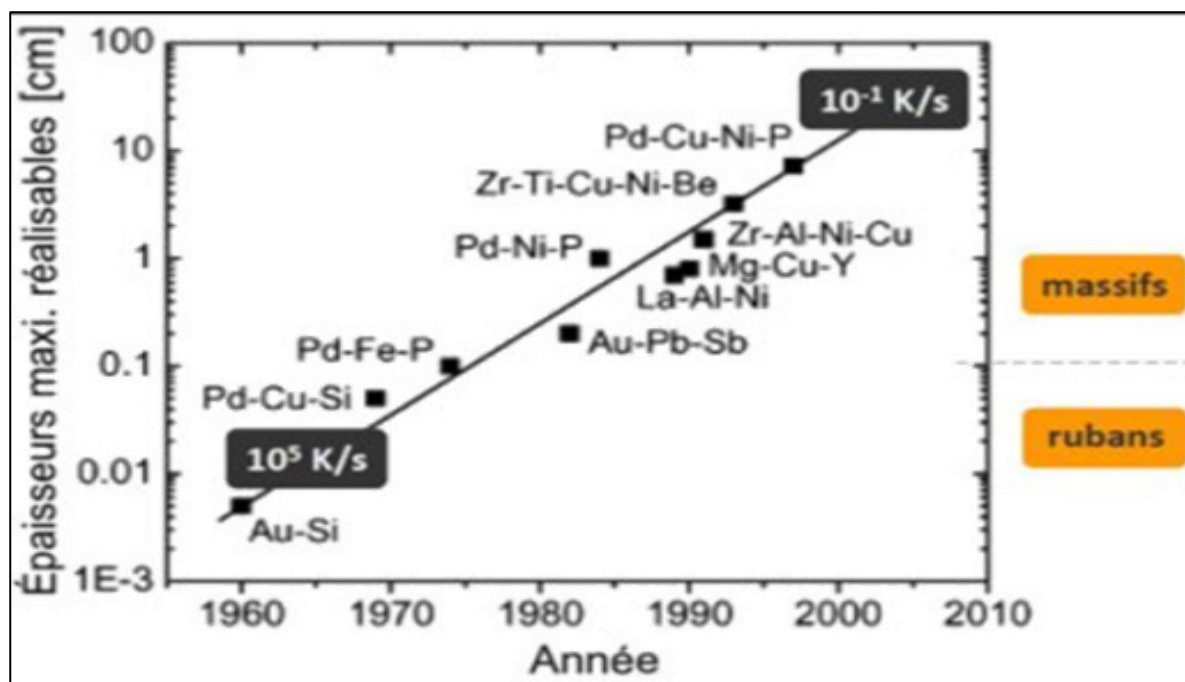


Figure I.1. Épaisseur maximale des alliages métalliques amorphes en fonction des années de découvertes [21].

Tableau I.1 : Exemple d'alliage métalliques avec épaisseur critique ≥ 10 mm [4-22].

<u>Métal de base</u>	<u>Composition (% atomique)</u>	<u>Épaisseur critique (mm)</u>	<u>Méthode de production</u>	<u>Année</u>
-Pd	Pd₄₀Ni₄₀P₂₀	10	Fluxage	1984
	Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀	72	Trempe à l'eau	1997
-Zr	Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}	16	Trempe à l'eau	1993
-Cu	Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅	10	Coulé dans un moule en cuivre	2004
	Cu₄₉Hf₄₂Al₉	10	Coulé dans un moule en cuivre	2006
-Terre rare	Y₃₆Sc₂₀Al₂₄Co₂₀	25	Trempe à l'eau	2003
-Mg	Mg₅₄Cu_{26.5} Ag_{8.5}Gd₁₁	25	Coulé dans un moule en cuivre	2005
	Mg₆₅Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn₅Ag₅Y₅Gd₅	12	Coulé dans un moule en cuivre	2004
-Fe	Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄Er₂C₁₅B₆	12	Coulé dans un moule en cuivre	2004
-Co	Co₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Er₂	10	Coulé dans un moule en cuivre	2006
-Ti	Ti₄₀Zr₂₅Cu₁₂Ni₃Be₂₀	14	Coulé dans un moule en cuivre	2005
-Ca	Ca₆₅Mg₁₅Zn₂₀	15	Coulé dans un moule en cuivre	2004
-Pt	Pt_{42.5}Cu₂₇Ni_{9.5}P₂₁	20	Trempe à l'eau	2004

I.1.2. Généralités sur les verres métalliques

Un verre métallique est un matériau métallique qui présente à la fois les propriétés structurales des matériaux cristallins et des verres normaux. Il a une structure amorphe, c'est-à-dire qu'elle est désordonnée à l'échelle macroscopique et mésoscopique. Ils se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures et d'ordre atomique à longue distance [24].

A l'échelle mésoscopique, les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grains ni de grains), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se traduit par :

1. L'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus sur un diffractogramme RX (Figure. I. 2-a) ;
2. La présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction électronique (Figure. I.2-b).
3. Un pic endothermique sur le thermogramme (celui d'un verre présente un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique ; Figure. I.2-c).

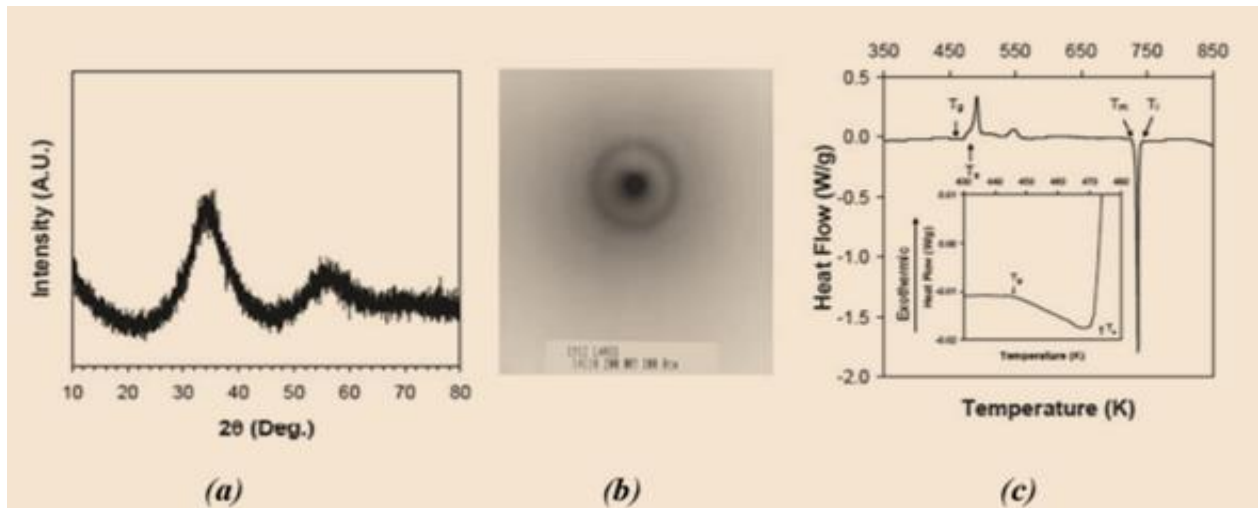


Fig. I.2.(a) Diffractogramme de RX d'un verre métallique, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique, (c) Thermogramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T_g) [24].

Un verre métallique est donc un alliage d'atomes majoritairement métalliques qui forment une phase amorphe aux rayons X ; c'est-à-dire une phase correspondant à celle d'un liquide figé, sans ordre cristallin car il y manque une périodicité à longue distance, une symétrie de translation : ses atomes constitutifs sont disposés de manière aléatoire [23-26].

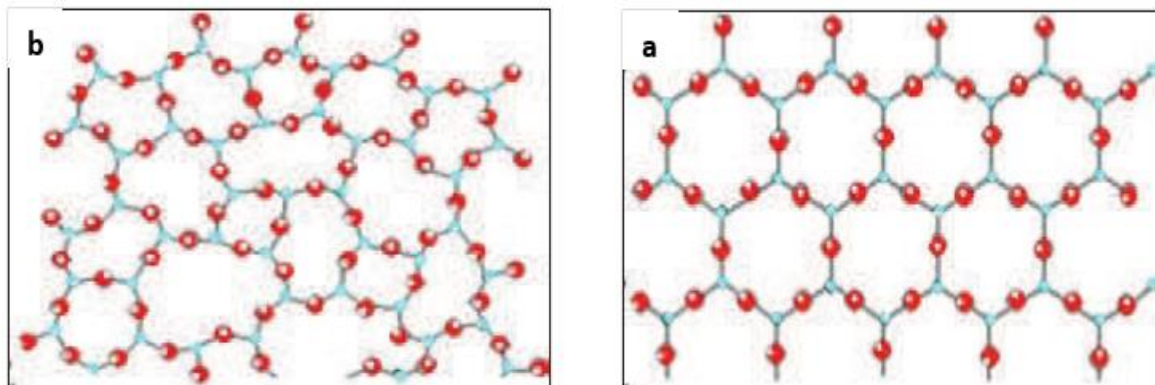


Figure I .3. Représentation bidimensionnelle de la structure d'un réseau de silice [25] :
 a) Cristallin ; b) Vitreux.

I.1.3. Classes des verres

On distingue généralement trois grandes familles de verres [25] :

✚ **Les verres métalliques** : obtenus par hypertrempe d'alliage en fusion, ils se partagent en trois sous-groupes [25-27] :

- Les alliages formés d'un métal de transition et d'un métalloïde, (e.g. $Pd_{80}Si_{20}$, $Au_{80}Ge_{20}$).

Ils sont stables avec 15 à 25 % de métalloïde lorsqu'il existe un eutectique profonds dans le diagramme de phases.

- Les alliages formés de deux métaux : ils regroupent soit les alliages formés d'un métal de transition de début de la classification périodiques comme Ti, Zr et Nb et d'un métal de transition de fin de bande comme Fe, Co, Ni et Cu, soit ceux formés de métaux simples (e.g. $\text{Be}_{70}\text{Al}_{30}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$) ; des terres rares peuvent remplacer les métaux de transition de la classification périodiques, par exemple Gd, Tb et Dy. Ce deuxième type de verres métalliques est stable dans une gamme de composition plus étendue que le premier type (de 20% à 80%) [25-26].

- Les nouveaux verres multi-composants (ex : $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{17.5}$, $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$) qui évoluent très lentement vers la cristallisation et qui sont créés à partir de l'état liquide avec des vitesses critiques de trempe très faibles.

- ✚ **Les verres organiques** : réalisé à partir de polymères (ex : plexiglas, altuglas) [28].

- ✚ **Les verres d'oxydes** : selon leur capacité à former un réseau vitreux, il existe trois classes d'oxydes [25-26] :

- Les oxydes formateurs de réseau ou les oxydes simples qui, par refroidissement conduisent à la formation d'un verre seul (ex : SiO_2 , GeO_2 , Be_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5).

- Les oxydes modificateurs de réseau : contient un oxygène non-pontant, essentiellement sont les oxydes alcalins (ex : M_2O , Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , SrO), et les oxydes alcalino-terreux MO, composé essentiellement ioniques.

- Oxydes intermédiaires : oxydes qui, indépendamment de la composition, peuvent jouer le rôle de formateurs ou de modificateurs (ex : Al_2O_3 , ZnO , PbO , CdO , TiO_2) [25-28].

I.2. Principe généraux et fondamentaux de la vitrification

I.2.1. Définition de la vitrification

La vitrification est la transformation d'une substance en verre. Habituellement, elle est réalisée en refroidissant une masse fondue d'un matériau via sa transition vitreuse avec une vitesse de refroidissement suffisamment rapide pour empêcher la cristallisation (la dévitrification) de la matière et limiter l'organisation des atomes.

I.2.2. Conditions cinétiques et thermodynamiques de la vitrification

I.2.2.1. Conditions cinétiques

Pour obtenir un verre, il est nécessaire d'empêcher la cristallisation. Pour cela, il faut empêcher les deux étapes de la cristallisation : la nucléation et la croissance des cristaux [7].

Considérons la vitesse de nucléation I (quelques fois dite : de germination) : nombre de germes ou nucléus produits par unité de volume et par unité de temps), et la vitesse de croissance cristalline U (longueur par unité de temps). Ces deux paramètres sont dépendants de la température. En effet, la nucléation ne peut avoir lieu sans fluctuation thermique des atomes, et sans germes, aucun cristal ne peut se former. La figure I.4 représente les deux vitesses I et U en fonction de la température [7-29].

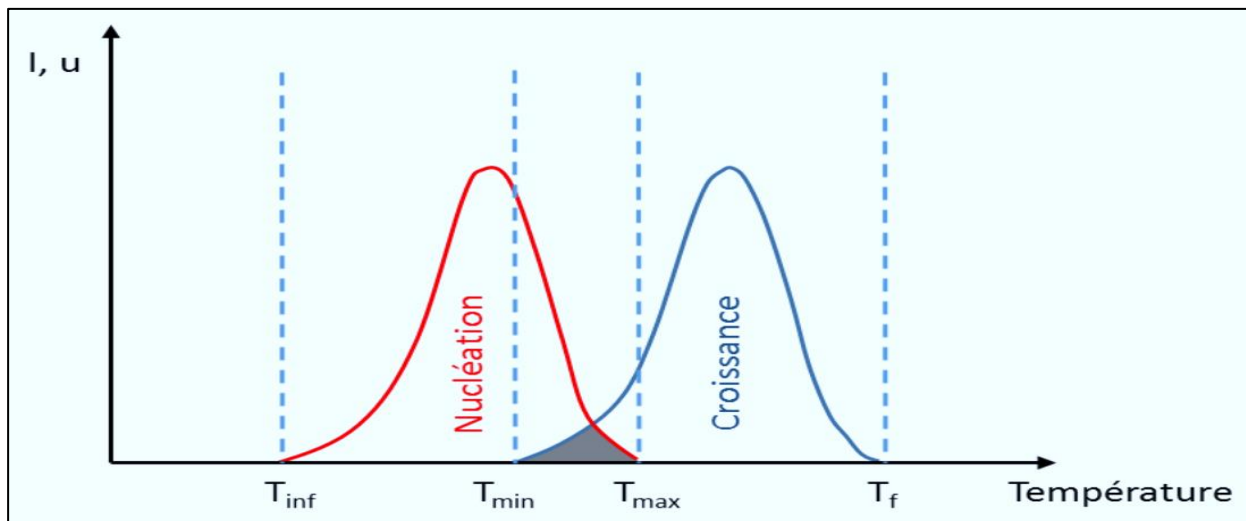


Figure I.4. Représentation schématique de la vitesse de nucléation, I , et la vitesse de croissance, U , en fonction de la température [28].

La figure **I.4** nous montre l'existence de trois zones :

- i) La zone de la nucléation sans croissance située entre T_{inf} et T_{min} .
- ii) La zone de la croissance sans nucléation située entre T_f et T_{max} .
- iii) La zone hachurée située entre T_{min} et T_{max} qui correspond au chevauchement de la nucléation et la croissance (U ou I ou les deux sont très faibles).

Au-dessus de la température de fusion ($T > T_f$), le liquide est constitué par la phase stable. Lorsque le liquide entre en surfusion à une température ($T < T_f$), la croissance peut se produire à l'intervalle $T_f - T_{max}$. Cependant, la formation des germes initiaux nécessaires avant que la croissance puisse se progresser se produit entre T_{min} et T_f .

Dans l'intervalle $T_{min} - T_{max}$, si la nucléation I et la croissance U cristalline sont trop faibles, la cristallisation pourra être indécélable et le système passera à l'état vitreux.

En revanche, si la nucléation I et la croissance U cristalline sont importantes, la cristallisation ne pourra être évitée. Si I est faible mais U importante, la cristallisation pourra

conduire à un faible nombre des cristaux disséminées dans la phase vitreuse. Si I qui élevé et U est faible, on aboutira à un matériau partiellement cristallin à grains très fins [28,7].

Du point de vue cinétique, la seule possibilité d'obtenir un verre est de traverser la zone critique (zone hachurée) rapidement, ce qui ne laisse pas aux germes le temps de se former et de se développer [28-29].

I.2.2.2. Conditions thermodynamiques

D'après la théorie classique de la germination homogène et sur la base des considérations thermodynamique, la variation d'enthalpie libre du système liée à la formation d'un embryon/germe solide sphérique de rayon r peut s'exprimer sous la forme suivante [28] :

$$\Delta G(r) = \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v}_{\text{volume}} + \underbrace{4\pi r^2 \sigma_{ls}}_{\text{surface}} + \underbrace{\Delta G_E}_{\text{énergie élastique}} \quad (1)$$

Où : ΔG_v est l'écart d'énergie libre de formation entre le liquide et le solide par unité de volume ($\Delta G_v < 0$), σ_{ls} est l'énergie d'interface par unité de du surface du liquide surfondu et du solide cristallisé ($\sigma_{ls} > 0$) et ΔG_E la variation d'énergie élastique, qui est négligée dans le cadre d'une transformation liquide-solide.

La Figure I.5 montre la variation de $\Delta G(r)$ (Éq. (1)) en fonction du rayon de l'agrégat à une température $T < T_f$ est :

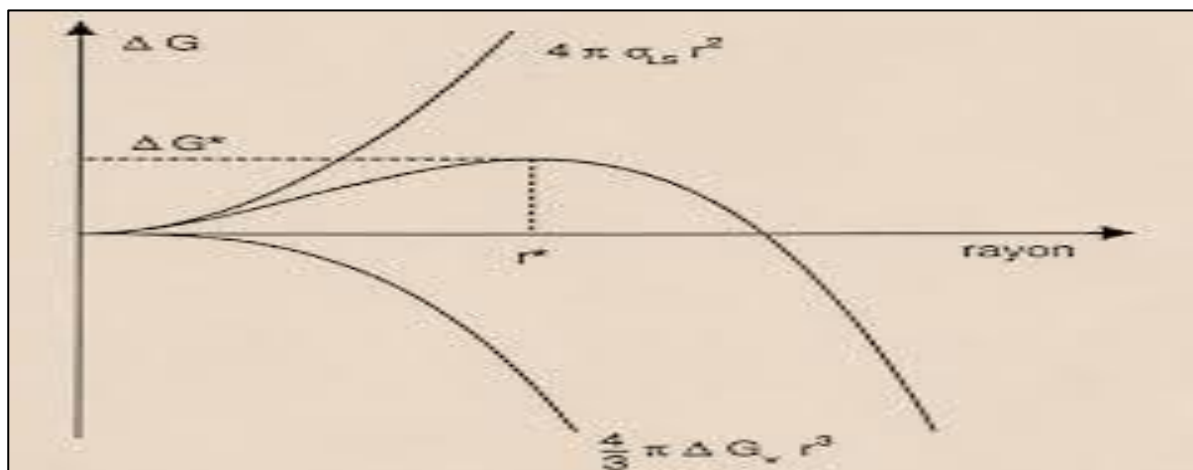


Figure I. 5. Evolution de (ΔG) d'un germe sphérique en fonction de son rayon r [28].

D'après la figure I.5 on remarque, que pour les faibles dimensions le terme de surface en r^2 est dominant, ce qui se traduit par une augmentation de l'enthalpie libre du système. En revanche, pour les grandes dimensions, le terme de volume en r^3 devient prépondérant, ce qui entraîne une diminution de l'enthalpie du système. On obtient donc **une barrière énergétique**

$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$. Cette barrière correspondant à un noyau critique de rayon $r^* = -2 \sigma_{ls}/\Delta G_v$ et à un nombre n^* d'unités structurales. Cette barrière doit être franchie pour initier le processus de solidification.

Lorsque l'énergie interfaciale σ_{ls} entre les phases liquide et solide augmente par rapport à l'énergie de surface ou l'énergie des joints de grains, cela entraîne une hausse de la barrière énergétique de nucléation ΔG^* et une augmentation de la variation d'énergie libre du système $\Delta G(r)$. Cette situation inhibe la vitesse de nucléation ainsi que la croissance cristalline, favorisant ainsi la formation de la phase amorphe ou verre métallique [7,25,28-29].

I.2.3. Règles générales de la vitrification

Il existe une multitude de composition vitrifiables, mais leur GFA dépend fortement de la composition (de la fraction molaire des éléments constitutifs). Des études systématiques sur la composition des alliages amorphisables ont été menées afin de déterminer les diagrammes de composition aboutissant à l'obtention des verres métalliques. Akihisa Inoue a formulé des règles empiriques (04 règles dites de Inoue) expliquant comment un alliage quelconque peut (ou ne peut pas) vitrifier. Ces règles disent que [1-3,7-8,14,16] :

- **L'alliage doit contenir au moins trois composants.** La formation de verre devient plus facile avec un nombre croissant de composants dans le système d'alliage.
- **Une différence significative de taille atomique (> 12%) doit exister entre les éléments constitutifs** dans l'alliage.
- Il devrait y avoir une **chaleur de mélange négative ($\Delta G_m < 0$) pour les (principaux) éléments constitutifs** du système d'alliage.
- **Les diagrammes de phase des alliages doivent présenter des eutectiques profonds**, afin de freiner les activités et les mouvements atomiques.

La première règle de formation de verre est basée sur les aspects cinétiques et thermodynamiques de formation de verre. Du point de vue thermodynamique, la multiplication des composants d'alliage conduisant à l'augmentation de l'entropie de fusion (ΔS_f), ce qui conduit également à une augmentation du degré d'empilement aléatoire dense d'atomes. Cela se traduit par une diminution de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et une diminution de l'énergie du système (ΔG). Ceci favorise la formation des BMGs avec une GFA élevé [1-3,10-16].

Du point de vue cinétique, la multiplication des composants d'alliage conduit à l'augmentation de l'énergie interfaciale liquide- solide (σ_{ls}), à une diminution de la diffusivité atomique et, par conséquent, à une augmentation de la viscosité (une réduction à la fois des

taux de nucléation et de croissance cristallin), ce qui contribue tous à la formation des BMGs avec une GFA élevé [4,11,24].

La deuxième règle est basée sur des aspects topologiques et structuraux, l'inadéquation accrue de la taille atomique induit une forte contrainte interne, entraînant une distorsion et une stabilité du réseau [5,6,8,22].

La troisième règle est basée sur les aspects thermodynamiques. Pour obtenir une GFA élevée, il faut que la transformation liquide-solide possède une énergie libre faiblement négative. Le deuxième principe de la thermodynamique formule cette énergie par $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$, ce qui nécessite une enthalpie de fusion (ΔH) faible et une entropie de fusion (ΔS) élevée [7,14,22-29].

La quatrième règle est inspirée du fait que les compositions eutectiques profondes possèdent une phase liquide stable, une température de transition vitreuse réduite T_{rg} plus élevée. Par conséquent, le matériau considéré aura une meilleure GFA [1-29].

1.2.4. La transition vitreuse

Le passage de l'état liquide visqueux à l'état solide amorphe est toujours précédé par le phénomène appelé transition vitreuse. Ce phénomène est l'un des plus profonds et des plus intéressants de la physique de l'état condensé. Il peut être suivi en mesurant l'évolution d'une propriété thermodynamique, comme le volume spécifique (V) ou l'enthalpie (H), de l'état liquide et cristallin en fonction de la température (T). Comme le montre la figure. 1.6 [1,24-30].

En partant de la phase liquide stable, le volume (V) ou l'enthalpie (H) décroît linéairement avec le refroidissement et ce jusqu'à la température de fusion (T_f). Pour des températures inférieures à (T_f), on obtient un état du liquide, appelé liquide surfondu, où le système est en équilibre métastable. Deux phénomènes peuvent alors se produire :

- Si le refroidissement est lent, le liquide se cristallise à $T=T_f$ et passe à un état thermodynamiquement stable. Le volume spécifique V se contracte et devient plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cet état est représenté par le changement brusque de la pente (dV/dT).
- Si le refroidissement est rapide, la nucléation ne peut s'effectuer à $T < T_f$ et le liquide reste dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable. Le liquide va progressivement se figer pour donner naissance au verre à la température ambiante. Cet état est représenté par la diminution significatif de la pente (dV/dT) [25,30].

Il est important de signaler que le point d'intersection entre les droites de dilatation du liquide et du verre est noté : température de transition vitreuse T_g [24-30].

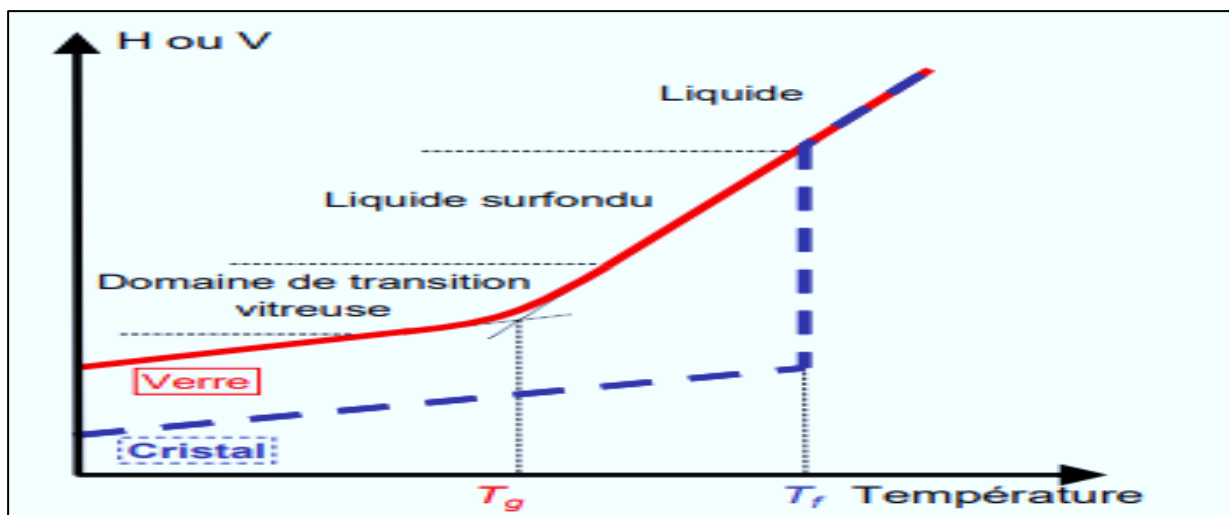


Figure I.6. Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température [30] .

La transition vitreuse n'est pas constante : elle ne se produit pas à une température unique, mais sur un intervalle de température dans lequel la température de transition vitreuse T_g est déterminée. Cet intervalle dépend de la nature et de la vitesse de refroidissement du liquide ou de la nature et de la vitesse de chauffe du verre. Par exemple, comme le montre la figure I.7, un liquide refroidi à une vitesse V_{R1} supérieure à V_{R2} se fige à une température T_{g1} plus élevée que T_{g2} . Le verre 2 est également plus proche de l'équilibre thermodynamique que le verre 1 [24-30].

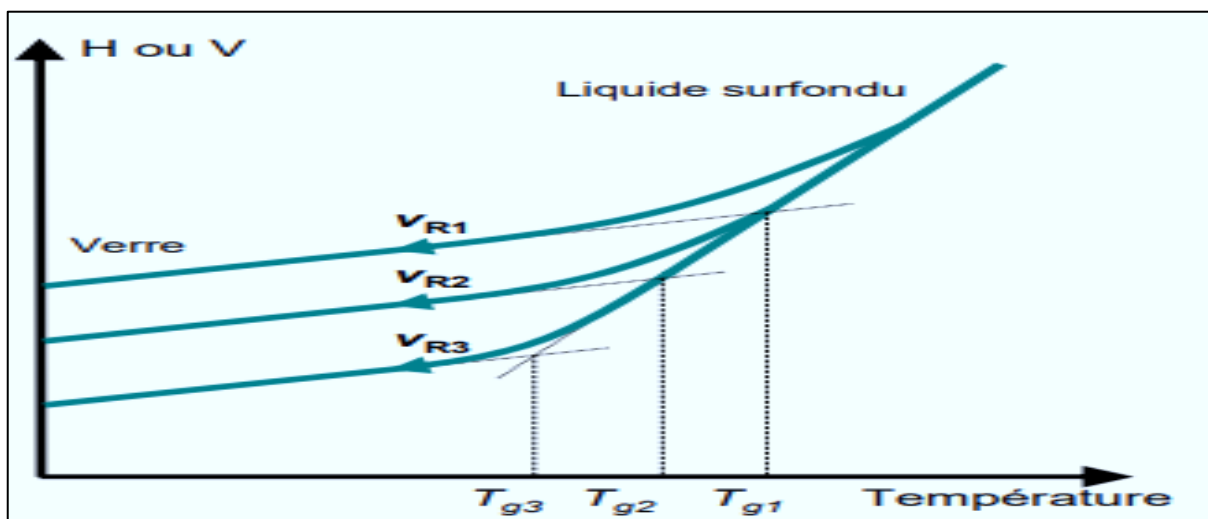


Figure I.7. Variation de V ou H en fonction de différentes vitesses de refroidissement $V_{R1} > V_{R2} > V_{R3}$ d'un liquide surfondu [30].

En pratique, la température de transition vitreuse T_g peut être mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais « Differential Scanning Calorimetry » : DSC). La figure I.8

montre le thermogramme classique d'un verre à pression constante lors d'une montée en température. On y distingue trois points caractéristiques :

- T_g^{onest} , qui est le décrochement par rapport à la courbe de l'état vitreux.
- $T_g^{\text{inflexion}}$, le point d'inflexion.
- T_g^{endest} , le point où le matériau se raccorde au comportement du liquide surfondu.

Le domaine transition vitreuse est, donc un effet endothermique qui s'étale de T_g^{onest} à T_g^{endest} .

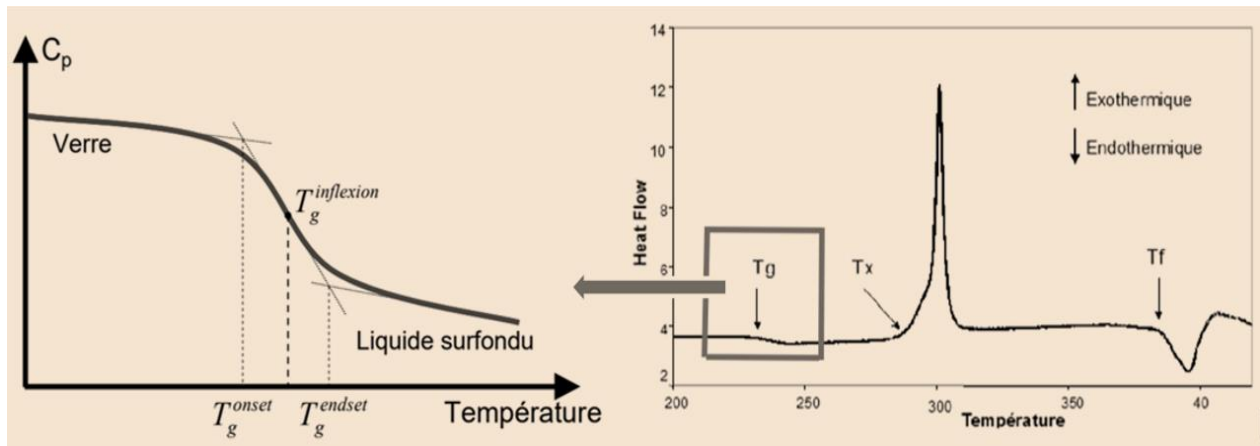


Figure I.8. Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre [30].

En résumé, la transition vitreuse est donc un phénomène d'ordre cinétique correspondant au passage de l'état d'équilibre métastable du liquide à un état hors équilibre gelé avec une configuration donnée des atomes [1, 24-30].

I.2.5. Capacité de formation du verre (Aptitude à la Vitrification)

La plupart des matériaux peuvent passer à l'état amorphe à partir de leur état liquide sans avoir à appliquer des vitesses de refroidissement extrêmes. En effet, leur capacité à se transformer en verre à une vitesse de refroidissement donnée est appelée capacité de formation de verre (en anglais « Glass Forming Ability » : GFA). La GFA est une grandeur essentielle pour comprendre l'origine de la formation de verre et importante pour la conception et le développement des nouveaux verres métalliques [1,4,7,9].

La GFA est généralement évaluée par le diamètre maximal (d_{max}) d'un échantillon qui peut être refroidi sans cristallisation ou par la vitesse de refroidissement critique (R_c) minimale nécessaire pour maintenir la masse fondue dans un état amorphe (sans germination ni précipitation des cristaux) pendant la solidification. Cependant, le diamètre maximal d_{max} est le critère le plus couramment utilisé, car il est généralement le plus facile à déterminer [1,4,7-23].

I.3. Critères de la capacité de formation de verre (GFA)

La GFA est une compétition entre la vitesse de refroidissement et la cinétique de cristallisation. Cette compétition est étroitement liée aux caractéristiques structurales, thermodynamiques et cinétiques de l'alliage [1,2,7].

L'identification du facteur physique clé de la vitrification est encore un sujet de débat. Cependant, de nombreuses études ont été menées ces dernières décennies pour trouver une jauge fiable et utile pour évaluer et prédire la GFA [5,6-9]. En conséquence, de nombreux critères théoriques ont été développés pour caractériser les matériaux métalliques du point de vue de leur aptitude à la vitrification (GFA). Ces critères peuvent être regroupés dans les catégories suivantes [22-31] :

I.3.1. Catégorie des critères thermiques

Les critères/indicateurs de cette catégorie ont été développés à travers la combinaison d'un ensemble des températures caractéristiques. Ces températures peuvent être mesurées par la technique de calorimétrie thermique différentielle (DSC) ou par l'analyse thermique différentielle (DTA). Parmi les températures caractéristiques on distingue sur la Figure.I.9 : la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x , la température de liquidus T_l et le point de fusion T_m [1,32].

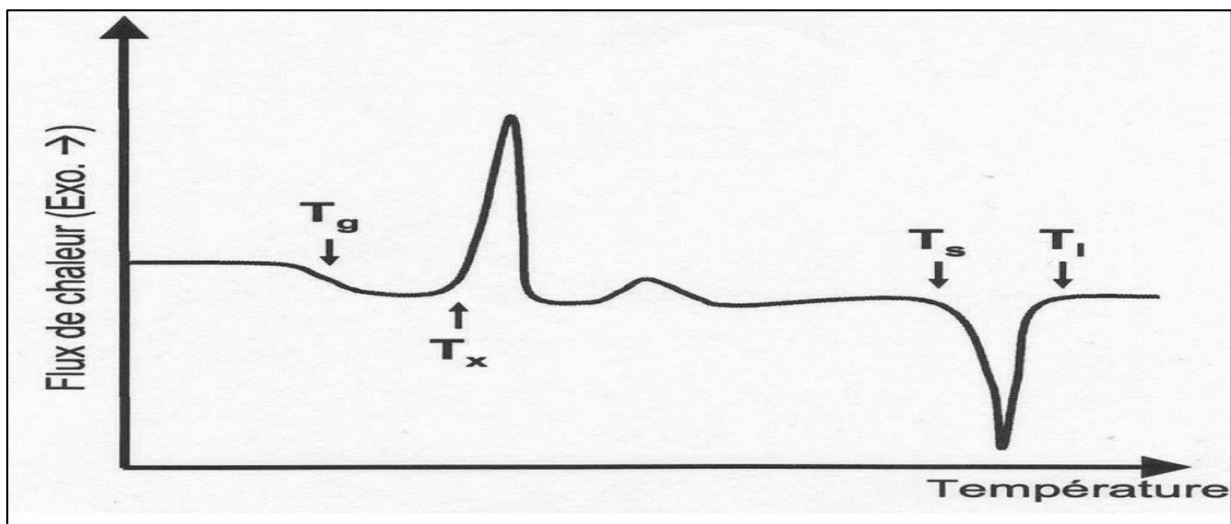


Figure I.9. Thermogramme caractéristique d'un verre métallique [16,30].

Les critères thermiques sont les plus faciles à appliquer. Ils se sont avérés raisonnablement corrélés avec les valeurs d_{max} et R_c , qui sont des indicateurs/révélateurs de la GFA des divers

BMGs étudiés. Parmi les critères thermiques développés et les plus fréquemment utilisés, en voici quelques-uns mentionnés ci-dessous. [1,2].

- **La température de transition vitreuse réduite** $T_{rg} = GFA \propto \left(\frac{T_g}{T_l}\right)$

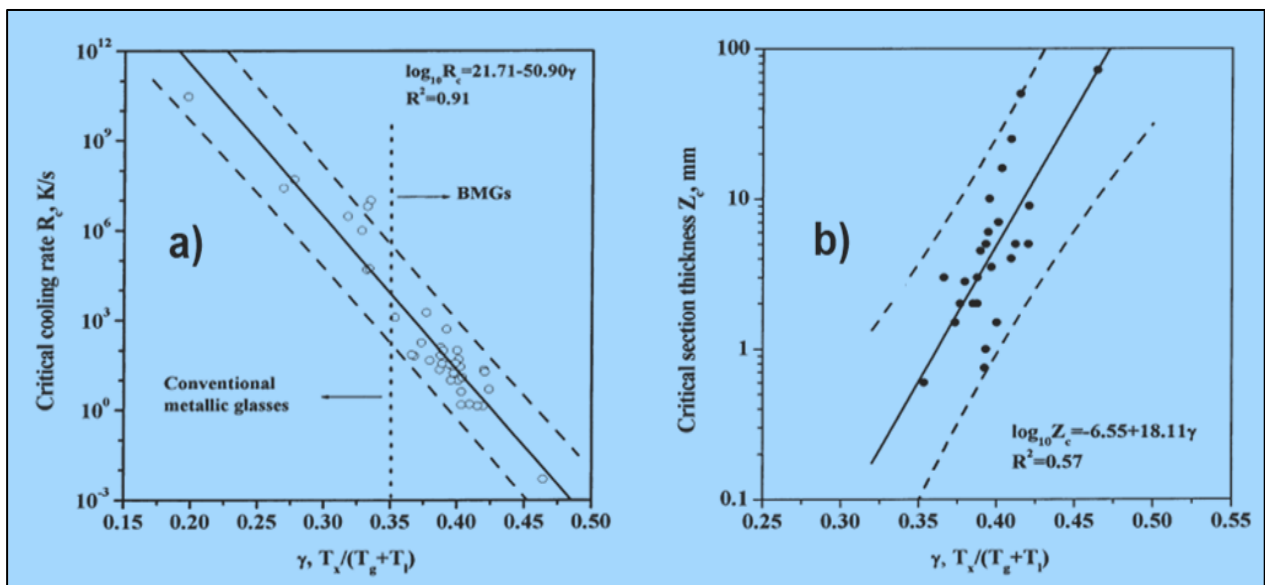
En 1969, Trumbull a proposé ce critère, qui est lié au taux de germination homogène dans un liquide. Selon Trumbull, lorsque la valeur de T_{rg} est comprise entre 0,66 et 0,69, le liquide devient très lent en cristallisation et peut facilement refroidir à des faibles vitesses de refroidissement. Ceci permet d'obtenir une phase amorphe dans des dimensions plus importantes [1,34].

- **La région du liquide surfondu** $\Delta T_{x-g} = GFA \propto (T_x - T_g)$.

Sur la base des considérations de stabilité du liquide vis-à-vis de la cristallisation, Inoue et al., ont proposé en 1991 l'intervalle de température de la région du liquide surfondu ΔT_{x-g} . Une grande valeur de ΔT_{x-g} indique que le liquide de sous-refroidi peut rester stable dans une large plage de températures sans cristallisation et a une résistance élevée à la nucléation et à la croissance des phases cristallines, conduisant ainsi à un plus grand GFA de l'alliage [1,7,16].

- **Le paramètre** $\gamma = GFA \propto [T_x / (T_g + T_l)]$

En 2002 Lu et al., ont proposé le critère γ . Il est basé sur la mesure de la stabilité de la phase liquide, c'est-à-dire la moyenne de la stabilité des liquides à l'équilibre et à l'état métastable. Ce critère montre une corrélation satisfaisante avec les indicateurs de la GFA pour la plupart des verres métalliques et même les verres d'oxydes. La figure 1.10 montre un exemple de cette corrélation entre ce critère et les deux paramètres expérimentaux R_c et d_{max} [1,35-37].



. **Figure 1.10.** Corrélation linéaire entre le critère γ et les paramètres critiques pour des verres métalliques typiques : a) avec R_c et b) avec d_{max} [1,16,36].

De plus, il existe plusieurs paramètres thermiques de prédiction de la GFA qui sont présentés dans le tableau chronologique suivant :

Tableau.I.2 : Chronologie des principaux critères thermiques de GFA et formules de calcul [32,35].

Critère GFA	Formule	Année de création	Critère GFA	Formule	Année de création
ΔT_x	$\Delta T_{xg} = T_x - T_g$	1991	ω	$\omega = T_g/T_x - 2T_g(T_g - T_l)$	2009
T_{rg}	$T_{rg} = T_g/T_l ; (Trg = Tg/T_m)$	2000 ,(1969)	ω_1	$\omega_1 = T_l(T_l + T_x)/[T_x(T_l - T_x)]$	2009
γ	$\gamma = T_x/(T_g + T_l)$	2002	θ	$\theta = (T_x + T_g)/T_l \cdot [(T_x - T_g)/T_l]^{0.0728}$	2009
ΔT_{rg}	$\Delta T_{rg} = (T_x - T_g)/(T_l - T_g)$	2004	ω_2	$\omega_2 = T_g/(2T_x - T_g) - T_g/T_l$	2009
α	$\alpha = T_x/T_l$	2005	γ_c	$\gamma_c = (3T_x - 2T_g)/T_l$	2010
β	$\beta = T_x/T_g + T_g/T_l$	2005	β'	$\beta' = T_g/T_x - T_g/(T_l \cdot \eta) , \eta = 1.3$	2011
δ	$\delta = T_x/(T_l - T_g)$	2005,(2006)	ω	$\omega = (2T_x - T_g)/(T_l + T_x)$	2015
γ_m	$\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$	2007	G_p	$G_p = [T_g(T_x - T_g)]/(T_l - T_x)^2$	2016
φ	$\varphi = T_g/T_l \cdot (\Delta T_x/T_g)^{0.143}$	2007	χ	$\chi = (T_x - T_g)/(T_l + T_x)[T_x/(T_l - T_x)]^{1.47}$	2018
ξ	$\xi = T_g/T_l + \Delta T_x/T_x$	2008	ϖ	$\varpi = (T_x - T_g) \cdot T_g \cdot T_x / (T_l - T_x)^3$	2020
β	$\beta = T_x T_g (T_l - T_x)^2$	2008	K	$k = T_g \cdot T_x \cdot T_l \cdot (T_x - T_g) / (T_l - T_x)^4$	2021

I.3.2. Catégorie des critères cinétiques

Pour mieux prédire la GFA des systèmes BMGs, il est nécessaire d'étudier la cinétique de cristallisation dans ces alliages. Plusieurs approches cinétiques de la facilité de formation du verre ont été utilisés par plusieurs chercheurs pour prédire la GFA des matériaux indépendamment, de leurs liaisons chimiques. Parmi ces approches nous pouvons citer :

o La viscosité

La viscosité du liquide joue un rôle crucial dans la capacité de formation du verre (GFA) d'un alliage. Le changement de viscosité d'un liquide en fonction du sous-refroidissement peut être utilisé pour caractériser et classer les différents liquides, car il reflète le changement de mobilité de l'atome lors de la surfusion. Plusieurs expressions ont été proposées pour expliquer la dépendance entre la température T et la viscosité (η) d'une masse fondue sous-refroidie [1,16].

L'expression la plus utilisée pour de nombreux verres et les liquides à ($T > T_g$) est présentée par l'équation V.F.T (VFT : Vogel-Fulcher-Tamman), qui peut s'écrire comme suit [1,38,40] :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{D^* T_0}{T - T_0} \right] \quad (2)$$

où : D^* est le paramètre de fragilité (sans unité), T_0 est la température de la transition vitreuse idéale, où la viscosité diverge et η_0 un facteur pré-exponentiel représentant la viscosité à température infinie.

On qualifie de « forts » les verres qui présentent un comportement moins sensible aux changements de température avec D^* élevé (typiquement, pour la silice, $D^* = 150$). En revanche les verres « fragiles » présentent de faibles viscosités à l'état fondu avec D^* un faible. Les verres métalliques ont généralement un D^* intermédiaire entre un verre « fort » et un verre « fragile » [16,40]. La figure I.11 montre un exemple de classification pour certains verres.

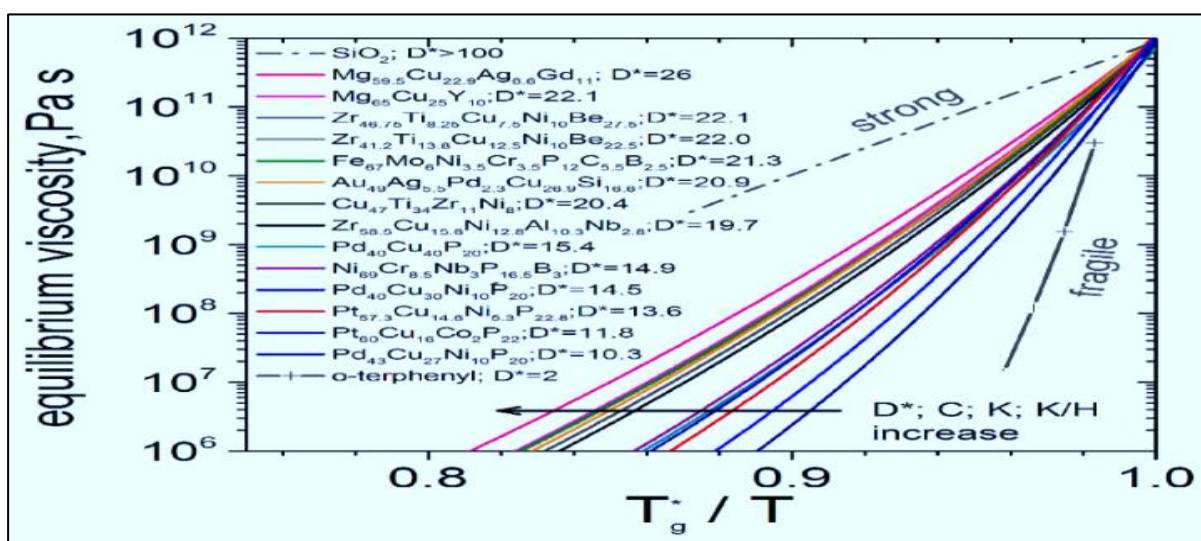


Figure I.11. Le diagramme d'Angell de la viscosité (η) en fonction de (T_g/T) [40].

○ **Indice de fragilité m**

La fragilité cinétique du liquide peut aussi être décrite par la pente de la courbe de la viscosité dans le diagramme d'Angell autour de la température de transition vitreuse cinétique T_g^* (la température à laquelle le système atteint une viscosité de 10^{12} Pa.s), conduisant à ce que l'on appelle l'indice de fragilité m , définie en termes de propriétés dynamique et de la relaxation structurale par [41] :

$$m = GFA \propto \left. \frac{(d \log_{10}(\eta))}{\left[\frac{T_g}{T}\right]} \right|_{T=T_g} = GFA \propto \left. \frac{(d \log_{10}(\tau))}{\left[\frac{T_g}{T}\right]} \right|_{T=T_g} \quad (3)$$

Le paramètre m est une mesure de la capacité d'un liquide à conserver sa configuration atomique lors de la solidification, et donc une mesure de GFA). Les liquides avec un grand m sont dits "fragiles", et ceux avec des valeurs plus petites sont considérés "forts" : plus la valeur

m est grande, meilleure est la GFA de l'alliage [1,38-41]. La figure. I.12 présente un exemple de classification pour certains phases cristallines et liquides.

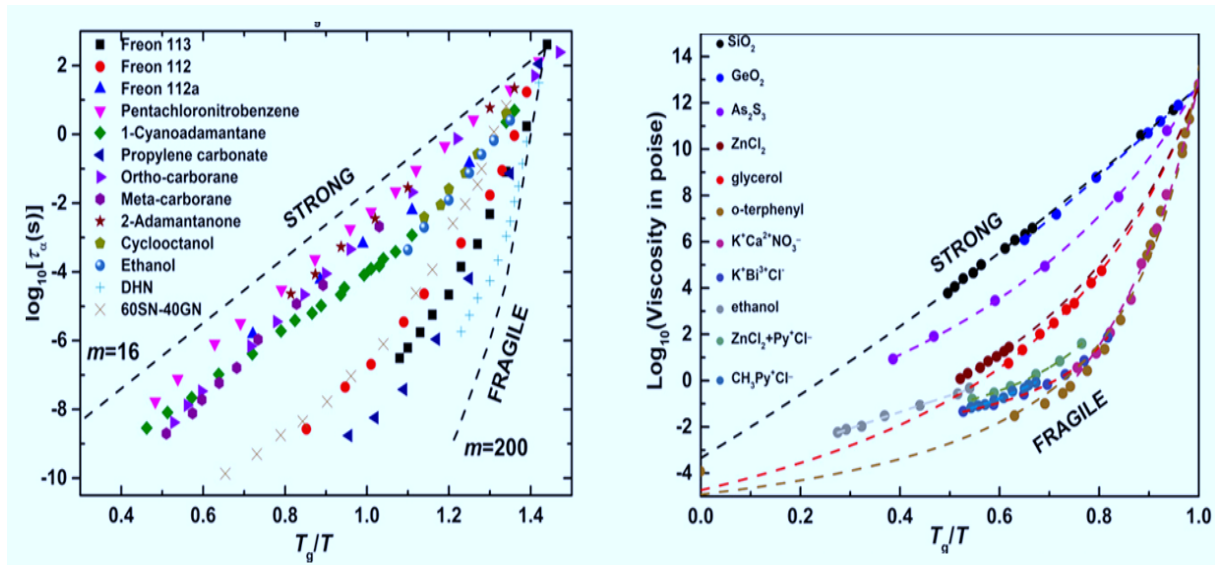


Figure I.12. Diagrammes d'Angell de phases cristallines et de liquides (Viscosité η et temps de relaxation $\tau\alpha$ en fonction de T_g/T) [41].

A partir des équations (2) et (3) la relation qui relie les deux paramètres de fragilité m et D^* est donnée par :

$$m = \frac{D^*T_gT_0}{2,3(T_g-T_0)^2} \tag{4}$$

La différence entre les deux paramètres est due au fait que la $(T_g - T_0)$ est plus petite pour les liquides fragiles, mais est plus grande pour les liquides plus forts [38,40-41].

○ **La vitesse de refroidissement critique théorique R_{cth}**

Pratiquement, l'évaluation de le GFA de différents systèmes d'alliages par la mesure de R_c nécessite une série d'expériences de refroidissement continu, qui sont coûteuses en temps, énergie et matière.

Théoriquement, un certain nombre de méthodes ont été conçues pour la détermination de R_c , dont la plus courante et la plus simple est celle développée par Uhlmann. Cette méthode, connue sous le nom de « méthode du nez » est basée sur le mécanisme de nucléation homogène et consiste à évaluer R_c à partir des courbes ‘temps-température-transformation’ : (T-T-T), en prenant une fraction volumique cristallisée d'environ $X=10^{-6}$ comme cristallinité minimale détectable par les méthodes usuelles (diffraction des rayon X). En utilisant la théorie formelle de la cinétique de transformation proposée par Johnson–Mehl–Avrami, le temps (t) requis pour la transformation de (X) fraction volumique du matériau lors d'un traitement isotherme à différentes températures peut être exprimé comme suit [1,37-44,] :

$$t = \left[\frac{3X}{\pi IU^3} \right]^{1/4} \quad (5)$$

où : I est le taux de nucléation, U : le taux de croissance des noyaux de taille critique et t : le temps écoulé.

Pour une réaction donnée, la cinétique montre une forme de "type C" par rapport au temps et à la température sur l'axe des X et l'axe des Y respectivement. Cela est représenté schématiquement par une courbe sur la figure. I.13.

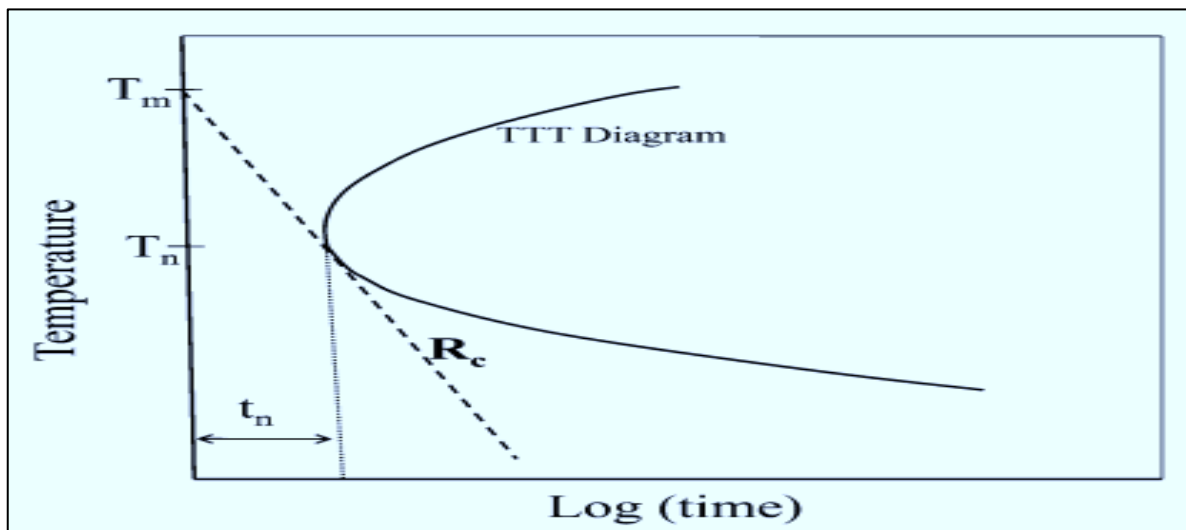


Figure I.13. Schéma de la méthode du nez pour calculer le taux critique théorique de refroidissement [1,31,42,].

Cette courbe permet de déterminer la vitesse de refroidissement critique R_c nécessaire pour éviter la cristallisation à partir de la pente de la ligne pointillée. La formule suivante permet de calculer R_c .

$$R_c = \frac{(T_m - T_n)}{t_n} \quad (6)$$

où : T_n et t_n sont la température et le temps du nez, respectivement. Pour une bonne GFA, le nez doit être poussé vers la droite (c'est-à-dire une échelle de temps plus longue) [1,31-44].

I.3.3. Catégorie des critères structuraux et topologiques

Les critères structuraux et topologiques sont connus pour jouer un rôle plus déterminant dans la formation du verre avec un GFA élevé. Habituellement, ils sont liés à la taille atomique des éléments constitutifs et à sa distribution, à leur électronégativité et au rapport électron-

atome (fraction d'atomes de soluté), qui constituent l'approche atomistique. Les critères structuraux et topologiques peuvent être classés en deux classes [45,46] :

- **Les facteurs intrinsèques** : comprennent la composition, la cohésion entre les métaux, la diffusivité thermique, le coefficient de dilatation thermique, la pureté, la taille et la structure atomique des composants d'alliage.
- **Les facteurs extrinsèques** : facteurs pouvant limiter considérablement la GFA des alliages fondus même avec une GFA "intrinsèquement" élevée. Généralement, ils dépendent des conditions opératoires extérieures : inclusions ou impuretés dissoutes dans le bain, mauvais état de surface ou propreté du matériau, turbulences lors de la solidification et degré d'échauffement du métal liquide, etc.

Dans la littérature scientifique, il existe plusieurs critères pour cette catégorie, nous mentionnons quelques-uns à titre d'exemple :

○ **La différence d'électronégativité (Δx) et le paramètre de taille atomique (δ)**

La formation du verre a été expliquée par plusieurs tentatives basées sur l'inadéquation de la taille atomique entre les éléments constitutifs de l'alliage. Zhang a proposé deux critères empiriques simples au moyen de fonctions paramétriques de liaison, qui incluent la différence d'électronégativité, le paramètre de taille atomique et le rapport "électron sur rayon". La différence d'électronégativité Δx et l'inadéquation de la taille atomique δ , et peuvent être modélisée par [46-48]:

$$\Delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \cdot (x_i - \bar{x})^2} \quad ; \quad \bar{x} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot x_i \quad (7)$$

où : n est le nombre de composants de l'alliage, x_i l'électronégativité de Pauling de l'élément i , C_i le pourcentage atomique de l'élément i dans l'alliage, et \bar{x} la valeur moyenne de l'électronégativité pour un alliage.

Le paramètre de taille atomique δ est exprimé par la relation suivante :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad ; \quad \bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot r_i \quad (8)$$

où : r_i est le rayon atomique covalent de l'élément i et \bar{r} est la valeur moyenne du rayon atomique covalent pour un composé.

La combinaison des deux critères, Δx et δ , montre une forte corrélation avec la région du liquide surfondue, ΔT_{x-g} . Elle permet également de calculer R_c et d_{max} . Ce critère fournit donc une bonne ligne directrice pour prédire les BMGs avec un GFA élevé [1,46-48].

○ **Critère d'instabilité topologique (λ)**

Le critère λ est utilisé comme un indicateur de bonnes compositions vitrifiantes dans les systèmes d'alliage binaires. Il considère que lors de la solidification d'une composition donnée, la phase vitreuse entre directement en compétition avec la solution solide sursaturée ayant le plus faible facteur d'instabilité topologique.

Ce critère a ensuite été étendu aux alliages multi-composants amorphes pour prédire leur comportement thermique lors du chauffage par des balayages DSC. Cette extension, stipule qu'un alliage amorphe présentera une transition vitreuse si $\lambda > 0,1$. Il n'y aura pas de transition vitreuse et de cristallisation primaire à $\lambda < 0,1$. Un comportement mixte est envisageable à λ d'environ 0,1.

Le critère λ est calculé à partir des rayons atomiques (dans des solutions solides simples) ou des volumes molaires des composés [49]. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\lambda \cong \sum \chi_i \left| \frac{V_{mi}}{V_{m0}} - 1 \right| \quad (9)$$

où : χ_i et V_{mi} sont la fraction molaire et le volume molaire, respectivement, de l'élément soluté dans le composé et V_{m0} est le volume molaire du composé.

La figure I.14 montre, à titre d'exemple, que dans l'alliage binaire Cu-Zr, les pics du tracé λ_{min} correspondent à des compositions où l'instabilité topologique atteint un maximum local. Cela se traduit par une meilleure GFA. Plus le pic est élevé, meilleure est la GFA.

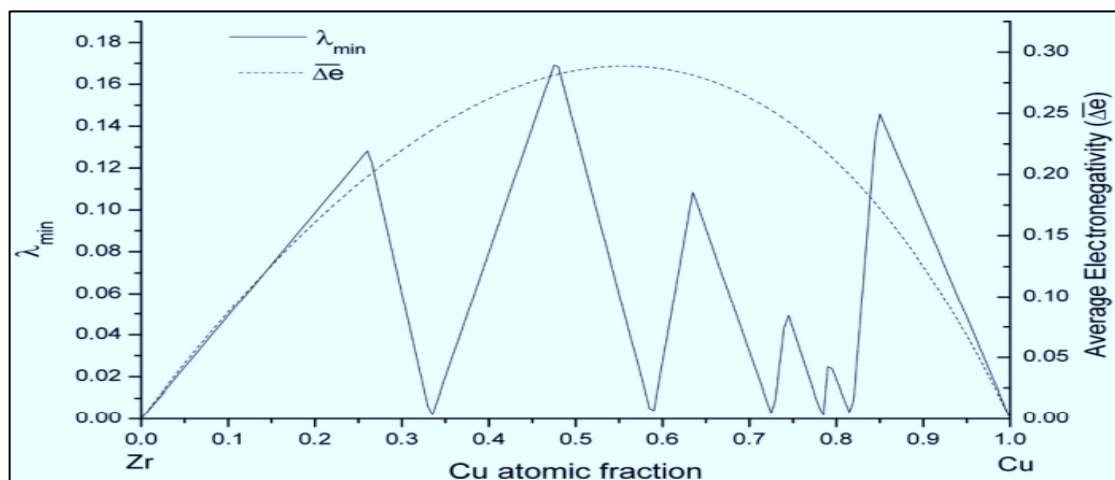


Figure I.14. Valeurs de λ_{min} (ligne continue) et différence moyenne d'électronégativité (ligne pointillée) dans le système Zr-Cu [49].

○ **Le critère de concentration électronique (e/a)**

Le critère (e/a) a été largement utilisé et étudié pour optimiser les compositions des BMGs avec des GFA élevées, et la compréhension de leurs stabilités électronique et thermique.

Il existe deux critères empiriques de cette catégorie, appelés critère (e/a) variant et le critère de constant (e/a). Ces critères permettent d'expliquer de manière satisfaisante les conditions de stabilisation de toutes les phases d'alliage électroniques simples (un alliage composé uniquement d'éléments dont le nombre d'électrons de conduction par atome est bien défini), et les alliages contenant des métaux de transition. Les phases cristallines connues peuvent être utilisées pour tracer les lignes ou plans d' (e/a) spécifiques dans les systèmes multi-composants [1, 50-51].

Y. Wang et ses collaborateurs, ont utilisés le diagramme de phase ternaire pour visualiser le phénomène (e/a) du système Zr-Al-Ni (Co) [51]. La figure.I.15 permet d'illustré ce phénomène.

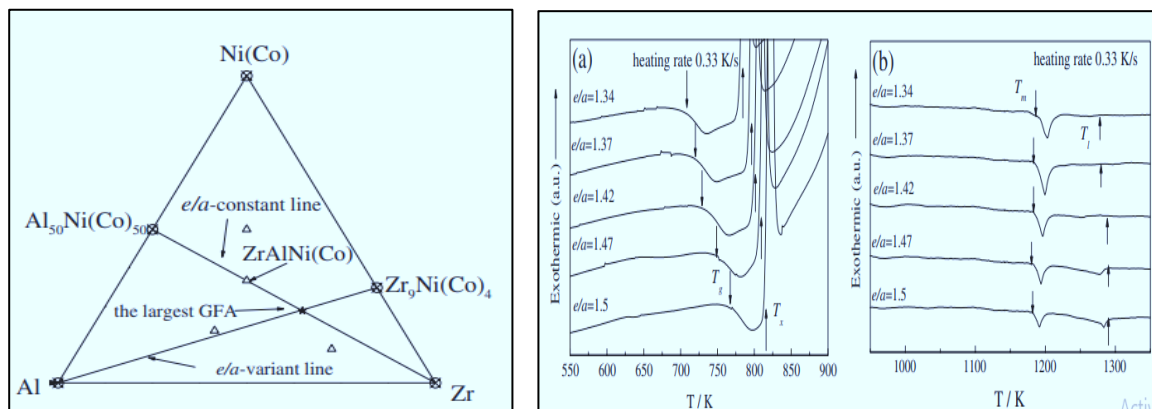


Figure I.15. La ligne de constante e/a ($Al_{50}Ni(Co)_{50}$ -Zr) et la ligne de variante e/a ($Zr_9Ni(Co)_4$ -Al) dans le tableau de composition Zr-Al-Ni (Co) [51].

D'après la figure.I.15, la meilleure composition rapportée pour une grande GFA, correspond à l'intersection des deux lignes dans une plage de (e/a) varie entre 1,3 et 1,5.

D'autre part, le BMGs le plus stable, et celui qui a le plus haut rapport $e/a=1.5$, est $Zr_9Ni(Co)$. Cette stabilité a été confirmé par les techniques d'analyse thermique tels que DTA et DSC (Figure I.15-a). Par conséquent, le lien entre le rapport e/a et les stabilités thermiques des BMGs constitue donc un critère prometteur pour prédire les compositions de BMGs avec un grand GFA [1,51].

I.3.4. Catégorie des critères thermodynamiques et computationnels

La formation des verres n'est pas un processus purement cinétique. Les paramètres thermodynamiques tels que la ΔG , ΔH et ΔS , jouent un rôle très important dans la gouvernance de cette cinétique. Plusieurs critères/ modèles basés sur des calculs thermodynamiques ont été proposés afin de prédire la plage de composition chimique des alliages vitreux à plusieurs composants [1]. Parmi ceux-ci nous mentionnons les exemples suivants :

o Le Modèle Miedema

Miedema a proposé en 1970 une approche basée sur le calcul d'enthalpie de formation pour prédire l'échelle de composition des verres métalliques binaires (phase amorphe) et des phases cristallins (phase solide). Selon ce modèle, l'enthalpie de formation d'une phase amorphe (ΔH^{amor}), d'une solution solide (ΔH^{SS}) et des composés intermétalliques (ΔH^{inter}) peut être facilement calculée [1,52-59].

Étant donné que la contribution des entropies est beaucoup plus faible que celle de l'enthalpie de formation des composés solides (< 5%) la GFA est exprimée en termes d'enthalpie de formation seule (Delamare, et al.) [55]. Sur la base de cette considération, Xia et ses collaborateurs, ont proposé le paramètre d'évaluation de la GFA γ^* défini par la relation suivante :

$$\gamma^* = \text{GFA} \propto \frac{-\Delta H^{\text{amor}}}{\Delta H^{\text{amor}} - \Delta H^{\text{inter}}} \quad (10)$$

Ainsi, plus la valeur absolue de (ΔH^{amor}) est élevée, meilleure sera la GFA ; et plus la différence d'enthalpie entre la phase intermétallique et la phase amorphe est négative ($\Delta H^{\text{amor}} - \Delta H^{\text{inter}} < 0$) , plus la propension du système à former du verre est élevée [31,56].

Considérant à la fois la stabilité du liquide et la concurrence entre le verre et le cristal Ji et al., ont introduit l'enthalpie du liquide (ΔH^{liq}) dans l'expression d'évaluation du paramètre γ^* ; ils ont proposé un nouveau paramètre γ' [1,57-59]. Ce dernier montre une plage d'application plus large et une meilleure estimation de la GFA sur la composition par rapport à γ^* , et est défini par l'équation suivante :

$$\gamma' = \text{GFA} \propto \frac{\Delta H^{\text{liq}} \cdot \Delta H^{\text{amor}}}{(\Delta H^{\text{inter}})^2} \quad (11)$$

La dépendance des paramètres de GFA (γ^* et γ') à la variation de la concentration des alliages binaires Cu–Hf et Cu–Zr est illustrée sur la figure.I.16.

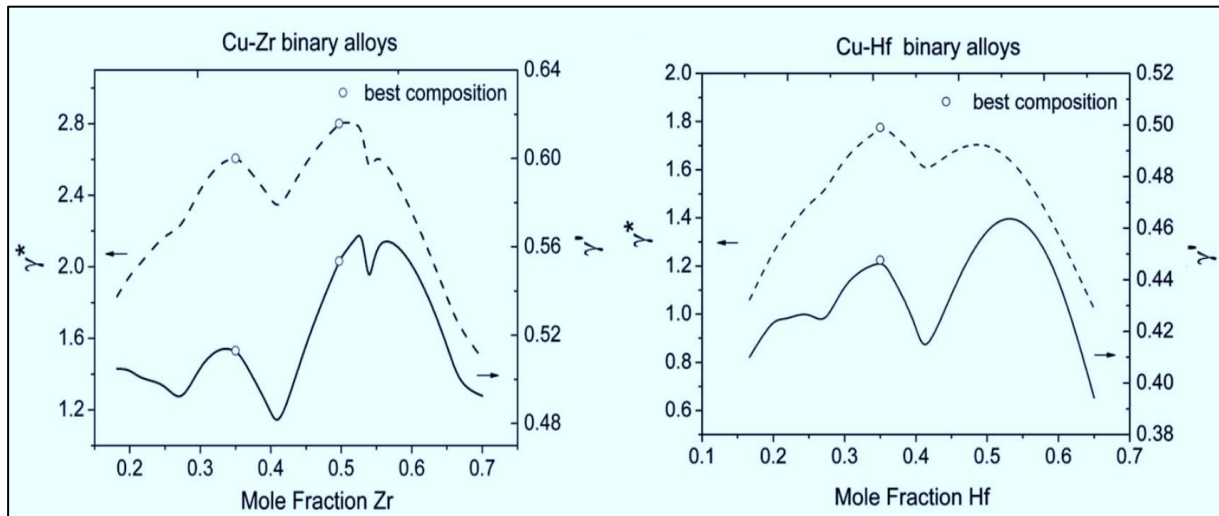


Figure I.16. Dépendance de la concentration au paramètre de GFA γ' et γ^* dans les alliages binaires Cu – Zr et Cu-Hf [58,59].

A partir de cette figure, on remarque que les meilleurs formateurs de verre correspondent aux compositions $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ et $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ pour l’alliage binaire Cu-Zr et $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ pour l’alliage binaire Cu-Hf. Ces compositions sont localisées par des cercles exactement sur le premier pic des courbes γ^* et γ' de la figure I.16.

L’approche ‘‘Miedema’’ constitue un moyen de calcul des enthalpies pour les alliages binaires uniquement. Cependant, dans les années 2000, Inoue et al, ont étendu cette approche jusqu’aux systèmes quinquénaires avec la simple hypothèse que : ‘‘ toute interaction d’ordre supérieur au binaire est une simple somme de toutes les combinaisons possibles d’interactions binaires’’. Ainsi, si un on considère un alliage quaternaire ABCD, le changement d’enthalpie d’ABCD s’écrit [1,31,54-59] :

$$\Delta H^{\text{ABCD}} = \Delta H^{\text{AB}} + \Delta H^{\text{AC}} + \Delta H^{\text{AD}} + \Delta H^{\text{BC}} + \Delta H^{\text{BD}} + \Delta H^{\text{CD}} \quad (12)$$

○ Le Modèle Calphad

Calphad (Calculation of Phase Diagram) est une technique de modélisation thermodynamique qui permet de calculer/prédire les propriétés thermodynamiques, cinétiques et autres des systèmes de matériaux multi-composants. Le principe consiste à décrire les enthalpies libres des différentes phases par ajustement de paramètres permettant de décrire les données expérimentales [60,61].

L'énergie de Gibbs G de chaque phase en compétition pour l'équilibre dans un système donné est exprimée en fonction des variables d'état (x_i) et d'un certain nombre de paramètres empiriques a_k .

$$G^\varphi = G^\varphi(x_1, \dots, x_i, a_1, \dots, a_k) \quad (13)$$

Selon la nature de la phase φ , les fonctions (G) prennent différentes formes. L'approche Calphad permet de déterminer les fonctions énergétiques de Gibbs (G) de toutes les phases impliquées dans le système/ phase considéré.

Une fois que (G) est déterminée, les données sont collectées dans une base de données thermodynamiques qui peut être utilisée pour calculer les équilibres de phase, tracer le diagramme de phase et déduire les propriétés thermodynamiques des systèmes complexes à plusieurs composants [60,61].

A l'aide de la méthode Calphad, la détermination de la composition de l'alliage métallique formant un verre avec une GFA élevé se fait sur base du calcul des valeurs des forces motrices de cristallisation des phases individuelles. Ce calcul se fait en fonction de la variation des fractions molaires dans toute la gamme de composition et de la température). Ces calculs sont exprimés à l'aide d'une représentation graphique telle que montrée sur la Figure. I.17.

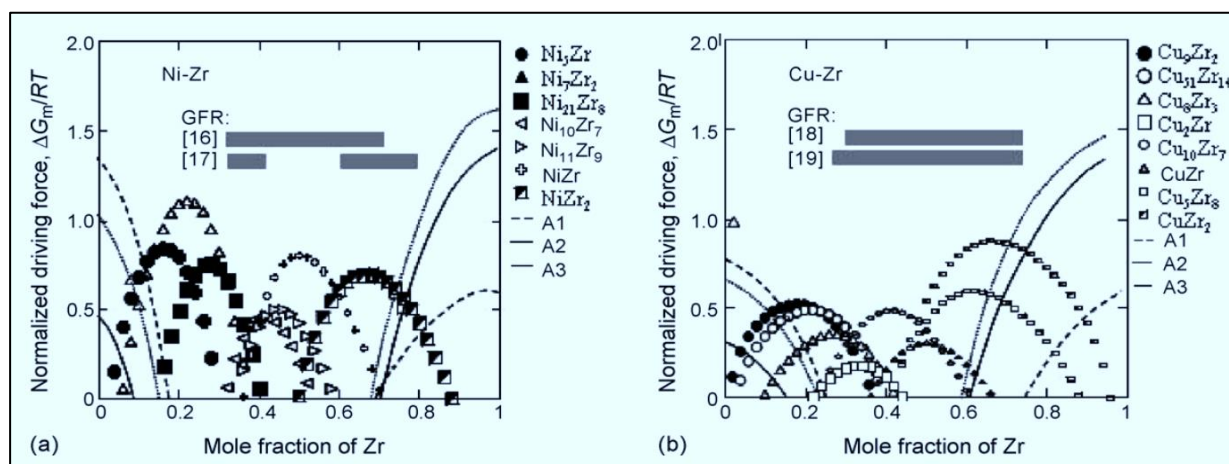


Figure I.17. Exemple de calcul de la force motrice de cristallisation par la méthode Calphad à 800 K de différentes phases cristalline pour : a) système Ni – Zr, b) système Cu–Zr [44,62].

I.4. Insuffisances des critères de (GFA)

Malgré le rôle positif que les critères de la GFA ont joué dans la découverte de nombreux alliages métalliques, ainsi que dans la prévision et l'évaluation de la GFA de ces alliages, ils présentent encore de nombreuses insuffisances. Par exemple :

❖ Concernant les critères thermiques, l'ensemble des critères de cette catégorie sont capables de représenter la (GFA) de la plupart des alliages, mais ils sont inappropriés pour optimiser la meilleure composition vitrifiable. De plus ces paramètres ne permettent pas d'apprécier la composition avant l'élaboration du matériau, car ils sont évalués "post-partum", c'est-à-dire après la préparation de l'alliage.

Ainsi, l'augmentation de ΔT_{x-g} entraîne une diminution de R_c , ce qui est en contradiction avec une GFA élevée. De même, il existe certaines exceptions. A titre d'exemple, pour les BMGs à base de Pd, il a été reporté que l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ avec une valeur de $\Delta T_{x-g} = 87$ K ne correspondait pas à la composition qui présentait la valeur R_c la plus faible de 0,067 K /s. Aussi le critère ΔT_{x-g} ne présente pas de bonne corrélation avec les alliages multi-composant à base de Ti-Zr-Ni-Be-Cu synthétisés par trempe à l'eau [1,34, 37].

❖ Les critères basés sur des considérations cinétiques surestiment les valeurs expérimentales. Ainsi, la vitesse de refroidissement critique déterminé par la méthode du nez dans le diagramme TTT est toujours environ 10 fois supérieure aux valeurs expérimentales. De plus, l'une des difficultés majeures de l'approche TTT est l'estimation de viscosité de la masse fondue dans la région du liquide surfondu [1,37,42].

Pour les BMGs contenant uniquement des éléments métalliques, une grande valeur du paramètre de fragilité D^* indique un liquide fort, tandis qu'une faible valeur indique un liquide faible. Cette relation ne s'applique pas aux les BMGs contenant des métalloïdes, comme le $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ [1,37].

❖ Les critères basés sur des paramètres structurels, tels que la "différence d'électronégativité Δx " et "l'inadéquation de la taille atomique δ ", ne tiennent pas en compte les facteurs cinétiques. Par conséquent, ils ne sont pas suffisants pour prédire la GFA. **En outre**, il est difficile de déterminer la teneur en soluté minimale pour obtenir une phase vitreuse des BMGs, car la contribution de chaque composant à la déformation volumétrique dépend de sa taille atomique [1,37,50-51].

❖ Les critères basés sur les paramètres thermodynamiques sont peu précis en raison des limites des données expérimentales et/ou des erreurs dans ces données. Par exemple, les diagrammes de phases des alliages multi-composants, sont rares et leur détermination

expérimentalement et difficile, même avec l'approche Calphad. En outre, cette approche ne permet qu'une évaluation qualitative des calculs effectués en dehors de la plage où des données expérimentales sont disponibles pour l'optimisation des paramètres d'énergie de Gibbs. En conséquence, la plupart des bases de données Calphad disponibles décrivant le liquide comme une solution aléatoire, ne sont pas capables de représenter les propriétés thermodynamiques du liquide de manière physiquement complète [1,37].

I.4.Synthèse

A la lumière de ce qui précède, il est important de retenir que :

➤ La **vitrification** (la formation de verre) à partir de l'état liquide est un processus hors équilibre qui implique deux aspects : **une grande stabilité thermique du liquide surfondu** et **une suppression totale de la cristallisation** (suppression de la germination et de la croissance des phases cristallines).

➤ La **facilité de formation de verre** (GFA) est une **grandeur liée à la composition** (fraction molaire des éléments constitutifs) de l'alliage et **à la vitesse de refroidissement minimale** (R_c) nécessaire pour empêcher la cristallisation.

➤ La viscosité (η), l'énergie libre de Gibbs (ΔG) et l'énergie d'interface liquide-solide (σ_{ls}) sont les trois **paramètres essentiels qui influencent la formation du verre**.

➤ Les différents paramètres proposés pour prédire la (GFA) à travers les différentes catégories ne sont que phénoménologiques et ne sont pas universels. De même, **un seul critère d'une seule catégorie ne peut pas être utilisé pour prédire la GFA** de tous les systèmes de verre métallique en raison de son cadre théorique limité.

➤ **La formation des verres métallique implique deux principaux critères :**

*) **Le taux de refroidissement critique R_c** avec lequel on refroidit le liquide pour éviter la cristallisation

) **l'épaisseur maximale d_{max} de coulée.

La mesure des taux de refroidissement critique est souvent un processus très fastidieux et difficile. Il en découle alors que le diamètre de coulée maximum d_{max} est un moyen plus efficace et facile pour indiquer la GFA des alliages.

➤ **La corrélation statistique des critères proposés dans différentes catégories avec les deux paramètres critiques (R_c & d_{max}), reste, par conséquent, le seul moyen crédible pour juger l'efficacité et la fiabilité de ces critères.**

CHAPITRE II

**Thermodynamique de la vitrification des
VM,
Outils de l'analyse mathématiques des
données**

Introduction

La thermodynamique est une science qui étudie le changement de l'énergie/chaleur des corps lorsqu'ils passent d'un état à un autre. Au cours de la transformation liquide-verre, la GFA est étroitement liée à la stabilité de divers phases métastables et stables qui peuvent exister dans la masse fondue sous-refroidie de l'alliage donné.

On peut mesurer quantitativement la stabilité d'un verre par rapport à son état cristallin correspondant en calculant les paramètres thermodynamiques tels que la différence d'énergie libre de Gibbs (ΔG), la différence d'entropie (ΔS) et la différence d'enthalpie (ΔH) entre le liquide super-refroidi et la phase cristalline correspondante.

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG entre la phase liquide et la phase solide est considérée comme étant l'un des meilleurs paramètres thermodynamiques décrivant le comportement thermodynamique des liquides surfondus des alliages métalliques.

II.1. Energie libre de Gibbs (G)

L'énergie libre de Gibbs, ou l'enthalpie libre (G), est la fonction d'état liée à l'évolution du système. Elle est très souvent utilisée pour déterminer les conditions d'équilibre des réactions chimiques effectuées à pression constante.

Un système est en équilibre thermodynamique (ou thermodynamiquement stable) lorsque son énergie libre est faible ($G \ll$; c'est-à-dire $\Delta G < 0$); Au contraire, un système est thermodynamiquement instable lorsque son enthalpie libre est ($G \gg$; i.e : $\Delta G > 0$).

L'expression de l'enthalpie libre d'un système fermé, isotherme et isobare est associée à la loi du deuxième principe de la thermodynamique [63] :

$$G = H - TS \quad (14)$$

avec : H l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante ; S : l'entropie qui représente la mesure quantitative du désordre global du système.

La différentielle de la fonction de la Gibbs (ΔG) constitue le potentiel thermodynamique, qui peut être utilisé pour calculer le travail réversible maximal pouvant être effectué par un système thermodynamique à température et pression constantes.

L'enthalpie libre est donc une fonction d'importance capitale en toute science et/ou technologie des matériaux qui implique des changements de chaleur ou d'énergie par

changement de température ou de compositions chimiques. La plupart du temps, les systèmes sont étudiés à pression constante. Dans ce cas, la connaissance de G permet de déterminer l'évolution du système ainsi que les conditions d'équilibre [63,1].

Lors de la transformation liquide-verre, l'évolution du système peut être décrite par la différence de l'énergie de Gibbs entre le liquide surfondu et le cristal ΔG_{l-s} . Cette différence d'énergie régit la force motrice de cristallisation (en anglais : Crystallization Driving Force : CDF) [64].

Du point de vue thermodynamique, ΔG_{l-s} est un bon indicateur de GFA des alliages multi-composants, car la fréquence de nucléation et le taux de croissance dépendent de façon exponentielle de ΔG . Dans le cas des liquides mono-composants, la force motrice de la cristallisation est observée à partir de ($T_f = T_m$) et présente uniquement deux phases formées lors de refroidissement. Cette présentation peut être décrite précisément par la figure II.1-a.

Pour le cas des systèmes multi-composants (BMGs), la force motrice de cristallisation est présentée pour les différentes phases cristallines qui peuvent se former au cours du refroidissement. La figure II.1 présente la variation de la force motrice en fonction l'augmentation du sous refroidissement.

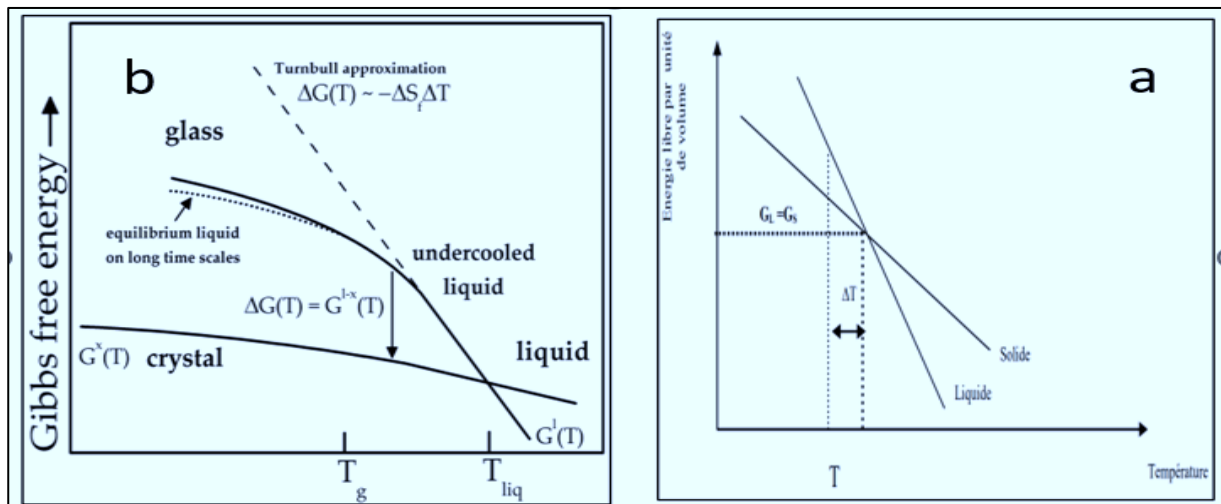


Figure II.1. Diagramme d'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour :

a) métal pur ; b) alliages multi-composants [27,65]

D'une manière plus simple, on peut affirmer que " moins de ΔG signifie moins de force motrice de cristallisation, donc plus le liquide surfondu sera stable et meilleur sera la GFA".

Donc l'estimation de ΔG est souvent d'une importance capitale pour l'analyse des phénomènes de nucléation et de croissance des cristaux.

Les dépendances de ΔG en fonction de la température dans la région du liquide surfondu peuvent être obtenues en connaissant expérimentalement les dépendances de la température des capacités thermiques (ΔC_p) des phases liquides et cristallines des alliages multi-composants. Dans ce cas, l'estimation de ΔG est donnée par la formule élémentaire du deuxième principe de la thermodynamique comme [65] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S ; \quad (15)$$

avec :

$$\Delta H = \Delta H_m - \int_T^{T_m} \Delta C_p^{l-s} dT \quad (16)$$

et :

$$\Delta S = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \Delta C_p^{l-s} \frac{dt}{T} \quad (17)$$

où : T_m est la température de fusion ; ΔH_m : l'enthalpie de fusion et ΔS_m : l'entropie de fusion . Ces trois paramètres sont liés par la relation :

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (18)$$

La substitution des équations (16)-(17) dans (15) l'expression de ΔG devient :

$$\Delta G = \Delta H_m \frac{(T_m - T)}{T_m} - \int_T^{T_m} \Delta C_p^{l-s} dT + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p^{l-s}}{T} dT \quad (19)$$

En l'absence de données expérimentales des capacités thermiques (ΔC_p), la dépendance de ΔG en température sera estimée par des approches théoriques. Cette estimation devra être effectuée dans un cadre logique et physiquement acceptable, c'est-à-dire obéir à des critères mathématiques incontournables : la corrélation statistique élevée avec les données adéquates !

II.1.1. Formules analytiques de l'énergie de Gibbs pour les alliages métalliques

Pour les alliages formant des verres métalliques, l'évolution de la chaleur thermique (ΔC_p) entre les phases liquides métastables et les phases solides cristallines diminue lorsque la température de refroidissement augmente.

Sur toute la plage de la température du liquide surfondu/sous-refroidi, la mesure expérimentale des données de capacité thermique (ΔC_p) est difficile en raison de la nature

métastable du liquide surfondu. Dans ce cas, la dépendance fonctionnelle de (ΔG) est estimée par des méthodes théorique [66].

Plusieurs formules de ΔG ont été proposées par les chercheurs sur la base des formules appropriées de (ΔC_p). Mathématiquement, l'équation de l'évolution de (ΔC_p) en fonction de la température dans la région du liquide surfondu peut être linéaire, hyperbolique ou intermédiaire entre linéaire et hyperbolique [67-73]. La figure. II.2 illustre les différents modèles de variation (ΔC_p) = f(T).

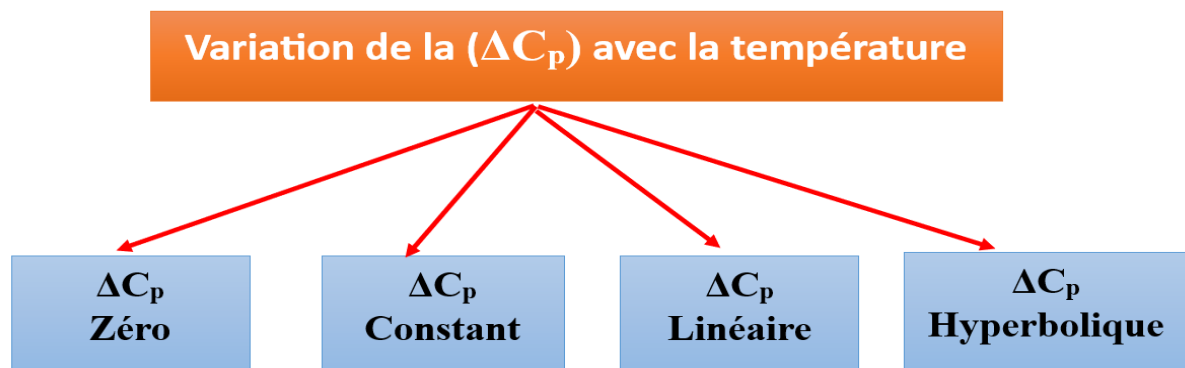


Figure II.2. Variations de (ΔC_p) en fonction de la température.

- Pour $\Delta C_p = 0$: l'équation (15) s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H_m \frac{(T_m - T)}{T_m} \quad (20)$$

- Pour une variation linéaire de ΔC_p avec la température ($\Delta C_p^{l-s} = AT+B$) ; les expressions suivantes ont été dérivées ;

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m T \Delta T}{T_m^2} \quad (21)$$

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{7T}{T_m + 6T} \right) \quad (22)$$

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{2T_m} \left[\frac{4T (T_m - T)^2 - T_\alpha (\Delta T)^2}{2T_m (T_m - T_\alpha)^2 (T_m + T)} \right] \quad (23)$$

où : A et B : constantes (A=0, dans le cas où les données de Cp ne sont pas disponibles à deux températures) , $\alpha = \ln \left(\frac{T_m}{T_0} \right)$, $T = T_0$: température de Kauzmann correspond à $\Delta S^{l-s} = 0$.

- **Pour $(\Delta C_p) = \text{Constante}$** , les expressions de ΔG suivantes ont été dérivées :

$$*) \Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{2T}{T_m + T} \right) \quad (24)$$

L'approximation employée par (Thompson et Spaepen) n'est valable que pour des systèmes avec une petite région sous-refroidie. Ceci limite son applicabilité et donne lieu à de grands écarts par rapport aux résultats expérimentaux pour les systèmes avec une grande région sous-refroidie. Par conséquent, pour tenir compte de la large région sous-refroidie des alliages à plusieurs composants, Lad et al [69] dérivent les deux équations suivantes :

$$**) \Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(1 - \frac{\Delta T}{2T} \right) \quad (25)$$

$$***) \Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \frac{4T^2}{(T + T_m)} \quad (26)$$

- **Pour une variation hyperbolique de (ΔC_p) avec la température de la forme $\Delta C_p^{l-s} = \frac{\Delta H_m}{T}$** , l'expression suivante a été dérivée par Ji et Pan [68] :

$$*) \Delta G = \frac{2\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{T}{T_m + T} - \frac{\Delta T^2 T_m}{3(T_m + T)^3} \right) \quad (27)$$

- **Pour une variation hyperbolique (ΔC_p) avec la température de la forme $\Delta C_p^{l-s} = \frac{\Delta C_p^m \Delta H_m}{T}$** , Dhurandhar et al [67], dérivent la formule suivante :

$$*) \Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} - \Delta C_p^m T_m \left[\ln \frac{T_m}{T} - \frac{\Delta T}{T_m} \right] \quad (28)$$

avec : ΔC_p^m : la variations des chaleurs spécifiques au point de fusion.

Le tableau II.1 ci-dessous résume par ordre chronologique les différentes expressions de calcul de (ΔG) appliquée aux verres métalliques.

Remarque II.1

A partir de 2008, toutes les expressions proposées pour évaluer (ΔG) appliquée pour les verres métalliques ne sont que des expressions similaires et ne présentent aucune innovation.

Tableau II.1 : Chronologie des principales expressions analytiques de (ΔG) .

Ordre	Expression	Auteur	Année	Réf
01	$\Delta G = \Delta H_m \frac{(T_m - T)}{T_m}$	Turnbull	1950	[70]
02	$\Delta G = \frac{\Delta H_m T \Delta T}{T_m^2}$	Hoffmann	1958	[73]
03	$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{7T}{T_m + 6T} \right)$	Singh et Holz	1983	[71]
04	$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{2T}{T_m + T} \right)$	Thomson et Spaepen	2001	[68]
05	$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(1 - \frac{\Delta T}{2T} \right)$	Lad – 1	2002	[69]
06	$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{2T_m} \left[\frac{4T (T_m - T)^2 - T_\alpha (\Delta T)^2}{2T_m (T_m - T_\alpha)^2 (T_m + T)} \right]$	<i>Mondal et al</i>	2003	[72]
07	$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \frac{4T^2}{(T + T_m)}$	Lad – 2	2004	[69]
08	$\Delta G = \frac{2\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{T}{T_m + T} - \frac{\Delta T^2 T_m}{3(T_m + T)^3} \right)$	Ji & Pan	2007	[68]
09	$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} - \Delta C_p^m T_m \left[\ln \frac{T_m}{T} - \frac{\Delta T}{T_m} \right]$	Dhurandhar et al	2008	[67]

II.1.2. Critère de la force motrice de cristallisation (Crystallization Driving Force : CDF)

II. 1.2.1. Méthode de calcul

Le critère de la force motrice a été utilisé avec succès pour expliquer la dépendance ‘‘GFA de la composition chimique’’ dans plusieurs alliages vitrifiant. A des températures fixes, la CDF des phases cristallines dans des états liquides surfondus peut être calculée à l'aide des paramètres thermodynamiques critiques évalués par la méthode CalPhaD, développée par Kaufman et Bernstein en 1970 [60].

Dans l'approche CalPhaD, les expressions requises de l'énergie de Gibbs des différentes phases individuelles sont déterminées en ajustant les paramètres dans un modèle thermodynamique à l'aide d'informations expérimentales sur les propriétés thermodynamiques

et les équilibres de phase. Ensuite, l'équilibre de phase est calculé en fonction du critère d'énergie minimale de Gibbs [60,61].

II. 1.2.2. Exemples d'applications

○ L'alliage Cu-Zr-Ti

En 2004, Kim et al., ont utilisé l'approche CalPhaD pour chercher les minima des forces motrices de cristallisation des phases individuelles de la composition de l'alliages ternaire Cu-Zr-Ti. La composition $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$ est choisie comme composition représentative pour prédire la GFA. Les forces motrices associées aux différentes phases cristallines individuelles ont été calculées en fonction de la teneur en titane (T_i), et ce sur une large plage de température allant (600–800 °C). Cette gamme de températures correspond à l'état de liquide surfondu pour les alliages considérés. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure II.3 [44,74].

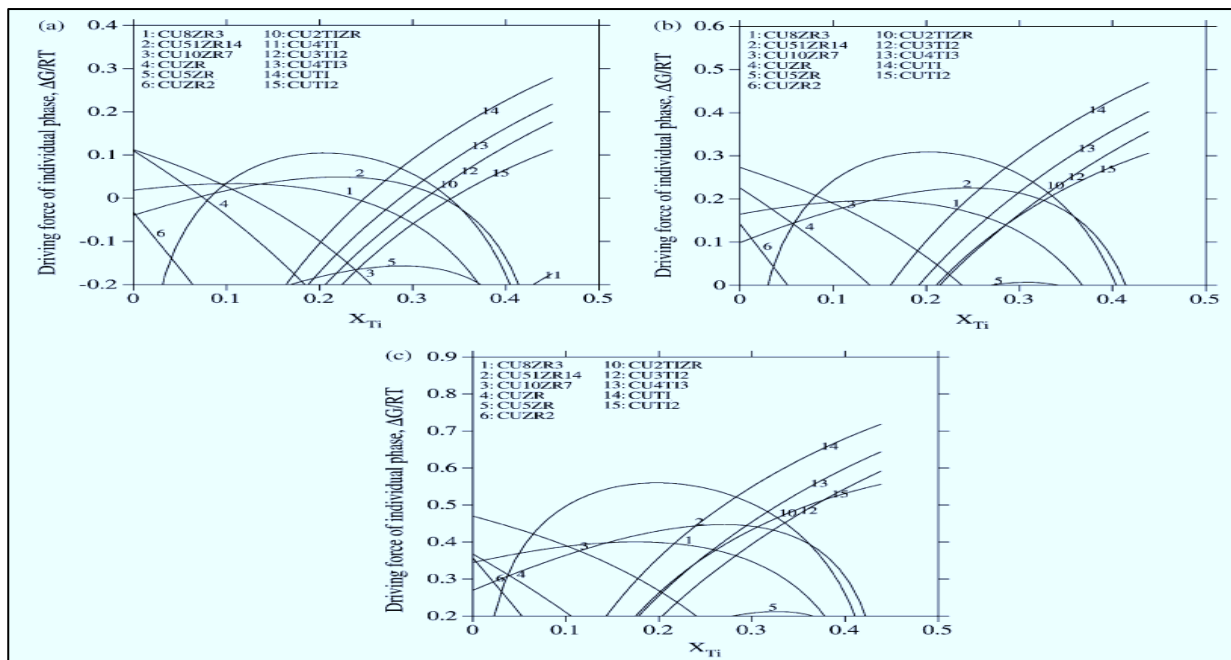


Figure II. 3. Forces motrices des phases cristallines pour les alliages $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$ calculées, en fonction de la teneur en Ti à (a) 1073 K, (b) 973 K et (c) 873 K [44,74].

D'après la figure ci-dessus, la variation de la composition $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$ (variation de la teneur de T_i) montre un minimum local ($\text{CDF} = \text{DG}/\text{R.T} = 0$) porté sur l'axe des abscisses.

Les points minimums locaux montrent les forces motrices CDF des phases cristallines. Ils sont obtenus ; l'un dans la région riche en Zr et l'autre dans la région riche en T_i . Ils correspondent aux compositions les plus vitrifiables avec une GFA élevée par rapport aux autres régions.

À titre d'exemple, sur la figure II.3-a, la phase Cu_5Zr présente deux points minimaux locaux correspondants à une valeur de la force motrice de cristallisation négative (-0,2) et des teneurs en Ti ($x = 0,18$ et $0,36$).

A la température $T = 973\text{K}$ (Figure. II.3-b), la phase binaire Cu_5Zr de l'alliage $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$ présente une force motrice nulle pour des teneurs en Ti ($x = 0,28$ et $0,34$).

Pour une température $T = 873\text{K}$ (Figure. II.3-c) la même phase Cu_5Zr présente une valeur minimale de la force motrice de cristallisation correspond à une valeur positive (0,2) et des teneurs en Ti ($x = 0,28$ et $0,36$) [44-74].

○ **L'alliage Mg-Cu-Y**

Pour l'alliage Mg-Cu-Y, la composition $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Y}_x$ a été sélectionné comme composition représentative pour prédire les compositions ayant une GFA supérieure. Les forces motrices des phases cristallines individuelles ont été calculées en fonction de leur teneur en élément Y dans une plage de température de 473 à 673 K. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure.II.4.

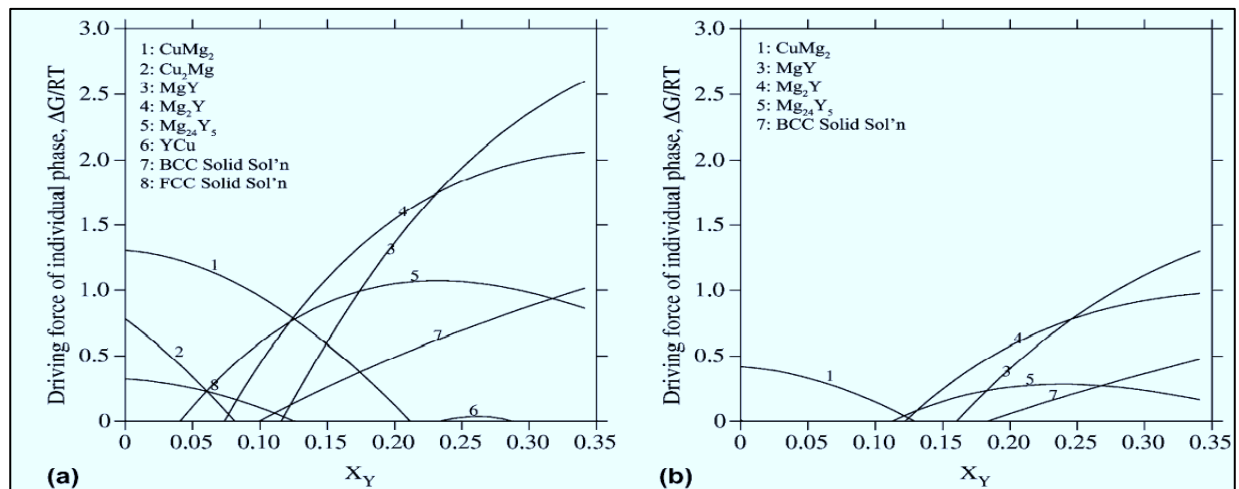


Figure II.4. Forces motrices des phases cristallines pour les alliages $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Y}_x$ calculées, en fonction de la teneur en Y à (a) 473 K et (b) 673 K.

La Figure II.4 indique que, le long de la ligne de composition $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Y}_x$, les forces motrices des phases cristallines montrent un minimum local ($\text{CDF} = 0$) à la composition d'environ 12,5 % ($x = 0,125$). L'alliage au point $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Y}_{12,5}$ présente une GFA élevé et une composition très proche de la composition obtenue expérimentalement par A. Inoue ($\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$).

○ L'alliage Al-Ce-Ni

Le système ternaire Al-Ce-Ni a été évalué par la méthode CalPhaD. Les compositions Al-Ce₁₀-Ni, Al-Ce-Ni₁₀ et Al-Ce₆-Ni ont été sélectionnées comme des compositions représentatives pour prédire les régions de formation de verre. Afin de connaître l'effet de l'ajout de Ni et de Ce sur la GFA des alliages à base de Al, les forces motrices de cristallisation ont été calculées en fonction de la variation des teneurs de Ni et Ce à une température fixe T = 800 K. Les résultats de ces calculs sont illustrés sur la figure II.5.

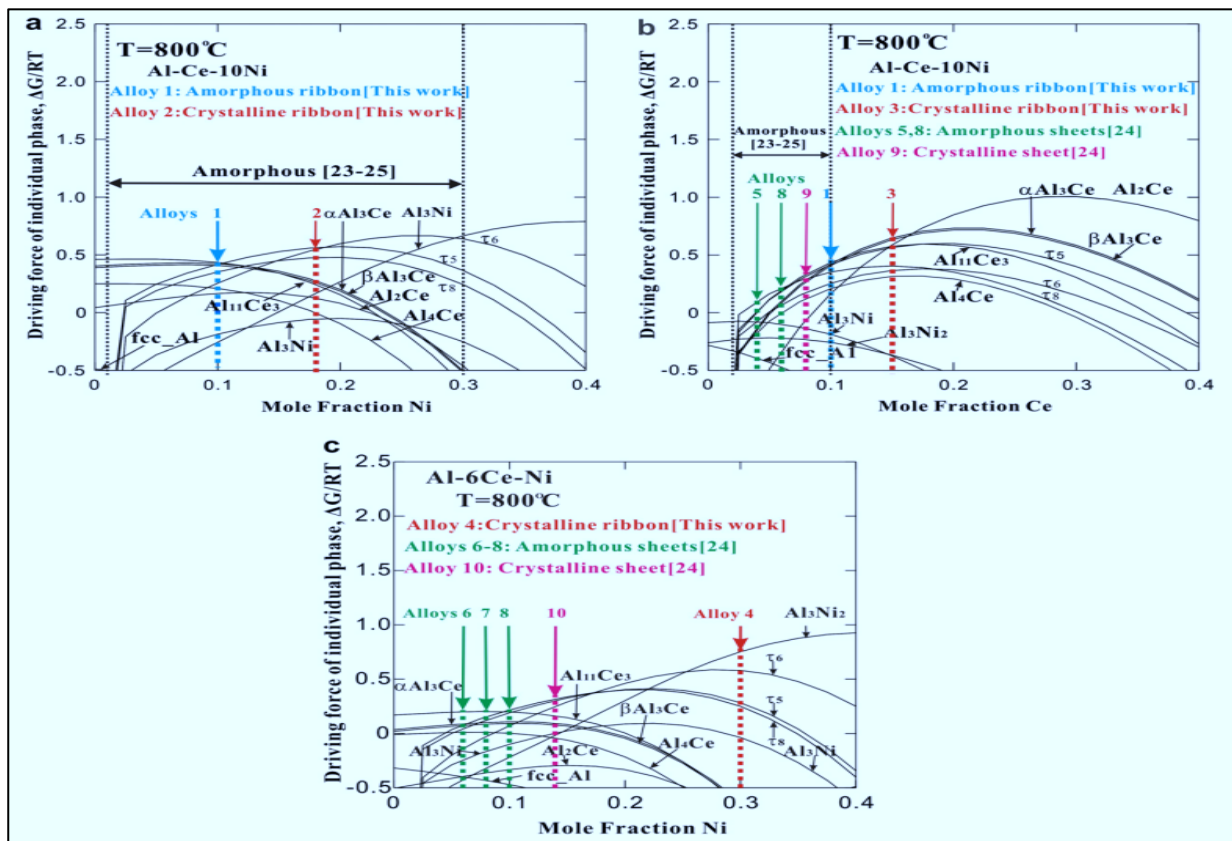


Figure II.5. Forces motrices des phases cristallines pour l'alliage Al-Ce-Ni calculées, en fonction de la teneur en Ni est Ce à température fixe T = 800 K [74]

Les tracés des différentes courbes nous montrent que les forces motrices de cristallisation les plus faibles de l'alliage Al-Ce₁₀-Ni, indiquant une GFA élevée, sont situées dans la région de 1 à 30% en teneur de Ni. En revanche, la figure II.5-b montre que les forces motrices de cristallisation les plus importantes de l'alliage Al-Ce-Ni₁₀, qui indiquant une faible GFA, sont observées dans la zone allant de 2 à 10% en teneur de Ce [44].

○ L'alliage Ca-Mg-Zn

Une analyse thermodynamique de la force motrice de cristallisation du liquide sous-refroidi a été menée pour expliquer la dépendance compositionnelle de la GFA de l'alliage Ca-Mg-Zn.

Les forces motrices de cristallisation de trois compositions représentatives : $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_x\text{Zn}_{55-x}$, $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_x\text{Zn}_{60-x}$ et $\text{Ca}_{100-x}\text{Mg}_x\text{Zn}_{20}$, ont été calculées à l'aide de la base de données CalPhaD. Les calculs ont été exécutés pour une température $T= 390 \text{ K}$ (une valeur proche de la T_g moyenne) en fonction de la variation de la teneur de Mg le long de la ligne de composition ($x = 0 - 40\%$). Certains de ces calculs sont représentés sur la figure II.6.

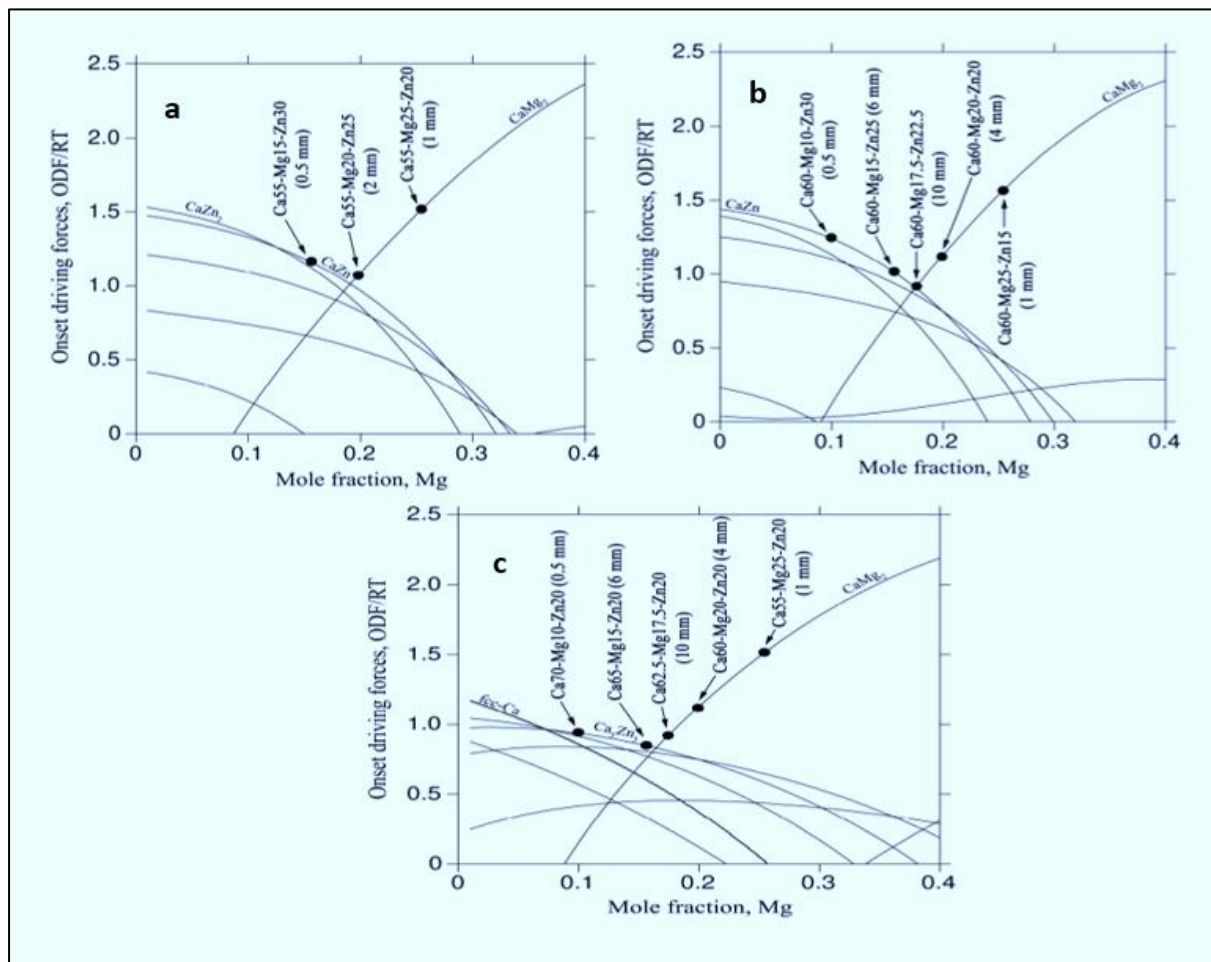


Figure II.6. Forces motrices de cristallisations de diverses phases à 390 K pour les alliages :
 a) $\text{Ca}_{55}\text{Zn}_{55-x}\text{Mg}_x$, b) $\text{Ca}_{60}\text{Zn}_{60-x}\text{Mg}_x$ et c) $\text{Ca}_{63,5}\text{Mg}_{63,5-x}\text{Zn}_{20}$ [75]

La figure II.6-a montre que les forces motrices des phases cristallines montrent un minimum CDF local à $X \approx 19 \%$ Mg. Cette composition correspond à $(\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{19}\text{Zn}_{26})$, qui présente la GFA la plus élevée parmi la série de l'alliage $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_x\text{Zn}_{100-x}$. Ces résultats sont cohérents avec les résultats expérimentaux. En outre, les trois phases, CaZn_2 , CaZn et CaMg_2 ,

présentent la force motrice la plus élevée pour la cristallisation et correspondent à des GFA plus faibles [75].

Pour le système $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_x\text{Zn}_{100-x}$ (Figure II.6-b), le minimum local des forces motrices de cristallisation se situe à $X \approx 17,5\%$ Mg, ce qui prédit le meilleur GFA que l'alliage $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{17.5}\text{Zn}_{22.5}$ a le meilleur GFA dans cette série d'alliages, ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux.

Pour la série du système $\text{Ca}_{100-x}\text{Mg}_x\text{Zn}_{20}$ (Figure II.6-c), le minimum local des forces motrices de cristallisation se situe à $X \approx 16,5\%$ Mg, ce qui prédit que l'alliage $\text{Ca}_{63.5}\text{Mg}_{16.5}\text{Zn}_{20}$ sera le meilleur formateur de verre de cette série d'alliages. Les résultats expérimentaux étayent cette prédiction en montrant que l'alliage $\text{Ca}_{62.5}\text{Mg}_{17.5}\text{Zn}_{20}$ le meilleur GFA [75].

II.2. Outils de l'analyse mathématique

Les physiciens utilisent souvent des équations mathématiques pour analyser et décrire les phénomènes physiques. Cependant, lorsque les phénomènes sont complexes (c'est-à-dire qu'ils contiennent un grand nombre de variables), il peut être difficile de les décrire avec des équations résolubles. Dans ce cas, l'analyse dimensionnelle peut être utilisée pour regrouper les différents paramètres en nombres adimensionnels. Ces nombres permettent de comparer l'impact des paramètres sur le phénomène et de simplifier le problème [76].

II.2.1. Analyse dimensionnelle

L'analyse dimensionnelle est l'étude d'un phénomène physique à travers les dimensions des variables qui l'influencent. Cela permet de simplifier le problème en regroupant les variables en groupes sans dimension physiquement significatifs (dimensionnelles vers adimensionnelles). Cela permet de réduire le coût des expériences expérimentales et des calculs numériques.

L'analyse dimensionnelle est utilisée notamment en physique, en chimie et en ingénierie. Elle permet de vérifier la validité d'une équation ou d'un calcul, et de formuler des hypothèses sur les relations entre les grandeurs qui gouvernent un système. Physique. Plusieurs méthodes ont été développées pour obtenir des relations physiques sans dimension. Parmi elles, la méthode basée sur le théorème de Buckingham (théorème de π) qui a permis des avancées en sciences et technologies. [76].

Le principe général de cette méthode est de trouver une équation unique qui relie toutes les variables étudiées d'un phénomène physique ou chimique. Cette expression mathématique

doit être sans unité de mesure, car elle représente un modèle empirique et relatif. Le produit arithmétique de toutes les unités de mesure de toutes les variables considérées est l'unité adimensionnelle égale à 1[77].

II.2.1.1. Théorème de Vaschy-Buckingham (Théorème de π)

L'analyse dimensionnelle est une méthode mathématique qui permet d'étudier les relations entre des grandeurs physiques. Elle repose sur le principe que seules des grandeurs de même dimension peuvent être comparées. Par exemple, on peut comparer deux longueurs entre elles, mais pas une longueur et une masse. Mathématiquement cette déclaration est fondée sur le théorème de Vaschy-Buckingham [76,77,78].

○ **Énoncé du théorème**

“Soit un problème physique comportant N grandeurs différentes (variables) $(A_1, A_2, A_3, \dots, A_N)$, comme la vitesse, la pression, la viscosité, etc. dont les dimensions fondamentales desquelles interviennent sont J : Il existe une relation qui relie toutes ces quantités entre elles, cette relation s'écrit :

$$f(A_1, A_2, A_3, \dots, A_N) = 0 \quad (29)$$

Si $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots$, représentent les nombres adimensionnels parmi les quantités physiques $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$, on peut alors exprimer la relation précédente sous la forme :

$$\emptyset(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots, \pi_k) = 0, \quad K < N \quad (30)$$

où : $\pi_1 = \emptyset(\pi_2, \pi_3, \pi_4, \dots, \pi_k) = 0, \quad K = N - J \quad (31)$

Autrement dit, le nombre de π variables adimensionnelle (noté par K) est égal au nombre de variables physiques de départ (noté par N) moins le nombre de dimensions fondamentales (noté par J).

○ **Application**

Pour effectuer une analyse dimensionnelle, on doit considérer les neuf étapes suivantes [76] :

a) Lister toutes les grandeurs physiques impliquées (AI) et leur dimension correspondante, sans omettre toute grandeur physique dépendantes d'une ou d'autres grandeurs.

b) Écrire la fonction :

$$f(A_1, A_2, A_3, \dots, A_N) = 0$$

c) Choisir les variables répétitives, qui doivent avoir toutes les J dimensions du problème. Souvent, on retient une variable parce qu'elle détermine l'échelle, une autre, parce qu'elle détermine les conditions cinématiques ; il faut une variable liée avec la masse ou les forces du système.

d) Écrire les paramètres π en fonction des exposants inconnus :

$$\pi_1 = V^{x_1} \cdot d^{y_1} \cdot \rho^{z_1} \cdot \mu = \left(\frac{L}{T}\right)^{x_1} \cdot L^{y_1} \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^{z_1} \cdot \left(\frac{M}{LT}\right) = M^0 \cdot L^0 \cdot T^0 \quad (32)$$

S'assurer que toutes les quantités A_i sont incluses dans les groupes π .

e) Écrire les équations des paramètres a pour les exposants ; on doit obtenir une somme algébrique nulle pour chaque dimension (homogénéité).

f) Résoudre les équations simultanément.

g) Remplacer les exposants trouvés ($x_1, y_1, z_1 \dots$) dans les expressions de a (formulées en étape (d)) pour obtenir les grandeurs a sans dimension.

h) Déterminer la fonction :

$$\emptyset (\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots, \pi_k) = 0$$

S'assurer que tous les paramètres π_i sont indépendants les uns des autres.

i) Mettre les résultats sous la forme d'une seule équation sans dimension connus (sans unité de mesure),

o Exemples

L'analyse dimensionnelle est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la physique, la chimie, la mécanique, l'ingénierie, etc. Comme : l'électronégativité des éléments chimiques [79], la nature du régime d'écoulement par l'intermédiaire du nombre de Reynolds (Re) [80] et l'intensité des tremblements de terre [81], etc.

o Résumé

Le théorème π -BUCKINGHAM énoncé comme suit est la synthèse des étapes mentionnées ci-dessus : "le nombre de groupements sans dimensions caractéristiques du processus K est égal au nombre de grandeurs physiques qui importent pour le processus N, moins le nombre de dimensions principales J. En d'autres termes, $K = N - J$ ".

De façon un peu plus détaillée, il est possible de définir les éléments d'analyse suivants : grandeurs, dimensions.

II.2.1.2. Notions de grandeurs physiques, dimension, systèmes unités [80]

o Grandeurs physiques

On appelle grandeur physique toute propriété physique mesurable. Les grandeurs dont la valeur numérique dépend du système d'unités de mesure sont dites à dimensions. Elles sont dites sans dimensions si leur valeur numérique ne dépend pas du système d'unités de mesure.

La relation entre l'unité de mesure d'une grandeur dérivée et les unités de mesure des grandeurs principales peut être exprimée par une formule de dimension.

○ **Dimensions**

La dimension d'une grandeur est une caractéristique physique. C'est une caractéristique beaucoup plus générale que son unité. Pour une grandeur G on a : - La dimension de la grandeur G se note [G]. - La relation « $[G] = M$ » est appelée équation aux dimensions de la grandeur G.

Pour écrire l'équation aux dimensions de la grandeur G, aucun choix de système d'unités n'est imposé. - Si $[G] = 1$, la grandeur est dite sans dimension ou de dimension 1. - Une équation est dite homogène si ses deux membres ont la même dimension.

Cette propriété permet d'établir que, si une quelconque grandeur physique G est fonction d'autres grandeurs A, B, C..., alors la relation G, A, B, C..., peut être mise sous la forme d'un produit de dimensions portées à certaines puissances a, b, c, ; Donc :

$$G = f(A, B, C, D \dots) = A^a \cdot B^b \cdot C^c \cdot D^d \quad (33)$$

En écrivant chacune des dimensions (A, B, C, D,...) à l'aide des dimensions des grandeurs principales, on peut établir les valeurs correspondantes des coefficients a, b, c, d,... et assurer l'identité des dimensions des deux membres de l'équation. L'opération qui consiste à déterminer ces coefficients s'appelle **l'analyse dimensionnelle** de la grandeur G [76-78].

○ **Système d'unités**

Les unités sont nécessaires à la quantification de toute grandeur physique. Un système d'unités est un ensemble d'unités cohérentes entre elles permettant de définir l'ensemble des grandeurs observées. Pour créer un système d'unités, il faut définir les unités de base et les unités dérivées.

Le système international (SI) est fondé sur un choix de **sept unités de base** bien définies, considérées comme indépendantes du point de vue dimensionnel : le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin, la mole et la candela. Les **unités dérivées** sont celles qui peuvent

être dérivées des unités de base pour exprimer d'autres grandeurs : le mètre carré, le mètre cube, le kilogramme par mètre cube, le Pascal, le Neuton, le Hertz, etc [76-78].

II.2.1.3. Exemple d'application

Le concept de "Capacité Relative Globale de Formation de Verre" (GRGFA), proposé par A. Roula et N. Boubata, est un modèle sans dimension visant à évaluer l'Aptitude à la Vitrification (GFA) des verres d'oxydes. Ce modèle permet de calculer la capacité relative globale de formation de verre pour n'importe quel oxyde simple.

Le modèle prend en compte, dans son expression thermodynamique, la capacité thermique isobare (C_p) et, dans son expression structurale le rapport du volume de la cellule (V) sur la distance inter-ionique (dE_xO_y); qui étaient tous deux omis dans tous les modèles GFA antérieurs. La relation mathématique du modèle est donnée par :

$$GRGFA_{ox} = \left[\left(\frac{E_d}{I.T_m} \right) \times \left(\frac{1}{C_p} \right) \right] \times \left[\left(\frac{V}{(r_c+1,26)^2} \right) \times \left[\frac{V}{(r_c+1,26)} \right] \right] \quad (34)$$

Ce modèle, élaboré selon les principes de l'analyse adimensionnelle, confirme la classification antérieure des oxydes et permet de séparer définitivement et sans équivoque les oxydes vitrificateurs des oxydes intermédiaires et modificateurs [82].

II.2.2. Analyses statistiques

Les statistiques sont une science qui utilise des méthodes scientifiques pour collecter, organiser, synthétiser, présenter et analyser les données de tel ou tel phénomène (ensembles d'observations). Elles permettent également de tirer des conclusions valables et de prendre des décisions raisonnables sur la base de ces analyses [83]

Les méthodes en question relèvent essentiellement des mathématiques et font largement appel à l'outil informatique pour leur mise en œuvre, en exploitant la force de calcul des ordinateurs, la fiabilité et la précision des différents logiciels consacrés.

De nombreux logiciels ou outils informatiques ont été élaborés au cours des dernières décennies ayant pour but de développer les études statistiques et les traitements des données mathématiques.

Le logiciel **STATISTICA** (arrivé à la version 12.1) édité par la maison **STATSOFT** est l'un de ces logiciels.

Ce logiciel permet de réaliser l'analyse élémentaire descriptive des données, la gestion de ces données, la création de représentation graphique ainsi que le contrôle de qualité [83].

Afin de pouvoir réaliser une analyse statistique complète, **STATISTICA** dispose d'un grand nombre de fonctions. Ces fonctions, se divisent en deux catégories : les fonctions analytiques et les fonctions exclusives.

- **Les fonctions analytiques** : permettent à l'utilisateur de générer automatiquement des graphiques de son analyse statistique. Ces graphiques peuvent prendre la forme d'histogrammes, de tracés matriciels, de graphiques 2D ou encore de séquences 3D.
- **Les fonctions exclusives** : offrent un grand nombre de choix disponibles pour les procédures analytiques. Cette richesse permet à l'utilisateur d'obtenir une analyse précise et pratique dans son ensemble. Il est également possible de personnaliser les graphiques [83,84].

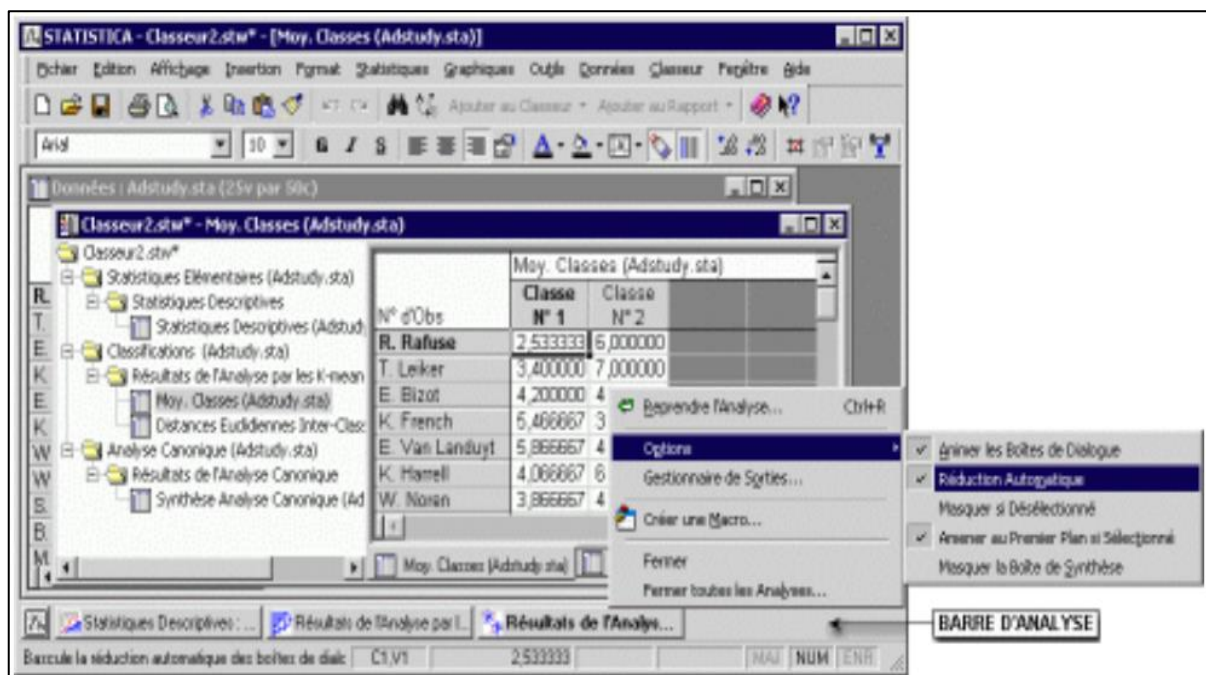


Figure II.7. Interface de l'outil de traitement statistique "STATISTICA version : 10.0.1011.7"[84].

II.2.2.1. Statistiques descriptives

Il s'agit de la première ligne d'analyse des données. Elle consiste en la génération d'une série de paramètres (de position, de dispersion, ...) permettant d'avoir une idée générale et plus lisible des valeurs observées.

L'analyse descriptive vise à synthétiser la masse d'informations chiffrées accumulées dans le jeu de données en un ensemble synthétique d'indicateurs descriptifs. Elle fournit également

une représentation graphique des résultats permettant de visualiser rapidement leurs principales caractéristiques.

Les indicateurs descriptifs peuvent être classés en trois types :

- **Indicateurs de position** : ils permettent de décrire la position des valeurs d'une distribution. Ils sont représentés par : le mode, médiane et la moyenne.
- **Indicateurs de dispersion** : ils permettent de décrire la variation des valeurs d'une distribution. Ils sont représentés par : l'étendue, l'intervalle interquartiles, l'écart à la moyenne, la variance et l'écart-type, la variance corrigée, l'écart-type corrigé, et le coefficient de variation.
- **Indicateurs de la forme de distribution** : ils permettent de décrire la forme de la distribution des valeurs. Ils sont représentés par le coefficient d'asymétrie et le coefficient d'aplatissement.

En général, l'objectif de l'analyse descriptive est d'analyser et de synthétiser des ensembles de données, à la fois **numériquement** et **graphiquement**. Les résultats de la description graphique se présentent sous forme d'histogrammes, de tableaux, de diagrammes en tiges et en feuilles, de diagrammes à points, de nuages de points, de diagrammes chronologiques, etc. Les résultats de la description numérique se présentent sous forme d'indicateurs [83-85]. La figure II.8 montre l'analyse de quelques indicateurs descriptifs.

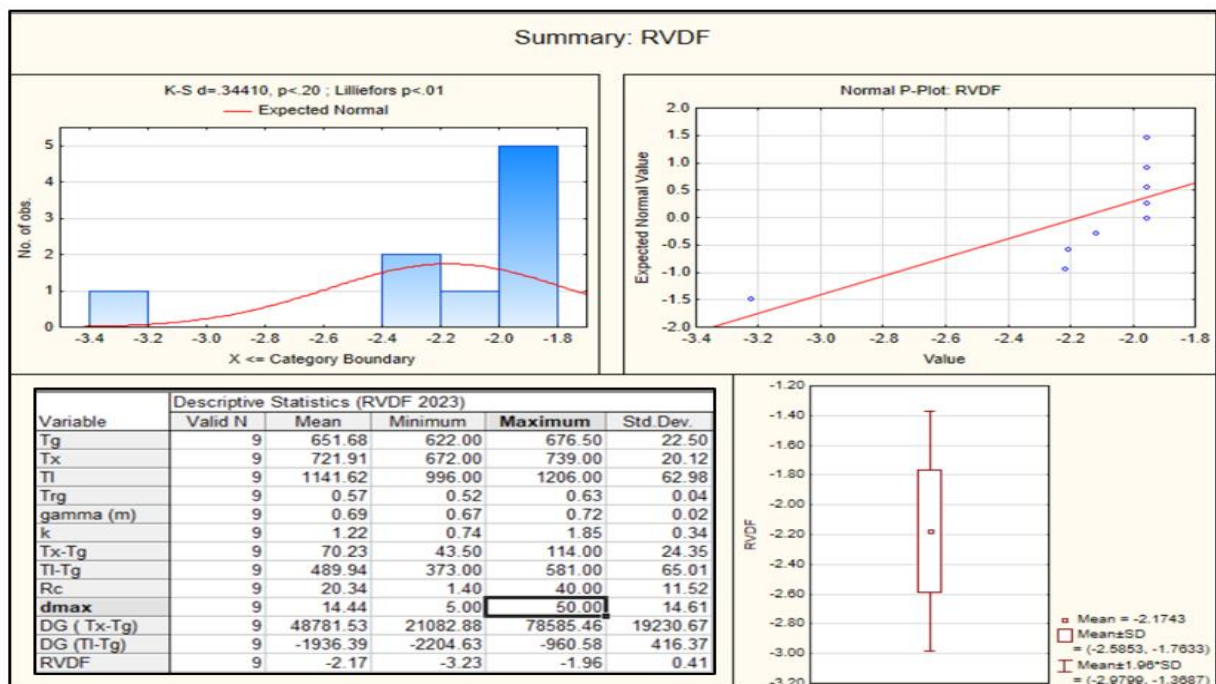


Figure II.8. Exemple d'une analyse statistique descriptive.

II.2.2.2. Analyse de corrélations

L'analyse de corrélation est une méthode de la statistique qui permet de caractériser l'existence ou l'absence d'une relation entre deux ou plusieurs variables/ échantillons, prises sur un même groupe de sujets. Elle permet donc de déterminer le degré de corrélation entre ces variables [83].

Dans une analyse de corrélation simple et linéaire, la relation entre la variable dépendante Y et variables indépendantes X_1, X_2, \dots, X_j , s'écrit sous la forme suivante : $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_j)$ et le modèle mathématique peut se présenter sous la forme :

$$Y_i = a + bX_i + e_i \quad (35)$$

avec : $i = 1, 2, 3, \dots, n$ (x_i, y_i) sont n observations des variables Y et X, a un coefficient appelée **l'ordonnée à l'origine** (*intercept* ou *constante*), b est le coefficient de la **pen**te et e_i est l'erreur aléatoire du modèle

La nature (positive ou négative) et l'intensité de la relation d'une corrélation linéaire simple sont quantifiées par la valeur du coefficient de corrélation " r " et par le coefficient de détermination " R² ". Ces valeurs apparaissent sur la matrice de corrélation [83,85].

II.2.2.2.1. Matrice de corrélations

La matrice de corrélation ou la matrice de variances -covariances est un tableau à double entrée, qui affiche dans toutes ses cellules les valeurs des coefficients de corrélation pour différentes variables. La matrice est évidemment symétrique et les éléments sur sa diagonale valent toujours « 1 », car la corrélation d'une variable avec elle-même est parfaite [83].

Dans une matrice de corrélation, les valeurs au-dessus et au-dessous de la diagonale sont donc identiques, car la corrélation entre un test A et B est évidemment la même que celle observée entre B et A. De plus, la matrice décrit la corrélation entre toutes les paires de valeurs possibles dans un tableau.

La formule de calcul d'une matrice de corrélation de X variables aléatoires, qui contient un nombre de p lignes et Q colonnes $X = \begin{pmatrix} X_{11} & \dots & X_{1Q} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{p1} & \dots & X_{pQ} \end{pmatrix}$, est définie par la relation suivante :

$$\Sigma_{\text{corr}}(X_i, X_p) = \frac{1}{n} X^t \quad (36)$$

où : $cov(X)$, X^t sont la corrélation et le transposé de la matrice X respectivement [86].

En résumé, la matrice de corrélation est un outil puissant pour résumer un grand ensemble de données, identifier et visualiser des modèles dans les données fournies : un exemple est donné ci-dessous sur le Tableau II.2 :

Tableau II.2 : Exemple d'une matrice de corrélation linéaire a plusieurs variables.

Correlations (Spreadsheet1 CorpV=fRCKmax) Marked correlations are significant at p < ,05000 N=9 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Trg	gamma (m)	k	Rc (K/s)	Zmax(mm)
Trg	1,000000	0,195424	0,357943	-0,473753	0,34800
gamma (m)	0,195424	1,000000	0,980856	-0,758354	0,66080
k	0,357943	0,980856	1,000000	-0,771450	0,72070
Rc (K/s)	-0,473753	-0,758354	-0,771450	1,000000	-0,58159
Zmax(mm)	0,348000	0,660800	0,720701	-0,581599	1,00000
VDF	-0,487589	-0,749020	-0,825822	0,726384	-0,92973
pV	0,466867	0,780204	0,848252	-0,742694	0,92480
TI-Tg	-0,984975	-0,307051	-0,469887	0,529642	-0,49510

II.2.2.2.2. Coefficient de corrélation (r)

Le coefficient de corrélation est l'unité de mesure utilisée pour calculer l'intensité (la force) et le sens de la relation linéaire (positif ou négatif) qui existe entre les variables impliquées dans une analyse de corrélation.

En d'autres termes, le coefficient de corrélation révèle deux choses principales :

*) quelle est la force de la relation entre deux variables,

**) si elles sont statistiquement liées, évoluent-elles dans la même direction ou dans des directions opposées ?

Pour le cas de deux variables numériques ou aléatoires X et Y, la corrélation est de type linéaire (corrélation de Pearson). La force et la direction de la relation est exprimé par le symbole « r ». C'est généralement une valeur sans unité qui se situe entre -1 et 1[83-89].

Plus la valeur de r est proche de -1 ou +1, plus la relation est forte entre les deux variables.

Plus la valeur de r est proche de 0, plus la relation est faible entre les deux variables.

Une valeur de 0 signifie l'absence de relation entre les deux variables.

Selon les valeurs de « r » on peut distinguer plusieurs formes de corrélations (Tableau II. 3).

Tableau II.3 : Signification de la valeur du coefficient de corrélation de Pearson (r) [87].

Coefficient de corrélation « r »		Signification
< 0	> 0	
= 0	= 0	Corrélation linéaire nulle entre les deux variables
Près de 0	Près de 0	Corrélation linéaire très faible entre les deux variables
Près de - 0,5	Près de 0,5	Corrélation linéaire faible entre les deux variables
Près de - 0,8	Près de 0,8	Corrélation linéaire forte entre les deux variables
Près de - 1	Près de 1	Corrélation linéaire très forte entre les deux variables
• 1	+ 1	Corrélation linéaire parfaite entre les deux variables

Nous pouvons comparer le coefficient de corrélation avec les nuages de points des ensembles de données pour nous aider à visualiser les différentes corrélations, détecter les exceptions et les relations non linéaires. La figure II.9 illustre ce point.

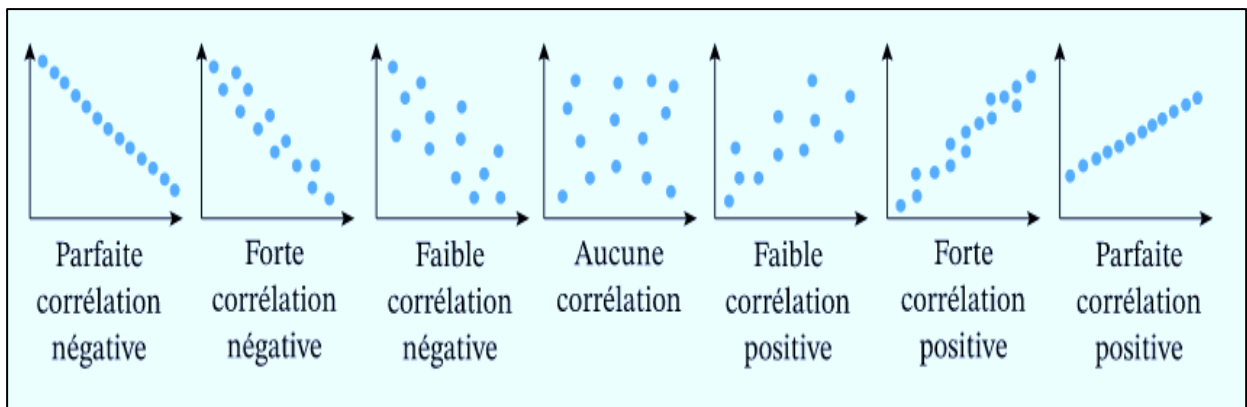


Figure II.9. Quelques formes de corrélations [88].

○ **Méthodes de détermination du coefficient de corrélation**

Il existe plusieurs méthodes d'estimation du coefficient de corrélation linéaire d'une distribution à deux variables [85-92].

- **Méthode arithmétique :** Le coefficient de corrélation « r » entre deux variables aléatoires réelles X et Y s'obtient en divisant la covariance des variables par le produit de leurs écarts types.

$$r(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (37)$$

où : \bar{X} , \bar{Y} est la moyenne de X et Y respectivement et n est le nombre des observations.

- **Méthode d'estimation graphique** : Fondamentalement basée sur la formation d'un rectangle dans un nuage de points, cette méthode consiste à :
 - Représenter la distribution à deux variables par un nuage de points ;
 - Construire le rectangle de plus petites dimensions qui englobe tous les points significatifs dans le nuage de points ;
 - Approximer le coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables à l'aide de la formule suivante :

$$r \approx \mp \left(1 - \frac{\text{largeur}}{\text{longueur}} \right) \quad (38)$$

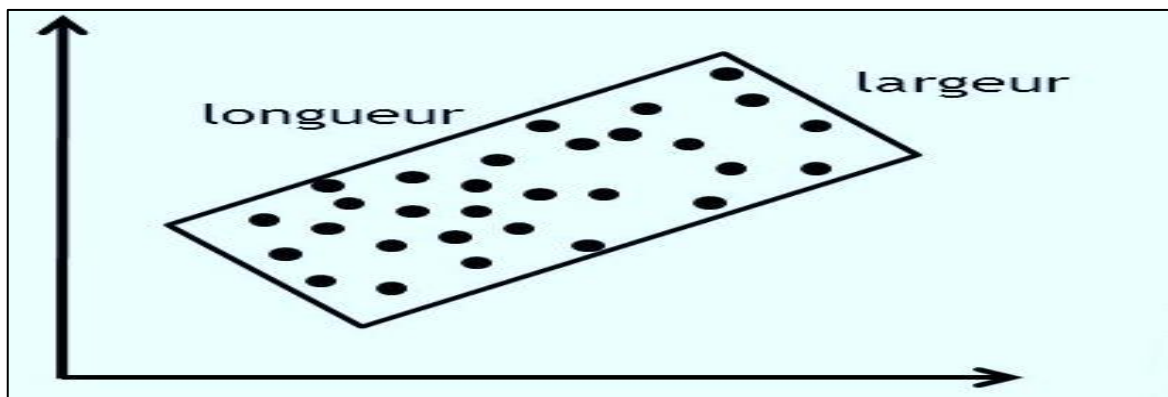


Figure II.10 : Distribution à deux variables [89].

II.2.2.2.3. Coefficient de détermination (R^2)

La force d'adéquation entre le modèle de régression linéaire et les données collectées est mesurée par le coefficient de détermination. Cette mesure, également appelée "**qualité d'ajustement**", est représentée par une valeur comprise entre 0 et 1. Plus il est proche de 1, plus le modèle de régression linéaire est en adéquation avec les données collectées. 1 est égal à 100%, ce qui signifie que la corrélation entre les variables est totale. À l'inverse, si l'indice est proche de zéro, il signale qu'il n'y a que très peu de corrélation entre les variables [83].

En statistique, le coefficient de détermination, également appelé R^2 , est un outil qui détermine et évalue la capacité d'un modèle statistique à expliquer et à prédire les résultats futurs.

Mathématiquement, il s'agit de la proportion de la variation de la variable dépendante qui est expliquée par une ou plusieurs variables indépendantes dans le modèle de régression. On l'exprime soit sous la forme d'une valeur comprise entre 0 et 1, soit en pourcentage.

Le coefficient de détermination, exprimé en pourcentage, donne une indication de la proportion de points de données qui se situent sur la ligne de régression.

Plus le coefficient est élevé, plus la ligne de régression est proche des points de données. Un coefficient de 0,80 signifie que 80 % des points de données se situent sur la ligne de régression. Un coefficient de 1 ou 0 indique que tous les points de données ou aucun des points de données se situent sur la ligne de régression, respectivement. Un coefficient plus élevé indique une meilleure qualité d'ajustement de la ligne de régression aux données.

Dans le cas de la régression linéaire simple, le R^2 est égal au coefficient de corrélation de Pearson au carré « r^2 ». Il est une mesure de la qualité de prédiction d'une régression linéaire entre la variable réponse (Y), et la variable prédictive (X).

La formule de calcul du coefficient de détermination est obtenue en divisant la variance expliqués par la régression ou le modèle sur la variance des Y :

$$R^2(X, Y) ; r^2 (X_i, Y_i) = \frac{\sum_i (Y_i - \bar{Y}_i)^2 - \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_i (\hat{Y}_i - \bar{Y}_i)^2} = R^2 \quad (39)$$

où \hat{Y}_i est la valeur prédit ou estimé de i .

D'une manière générale, le coefficient de détermination constitue un bon outil pour estimer le lien entre la régression linéaire et les variables. Cependant, il est important de noter qu'il ne mesure que partiellement l'utilité d'une régression linéaire et l'ajustement des points avec le modèle de la régression [83-90,91].

II.2.2.3. Analyse de régression

La régression linéaire est une méthode d'analyse statistique multivariée qui traite des données quantitatives. C'est une méthode d'investigation sur données d'observations, ou d'expérimentations. Elle vise à établir une relation linéaire entre une variable Y quantitative et une ou plusieurs variables X, également quantitatives. Chaque domaine d'application a ses propres noms différents pour ces deux variables [83,88-90].

X	Y
Variable explicative	Variable expliquée
Variable contrôlée	Réponse
Variable indépendante	Variable dépendante

II.2.2.3.1. Diagramme de dispersion

Le diagramme de dispersion est une représentation graphique des paires de données (x_i, y_i) dans le plan cartésien. Ce nuage de points permet de visualiser la nature et le sens de la relation entre les deux variables quantitatives x_i et y_i .

Sa construction peut aider à choisir le type de modèle mathématique qui relie les deux variables. Il ne permet pas de démontrer ou de confirmer une relation. La figure II.11 présente plusieurs cas de figures possibles.

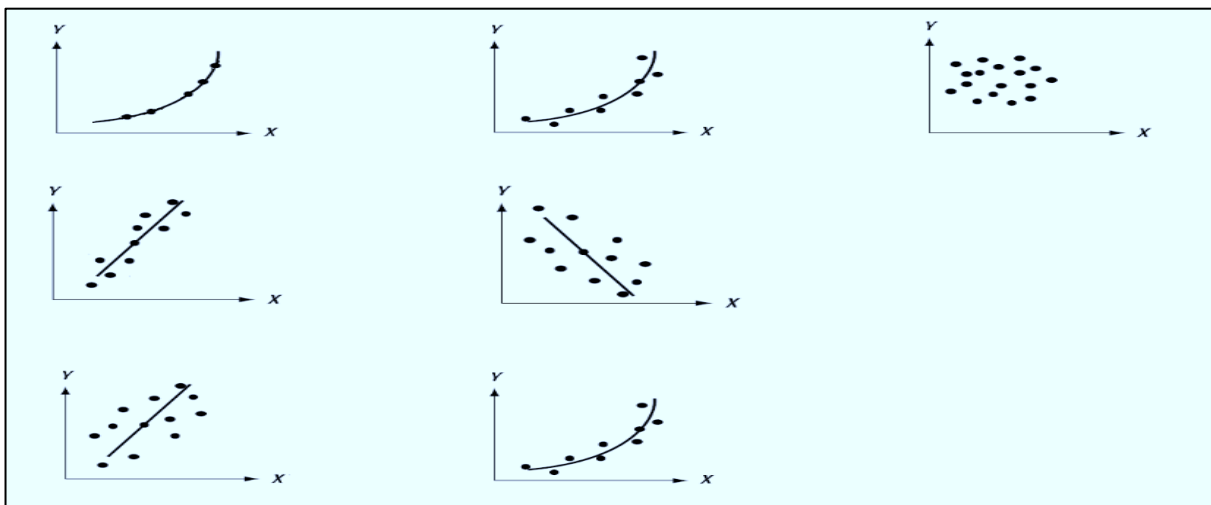


Figure II. 11 : Nuages de points pour des modèles de régressions [83,91].

Les nuages de points ou diagrammes de dispersion permettent de visualiser la relation entre deux variables étudiées. Ils peuvent indiquer le type de relation (linéaire, non linéaire, positive, négative), la concentration ou la dispersion des données, etc. On parle de corrélation forte lorsque les points de données du graphique sont proches d'une droite. On parle de corrélation faible ou modérée lorsque les points de données du graphique sont plus éloignés d'une droite [83,85].

II.2.2.3.2. La droite de régression

La droite de régression linéaire est une droite qui est tracée à travers un graphique en nuage de points pour exprimer la corrélation des données. Elle donne un aperçu de la relation entre les deux variables et permet de faire des prédictions sur les futurs points de données. Elle doit être tracée de manière à passer par le milieu des points du graphique, avec un nombre égal de points de chaque côté de la ligne [83].

Dans le cas d'une corrélation linéaire, le modèle mathématique représentant la relation entre la variable quantitative x_i et la variable quantitative y_i est représenté par une droite de la forme :

$$y = a x + b$$

Pour que ce modèle théorique décrive le mieux possible le problème réel, il faut que sa droite représentative s'ajuste au mieux au nuage de points.

La relation entre deux variables x et y est dite **linéaire** lorsque les points obtenus sur le graphique s'alignent sur une ligne droite. Tandis que, la relation entre les variables d'une série statistique est dite **non linéaire** lorsque le nuage de points ne s'aligne pas sur une ligne droite [83,90].

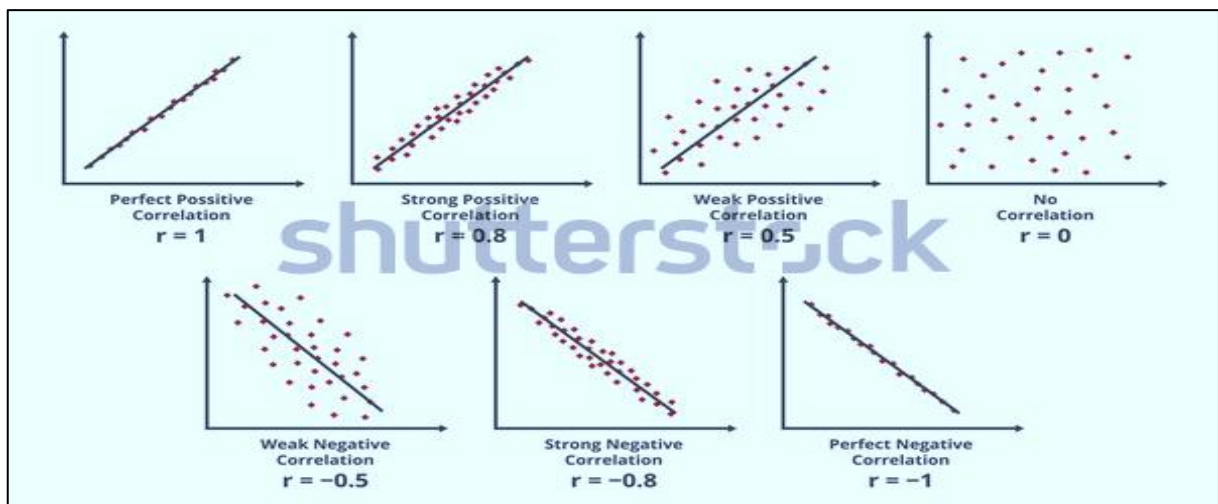


Figure II.12 : Nuages de points pour 4 modèles de régressions [92].

Il existe plusieurs méthodes de détermination ou d'ajustement de la droite de régression, mais la méthode des moindres carrés est la plus utilisée

- **Méthode des moindres carrés**

Cette méthode consiste à déterminer une droite qui minimise la somme des écarts entre les points du nuage et les points de mêmes abscisses. Plus cette somme est petite, plus la droite est proche de tous les points du nuage, meilleur est l'ajustement. Par ailleurs, elle consiste à trouver les inconnues de l'équation de la droite : $y = a x + b$ [83,85]. En d'autres termes, le coefficient directeur (ou la pente de la droite) : **a** et l'ordonnée à l'origine ou la constante : **b**. Cette méthode est illustrée par la figure II.13.

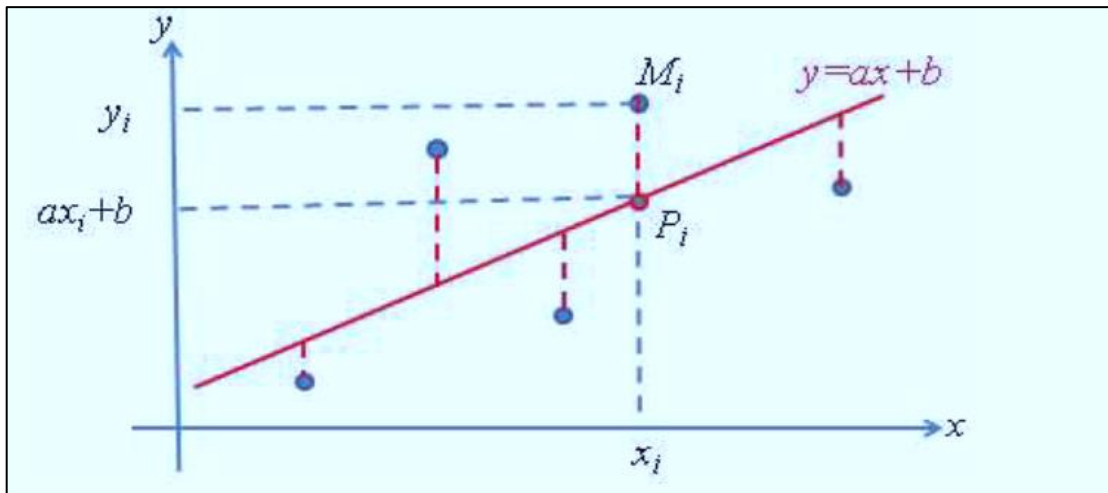


Figure II. 13 : Ajustement d'un modèle de type $y = a x + b$ par la méthode des moindres carrés.

Le critère d'ajustement est la distance totale $d_i = |y_i - (a + bx_i)|$ entre les points du nuage $M_i (x_i, y_i)$ et les points $P_i (x_i, ax_i + b)$ correspondant sur la droite d'ajustement. On cherche donc le couple à minimiser la somme des carrés des $\sum_{i=1}^n d_i^2$ en posant :

$$\text{la moyenne : } \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (40)$$

$$\text{l'écart type : } \quad \sigma_{x,y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) (\bar{x} \cdot \bar{y}) \quad (41)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^2 - \bar{x}^2)} \quad (42)$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^2 - \bar{y}^2)} \quad (43)$$

On peut montrer que la droite de régression est la droite d'équation $y = ax + b$, avec :

$$b = \frac{\sigma_{x,y}}{\sigma_x^2}, \quad a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (44)$$

Notons que $a = y - bx$ implique $y = a + bx$, ce qui signifie que la droite de régression passe par le point moyen G du nuage de points (de coordonnées $(\bar{x}; \bar{y})$) [83-93,94].

Parmi les avantages que procure l'outil informatique, il existe une multitude d'options de représentations graphiques (selon le modèle de régression choisi). Nous tenons à noter la méthode de représentation par lissage et ajustement local c'est-à-dire la régression robuste localement pondérée (en anglais « Locally Estimated Scatterplot Smoothing » : **LOESS**).

C'est une méthode de lissage locale des données (paires de données x-y), fortement liée qui combine plusieurs modèles de régression multiple au sein d'un méta-modèle local fondé sur la

méthode des k plus proches voisins. Un modèle de régression local est ajusté à chaque point et aux points qui en sont proches. Les données lissées fournissent généralement une image plus claire de la forme globale de la relation entre les variables x et y [94-96].

Remarque.II.2

L'outil informatique (puissance de calcul des machines et fiabilité en constante amélioration des logiciels dédiés) libère les chercheurs des vicissitudes et désagréments de calculs fastidieux, très souvent longs et toujours répétitifs.

II.3. Synthèse

✚ La variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) entre la phase liquide et la phase solide est considérée comme étant l'un des meilleurs paramètres thermodynamiques décrivant le comportement thermodynamique des liquides surfondus des alliages métalliques.

✚ La majorité des expressions analytiques de l'énergie de Gibbs (ΔG) mentionnées ci-dessus donnent des résultats proches aux valeurs expérimentales pour le cas des métaux purs et alliages possédant une petite région du liquide surfondu (ΔT).

✚ L'analyse non-dimensionnelle est une technique mathématique qui permet de caractériser le phénomène physique étudié dans une unique équation ou critère qui contient des variables identiques et sans unités de mesure (indépendantes du système d'unité). La portée de cette technique ne se limite pas à cette considération, elle constitue aussi un outil de valeur dans l'établissement des programmes d'essais et de prédiction dans diverses techniques.

✚ L'analyse statistique est un puissant outil d'analyse de données : elle est utile lorsque nous nous disposons d'une grande quantité des données quantitatives à traiter et à interpréter. L'émergence au fil des années des logiciels de plus en plus puissants et simples d'utilisation rend ce type d'analyse de données largement accessible aujourd'hui dans divers domaines.

✚ L'objectif de ce travail étant précédemment assigné (trouver un critère non dimensionnel quantifiant l'aptitude à la vitrification des verres métalliques), la combinaison des considérations théoriques de la vitrification de ces matériaux avec les méthodes mathématiques, statistiques et graphiques de l'analyse adimensionnelle sera l'outil incontournable pour y répondre.

Conclusion de la Partie : A

✚ Les verres métalliques (Metallic Glasses : MGs) sont des matériaux métalliques à l'état amorphe. La capacité à être élaboré sous forme vitreuse appelée (GFA) dépend fortement de la composition de l'alliage et de la vitesse de trempe appliquée lors du refroidissement. L'innovation dans ce domaine particulier du génie des matériaux repose sur l'optimisation de la technique d'élaboration et de la composition chimique de nouveaux MGs.

✚ Un outil théorique essentiel à la compréhension du phénomène de vitrification de matériaux naturellement cristallins est la détermination de leur aptitude à la vitrification : "Assessing the Glass-Forming Ability". De nombreux paramètres théoriques développés par les chercheurs pour décrire ce phénomène et prédire la (GFA) se sont avérés quelques fois être imprécis et souvent limités à certaines classes d'alliages.

✚ L'énergie libre de Gibbs ΔG ou force motrice de cristallisation (Crystallization Driving Force : CDF) est considérée comme étant le paramètre le plus efficace permettant d'estimer la (GFA) de tout alliage car il donne des informations sur l'équilibre thermodynamique de tous les états de transformation du système ainsi que des phases existantes.

✚ La relation entre l'énergie libre de Gibbs (ΔG) et l'aptitude à la vitrification des alliages métalliques (GFA) peut être estimée à l'aide de critères mathématiques et statistiques que propose l'analyse (a)dimensionnelle servie par : l'analyse descriptive, l'analyse de corrélations statistiques, l'analyse mathématique de régression illustrée par les représentations graphiques que procure la puissance de calcul des ordinateurs. Ces méthodes seront l'argumentaire et le principal justificatif de notre contribution à la compréhension du phénomène de la vitrification des verres métalliques dans la deuxième partie de cette thèse.

PARTIE : B

Contributions théoriques à la vitrification des verres métalliques

CHAPITRE : III

**Formulations, Calculs et applications des
modèles théoriques de la vitrification**

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, nos différentes contributions théoriques élaborées et utilisées pour répondre à l'objectif de ce travail : proposer un outil théorique pour estimer l'Aptitude à la Vitrifaction des verres métalliques (AV^{VM} ; en Anglais : **Glass-Forming Ability of Metallic Glasses GFA^{MGs}**).

Nous tenons à rappeler que la capacité d'un quelconque alliage métallique à solidifier dans un état vitreux, définie comme la capacité de formation de verre (GFA), ne doit pas être confondue avec les opérations de mise en forme et de formage réelles sur un verre (telles que la fabrication de différentes formes et objets avec les verres de silicates).

Dans un premier temps, nous présenterons la technique et les arguments pour justifier le choix du modèle de calcul/estimation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) à partir des différentes expressions analytiques existantes dans la littérature.

En second lieu, nous présenterons le critère/modèle de la force relative motrice de vitrifications ("Relative Vitrifaction Driving Force : RVDF") appliqué sur quelques alliages métalliques multi-composants. Puis, pour une lecture plus simple et abordable de ces valeurs, nous lui adossons une formulation pour évaluer le potentiel de vitrification (**Vitrification potentiel : pV**).

III.1. Modèles analytiques de l'énergie libre de Gibbs (ΔG)

III.1.1. Choix de la meilleure formule de calcul de (ΔG)

L'évaluation des valeurs de ΔG pour avoir accès à la CDF peut être appréhendée selon deux options mesures ou calculs. Nonobstant la difficulté à procéder aux mesures, celles-ci sont réalisables par les techniques de l'analyse DSC ou DTA.

En raison de la spécificité et la nature du liquide surfondu, qui rend difficile les mesures expérimentales de ΔG_{l-s} , cette dernière a été calculé par plusieurs formules analytiques basés sur deux paramètres mesurables expérimentalement ΔH_m et T_m (Chapitre II ; partie A).

Dans la littérature technique, la majorité des études effectuées par les chercheurs pour vérifier la validité des formules analytique ΔG ont été basées sur la comparaison et la dérivation des calculs obtenus par ces formules par rapport aux données expérimentales de ΔG [67 – 73].

Dans notre cas d'étude, nous proposons une méthode de calcul de la propriété ΔG basée sur la comparaison des corrélations statistiques entre les valeurs obtenues selon plusieurs formules théoriques et les paramètres technologiques réels R_c et d_{\max} . Nous choisissons la corrélation statistique comme outil, car elle répond aux critères requis pour garantir la crédibilité de l'analyse.

III.1.2. Calculs et application des modèles de (ΔG)

Afin d'appliquer la technique d'analyse statistique (analyse par corrélation), nous avons calculé les valeurs de ΔG pour sept expressions analytiques. Ces expressions ont été sélectionnées parmi celles du tableau II.1, page 34. Ces expressions sont **Turnbull, Hoffman, Thomson et Spaepen, Lad-1, Lad-2, Singh et Holz, et Ji et Pan**. Ces expressions sont valables dans l'intervalle de température allant de la température de fusion (T_m) à la température de transition vitreuse (T_g).

Pour étudier l'influence de l'intervalle de température sur la corrélation statistiques (le coefficient de corrélation ou détermination), nous avons divisé l'intervalle T_m-T_g en trois sous-intervalles, tous situés dans la région du liquide surfondu. Nous avons ensuite choisi (31) alliages multi-composants issus de trois familles des alliages les plus utilisées en littérature technique : les alliages à base de zirconium (Zr), de lanthane (La) et de magnésium (Mg).

➤ Pour l'intervalle de temperature $\Delta T_{(m-g)}$ varie de (**340 K < $T_m - T_g$ > 450 K**), les valeurs calculées de ΔG par les sept expressions analytiques sus-mentionnées ci-dessus, en utilisant 12 alliages parmi les (31) alliages étudiées, sont regroupées avec les valeurs de R_c , ΔH_m , $\Delta T_{(m-g)}$, T_m et T_g dans le tableau. III.1.

➤ Pour l'intervalle de temperature $\Delta T_{(m-g)}$ varie de (**200 < $T_m - T_g$ > 320 K**), les valeurs calculées de ΔG par les sept expressions analytiques sus-mentionnées ci-dessus, en utilisant (10) alliages parmi les (31) alliages étudiées, sont regroupées avec les valeurs de R_c , ΔH_m , $\Delta T_{(m-g)}$, T_m et T_g dans le tableau. III.2.

➤ Pour l'intervalle de temperature (sous-intervalle : $\Delta T_{(m-x)} = T_m - T_x$), les valeurs calculées de ΔG par les sept expressions analytiques sus-mentionnées ci-dessus, en utilisant (12) alliages parmi les (31) alliages étudiées, sont regroupées avec les valeurs de R_c , ΔH_m , $\Delta T_{(m-g)}$, T_m et T_g dans le tableau. III.3.

➤ Pour l'intervalle de temperature (sous-intervalle : $\Delta T_{(m-g)} = T_m - T_g$, les valeurs calculées de ΔG par les sept expressions analytiques sus-mentionnées ci-dessus, en utilisant (20) alliages parmi les (31) alliages étudiées, sont regroupées avec les valeurs de d_{max} , ΔH_m , $\Delta T_{(m-g)}$, T_m et T_g dans le tableau. III.4.

Remarque.III.1

Ici les compositions de verres métalliques utilisés sont exprimées en pourcentage atomique et les valeurs de ΔH_m , T_m , T_g sont mesurées par la DSC pour une temperature de chauffage qui varie entre 20 et 25 K/ mn.

Tableau III.1. Valeurs de T_g , T_m , ΔH_m , R_c et calculs de ΔG des alliages BMGs à base de -Zr et -La pour l'intervalle de température ($T_m - T_g > 220$ K) [5-9,31-35,97-101].

Alliages	ΔG (KJ/mol)											
	T_g (K)	T_m (K)	$\Delta T_{(m-g)}$ (K)	ΔH_m (KJ/mol)	R_c (K/s)	Turnbull	Hoffman	T & S	Lad-1	Lad-2	S & H	Ji & P
Zr₆₃Cu_{9,3}Ni_{16,3}Al_{11,4}	663.3	1103.8	440.5	19.847	25.6	7.92	4.76	10.55	5.29	4.46	7.23	5.74
Zr_{63,5}Al_{10,7}Cu_{10,7}Ni_{15,1}	653.5	1100.5	447	19.858	27.8	8.07	4.79	10.82	5.31	4.48	7.35	5.79
Zr_{52,5}Al₁₀Cu_{17,9}Ni_{14,6}Ti₅	675	1072	397	19.184	4.5	7.10	4.47	9.19	5.02	4.24	6.55	5.34
Zr₅₇Nb₅Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al₁₀	682	1091	409	19.814	10	7.43	4.64	9.66	5.20	4.40	6.84	5.55
Zr₆₅Al_{7,5}Cu_{17,5}Ni₁₀	657	1109	452	10.300	1.5	4.20	2.49	5.64	2.75	2.32	3.82	3.01
Zr₆₅Al_{7,5}Cu_{27,5}	666	1150	484	19.382	28	8.16	4.72	11.12	5.19	4.39	7.39	5.74
Zr₅₇Ti₅Al₁₀Cu₂₀Ni₈	676.7	1095.3	418.6	19.301	10	7.38	4.56	9.66	5.09	4.30	6.78	5.46
Zr₆₆Al₈Cu₇Ni₁₉	662.3	1117.3	455	20.353	22.7	8.29	4.91	11.14	5.44	4.59	7.55	5.94
Zr₆₆Al₈Cu₁₂Ni₁₄	655.1	1009.1	354	20.115	9.8	7.06	4.58	8.96	5.15	4.37	6.55	5.43
Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉	657.2	1110.9	453.7	19.856	4.1	8.11	4.80	10.91	5.31	4.48	7.38	5.80
Zr₄₈Nb₈Cu₁₄Ni₁₂Be₁₈	656	997	341	17.180	1.5	5.88	3.87	7.40	4.35	3.70	5.47	4.56
Zr₄₈Nb₈Cu₁₂Fe₈Be₁₉	658	1009	351	16.548	9.7	5.76	3.75	7.29	4.22	3.59	5.35	4.44

Tableau III.2. Valeurs de T_g , T_m , ΔH_m , R_c et calculs de ΔG des alliages BMGs à base de (-Zr et -La) pour l'intervalle de température ($T_m - T_g > 340$ K) [5-9,31-35 97-101].

Alliages	ΔG (KJ/mol)											
	T_g (K)	T_m (K)	$\Delta T_{(m-g)}$ (K)	ΔH_m (KJ/mol)	R_c (K/s)	Turnbull	Hoffman	T & S	Lad-1	Lad-2	S & H	Ji & P
Zr_{41,2} Ti_{13,8} Cu_{12,5} Ni₁₀ Be_{22,5}	620	937	317	18.129	1.4	6.13	4.06	7.70	4.57	3.89	5.72	4.78
Zr_{38,5} Ti_{16,5} Cu_{15,25} Ni_{9,75} Be₂₀	623	932	309	18.010	1.4	5.97	3.99	7.45	4.49	3.83	5.58	4.69
Zr_{42,63} Ti_{12,37} Cu_{11,25} Ni₁₀ Be_{23,75}	623	933	310	17.994	5	5.98	3.99	7.47	4.49	3.83	5.58	4.69
Zr₄₄ Ti₁₁ Cu₁₀ Ni₁₀ Be₂₅	625	917	292	17.973	12.5	5.72	3.90	7.06	4.39	3.76	5.37	4.56
Zr_{45,38} Ti_{9,62} Cu_{8,75} Ni₁₀ Be_{26,25}	623	911	288	17.963	17.5	5.68	3.88	6.99	4.37	3.75	5.33	4.53
Zr_{46,25} Ti_{8,25} Cu_{7,5} Ni₁₀ Be_{27,5}	622	909	287	17.826	28	5.63	3.85	6.93	4.33	3.72	5.28	4.49
La₅₅ Al₂₅ Ni₂₀	490.8	711.6	220.8	13.616	67.5	4.22	2.91	5.18	3.27	2.82	3.97	3.39
La₅₅ Al₂₅ Cu₂₀	455.9	672.1	216.2	12.680	72.3	4.08	2.77	5.05	3.11	2.67	3.82	3.24
La₅₅ Al₂₅ Ni₅ Cu₁₅	459.1	663.4	204.3	12.915	35.9	3.98	2.75	4.86	3.09	2.66	3.74	3.20
La₆₆ Al₁₄ Cu₂₀	395	681.9	286.9	12.972	37.5	5.46	3.16	7.44	3.48	2.94	4.94	3.84

Tableau III.3. Valeurs de T_g , T_m , ΔH_m , R_c et calculs de (ΔG) des alliages BMGs à base de (-Zr et -La) pour l'intervalle de température ($T_m - T_x$) [5-9,31-35,97-101].

Alliages	ΔG (KJ/mol)											
	T_x (K)	T_m (K)	$\Delta T_{(m-x)}$ (K)	ΔH_m (KJ/mol)	R_c (K/s)	Turnbull	Hoffman	T & S	Lad-1	Lad-2	S & H	Ji & P
Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	705	932	227	18.010	1.4	4.39	3.32	5.09	3.68	3.25	4.19	3.75
Zr _{42,63} Ti _{12,37} Cu _{11,25} Ni ₁₀ Be _{23,75}	712	933	221	17.994	5	4.26	3.25	4.92	3.60	3.19	4.08	3.66
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	739	917	178	17.973	12.5	3.49	2.81	3.91	3.07	2.78	3.37	3.10
Zr _{45,38} Ti _{9,62} Cu _{8,75} Ni ₁₀ Be _{26,25}	740	911	171	17.963	17.5	3.37	2.74	3.76	2.98	2.71	3.26	3.01
Zr _{46,25} Ti _{8,25} Cu _{7,5} Ni ₁₀ Be _{27,5}	727	909	182	17.826	28	3.57	2.85	4.02	3.12	2.82	3.45	3.16
Zr _{38,5} Ti _{16,5} Cu _{15,25} Ni _{9,75} Be ₂₀	678	921	243	18.034	1.4	4.76	3.50	5.61	3.91	3.42	4.53	3.99
Zr _{52,5} Al ₁₀ Cu _{17,9} Ni _{14,6} Ti ₅	738	1072	334	19.184	4.5	5.98	4.11	7.33	4.62	3.97	5.61	4.79
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Be ₁₈	724	997	273	17.180	1.5	4.70	3.42	5.59	3.82	3.33	4.46	3.91
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Fe ₈ Be ₁₉	751	1009	258	16.548	9.7	4.23	3.15	4.96	3.50	3.08	4.03	3.58
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	541.2	663.4	122.2	12.915	35.9	2.38	1.94	2.65	2.11	1.92	2.30	2.13
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	547.2	662.1	114.9	13.148	22.5	2.28	1.89	2.52	2.04	1.87	2.22	2.06
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	541.8	660.9	119.1	12.962	18.8	2.34	1.91	2.59	2.08	1.90	2.26	2.10

Tableau III.4. Valeurs de T_g , T_m , ΔH_m , R_c et calculs de (ΔG) des alliages BMGs à base de (-Zr, -Mg et -La) sur l'intervalle de température ($T_m - T_g$) [5-9,31-35,97-101]

Alliages	ΔG (KJ/mol)											
	T_g (K)	T_m (K)	$\Delta T_{(m-g)}$ (K)	ΔH_m (KJ/mol)	d_{max} (mm)	Turnbull	Hoffman	T & S	Lad-1	Lad-2	S & H	Ji & P
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	588	1117.15	529.15	10.893	7	5.16	2.72	7.48	2.84	2.45	4.57	3.34
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	596	1080.15	484.15	10.144	2.8	4.55	2.51	6.39	2.70	2.30	4.07	3.07
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	621	1139.15	518.15	10.511	3.5	4.78	2.61	6.78	2.79	2.38	4.27	3.19
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	608	1099.15	491.15	10.052	7	4.49	2.48	6.31	2.68	2.28	4.03	3.04
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	565	1045.15	480.15	9.685	1.5	4.45	2.41	6.34	2.56	2.19	3.97	2.95
Zr _{62,5} Al _{12,1} Cu _{7,95} Ni _{17,45}	668.9	1171.2	502.3	19.834	7.5	8.51	4.86	11.70	5.31	4.50	7.68	5.92
Zr _{52,5} Al ₁₀ Cu _{17,9} Ni _{14,6} Ti ₅	675	1072	397	19.184	10	7.10	4.47	9.19	5.02	4.24	6.55	5.34
Zr _{42,63} Ti _{12,37} Cu _{11,25} Ni ₁₀ Be _{23,75}	623	933	310	17.994	11.1	5.98	3.99	7.47	4.49	3.83	5.58	4.69
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	625	917	292	17.973	10	5.72	3.90	7.06	4.39	3.76	5.37	4.56
Zr _{45,38} Ti _{9,62} Cu _{8,75} Ni ₁₀ Be _{26,25}	623	911	288	17.963	11.3	5.68	3.88	6.99	4.37	3.75	5.33	4.53
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	1095.3	418.6	19.3009	10	7.38	4.56	9.66	5.09	4.30	6.78	5.46
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	662.3	1117.3	455	20.3534	15.6	8.29	4.91	11.14	5.44	4.59	7.55	5.94
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	655.1	1009.1	354	20.115	16.1	7.06	4.58	8.96	5.15	4.37	6.55	5.43
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	657.2	1110.9	453.7	19.8559	18.5	8.11	4.80	10.91	5.31	4.48	7.38	5.80
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Be ₁₈	656	997	341	17.18	8	5.88	3.87	7.40	4.35	3.70	5.47	4.56
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Fe ₈ Be ₁₉	658	1009	351	16.548	5	5.76	3.75	7.29	4.22	3.59	5.35	4.44
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	490.8	711.6	220.8	13.616	3	4.22	2.91	5.18	3.27	2.82	3.97	3.39
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	662.1	194.7	13.148	5	3.87	2.73	4.67	3.06	2.65	3.65	3.15
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	465.2	660.9	195.7	12.962	9	3.84	2.70	4.65	3.03	2.62	3.62	3.13
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	455.9	672.1	216.2	12.68	2	4.08	2.77	5.05	3.11	2.67	3.82	3.24

III.2. Modèle de la force motrice de vitrification (RVDF^{BMGs})

III.2.1. Origine et développement du modèle RVDF^{MGs}

Comme nous l'avons vu lors du chapitre I (page : 14-15) de la première partie : A, la capacité (ou Aptitude ; Abilité) d'un alliage à former un verre (dite GFA en Anglais) ne peut être véritablement entrevue que par la meilleure composition vitrifiable de n'importe quel matériau ou alliage. Se pose alors la problématique de la formulation mathématique de cette GFA.

Certes, les critères énoncés par A. Inoue [9-102] sont très justes, pertinents et correctement énoncés mais ils ne sont que d'une description phénoménologique. Pour rappel, les voici tels qu'exprimés (traduction) par leur auteur : "... sur la base des nombreuses données générées lors de la synthèse des BMG, il est possible de déduire quatre règles empiriques de base pour leur formation ou références [1,7]. Ces quatre règles sont détaillées à la page (11).

Bien que ces règles empiriques présentent l'avantage d'offrir des lignes directrices simples pour la conception initiale d'alliages amorphes prometteurs, pouvant mener à l'obtention de verres métalliques aux propriétés mécaniques remarquables, elles souffrent de certaines limitations. En effet, ces règles sont purement descriptives, sans fondements théoriques solides permettant d'expliquer les mécanismes sous-jacents. Elles ne constituent pas une garantie de formation d'une phase amorphe et peinent à rendre compte de certains alliages vitreux qui ne les respectent pas. Cependant, malgré ces lacunes, elles demeurent un outil précieux pour guider les premiers développements de nouveaux systèmes vitreux. Néanmoins, l'élaboration de modèles théoriques plus approfondis reste indispensable pour parvenir à une compréhension complète et permettre une prédiction fiable de la formation des phases amorphes métalliques.

Dans la première partie (revue de la littérature) de ce travail, nous avons fourni de brèves descriptions des différents modèles/critères disponibles pour prédire la GFA des alliages liquides.

Ces modèles ont été regroupés sous quatre grandes catégories : *) températures de transformation ; **) modèles structuraux et topologiques ; ***) modèles basés sur les propriétés physiques ; *****) approches thermodynamiques et informatiques [1].

En regardant l'analyse de la grande quantité de données générées au cours des dernières décennies, il est devenu clair qu'aucun paramètre ou critère unique ne peut expliquer de manière satisfaisante ce phénomène : il y a beaucoup trop de variables fondamentalement

différentes qui jouent un rôle important pour les préférer à d'autres, supposées moins influentes ! Face à ces différentes situations, un très grand nombre de relations empiriques ont été proposées.

Nous avons constaté que chaque paramètre proposé pour expliquer la GFA des MGs a été revendiqué comme étant le meilleur. Mais, l'analyse de chaque proposition révélait qu'elle traitait soit d'un nombre limité de données, soit se concentrait uniquement sur certaines données spécifiques du système(s) d'alliage(s) étudié(s).

De plus, différents chercheurs avaient obtenu des corrélations avec (R_c et D_{max}) relativement faibles. Ainsi, il est difficile de comparer strictement les différents modèles et paramètres et décider lequel vaut vraiment la peine d'être utilisé pour prédire les compositions d'alliages afin de produire de nouveaux BMGs.

Idéalement, toutes les données disponibles seraient analysées à l'aide de différents paramètres et corrélations établis avec les mêmes paramètres. Mais avec de nouvelles données générées en permanence, un tel exercice doit être repris périodiquement.

Ce n'est qu'alors qu'il sera possible de décider lequel des paramètres est le meilleur pour prédire la GFA des alliages. Les trois règles empiriques proposées par Inoue ont résisté à l'épreuve du temps et sont toujours applicables pour prédire la GFA (même si certaines exceptions notables ont été notées).

Ainsi, tous les critères évoqués précédemment nécessitent la connaissance des températures (dites critiques) de transformation de l'alliage vitreux : T_g , T_x , T_l , etc. Mais ces températures ne peuvent être obtenues qu'après que l'alliage ait été produit et solidifié à l'état vitreux et que l'échantillon vitreux soit testé : réchauffé dans un équipement DSC/DTA pour déterminer ses températures de transformation. Ce n'est qu'alors que l'on peut dire si le verre qui a été produit à une haute GFA ou pas. À cet égard, ces méthodes sont similaires à la détermination de R_c , d_{max} et d'autres valeurs pour prédire la GFA. Il s'agit d'un processus long et compliqué.

Il serait beaucoup plus bénéfique si l'on pouvait prédire le GFA d'un alliage sans réellement faire d'expérimentations en laboratoire pour élaborer le verre. Autrement dit, nous avons besoin d'une approche prédictive, et les considérations thermodynamique combinées aux approches informatiques semblent les plus aptes à répondre à ce souci de prédiction ! La modélisation thermodynamique implique l'utilisation des valeurs de chaleurs ou d'autres

paramètres thermodynamiques après calculs. Dans l'approche informatique, les chercheurs optent pour la méthode CalphaD très appropriée pour ces mélanges nouveaux.

Ainsi, le critère de la force motrice de cristallisation CDF a été utilisé avec succès par de nombreuses équipes de recherche.

En effet, la connaissance de la différence d'énergie libre entre le cristal et les phases liquides peut fournir des informations sur la GFA des alliages : plus la valeur ΔG_{l-c} est faible, meilleure sera la GFA.

La différence d'énergie libre entre le cristal et les phases liquides est la force motrice de cristallisation dans le cas de la cristallisation polymorphe des verres métalliques. Cette CDF est appréciée selon le rapport de la variation de l'énergie libre de Gibbs au point de fusion (J/mole) par le produit $\mathcal{R} \cdot T$ (la constante des gaz = 8,314 J/mole . K ; T : la température de travail (ou intervalle de température) en (K)).

Nous insistons sur cette technique en citant les travaux de deux équipes qui ont fait avancer la compréhension du phénomène de GFA et des moyens de la calculer.

Kim et ses collègues ont brillamment utilisé cette méthode d'utilisation de ΔG pour évaluer CDF et par conséquent pour déterminer la dépendance de la composition de GFA dans plusieurs alliages vitrifiants, tels que Cu-Zr-Ti (Kim, et al., 2004), Mg-Cu-Y [Kim, et al., 2005], les systèmes Al-Ce-Ni [Tang, et al. 2010] et Al-Cu-Zr [Bo, et al, 2010] [44, 74,75].

Dans l'approche CalphaD, la détermination de la composition vitrifiable se fait sur la base de calcul des forces motrices de cristallisations de toutes les phases cristallines individuelles présentant des points minimum locaux dans la région du liquide surfondu.

Pour des températures correspondantes à la région du liquide surfondu et proches aux températures de fusion, la CDF de toutes phases individuelles est calculé en fonction de la variation de la fraction molaire de l'alliages selon la formule suivante :

$$CDF = \frac{\Delta G_m}{\mathcal{R} \cdot T} \quad (45)$$

où : ΔG_m : est la différence d'énergie libre de Gibbs fusion (J/mole); \mathcal{R} : constante des gaz = 8,314 J/mole .K ; T : température de travail en (K).

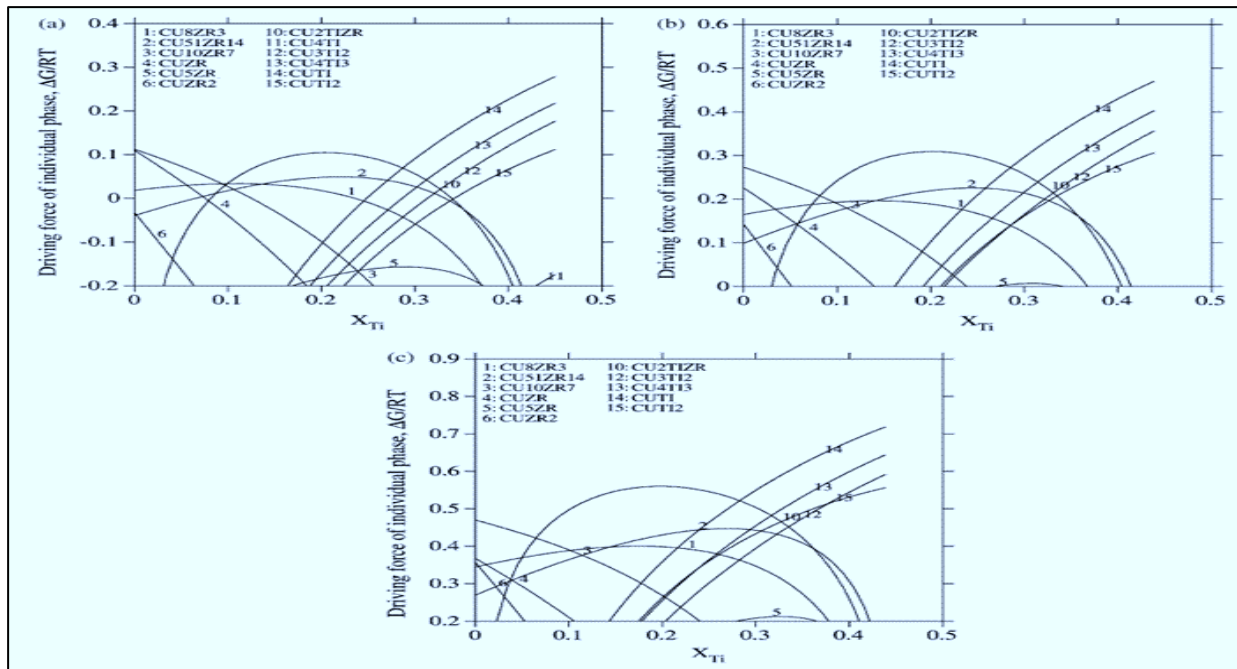


Figure III.1. Forces motrices des phases cristallines pour les alliages Cu₅₅Zr_{45-x}Ti_x calculées, en fonction de la teneur en Ti à (a) 1073 K, (b) 973 K et (c) 873 K [44,74].

De même, Taïchi Abe et ses collègues [62] ont eux aussi utilisé cette technique de prédiction de la GFA pour les alliages Ni-Zr et Cu-Zr. Partant du principe qu'une phase ayant la plus grande force motrice se forme comme phase cristalline primaire à la température de cristallisation, la valeur CDF est à leurs yeux un bon candidat indicateur de la GFA.

En utilisant différentes compositions chimiques, les forces motrices de la cristallisation dans les systèmes Cu-Zr, et dans les systèmes Ni-Zr à 800 K, ont été calculées et représentées sur la (Figure. II. 2) a et b, respectivement.

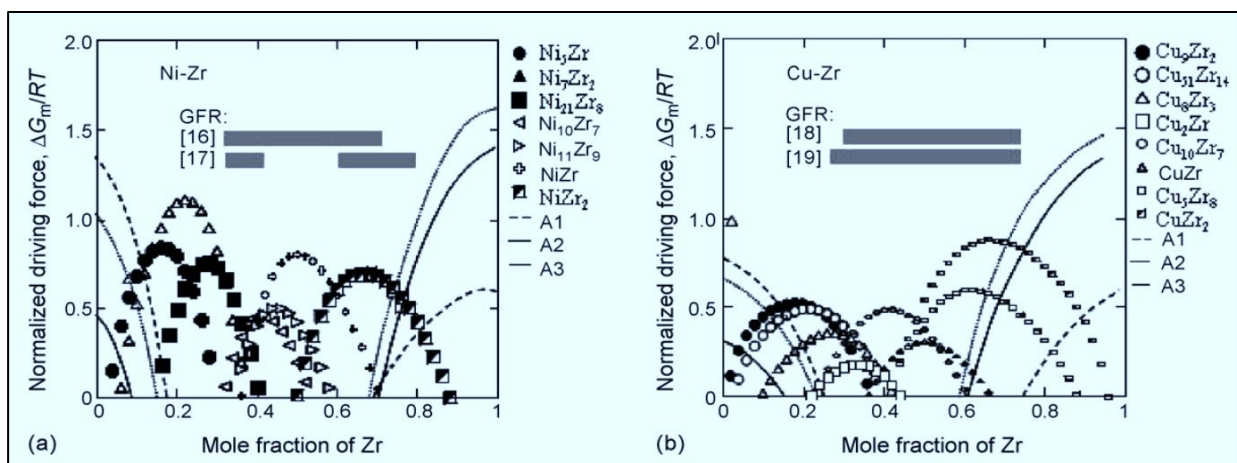


Figure III.2. Forces motrices de cristallisation des phases cristallines pour les alliages Ni-Zr (a) et Cu-Zr (b) calculées, en fonction de la fraction molaire Zr à 800K [62].

Nous constatons que la formule précédente (1) est une formule SANS UNITES DE MESURE c-à-dire le produit de toutes unités de mesure au numérateur sur toutes les produit des unités de mesures au dénominateur égale 1.

$$CDF = \frac{(\text{Joule/mole})}{[(\text{Joule/mole} \cdot \text{K}) \cdot \text{K}] = 1 \quad (46)$$

Elle est en conformité avec les principes de l'analyse adimensionnelle : description d'un quelconque phénomène par UNE SEULE équation globale et relative : ce sera le point de départ à notre contribution.

III.2.2. Formulation du modèle RVDF^{MGs}, Calculs

III.2.2.1. Elaboration du modèle RVDF^{MGs}

La formation du verre à partir d'un liquide est un processus concurrentiel entre les phases amorphes et les phases cristallines correspondantes notamment au niveau de la région du liquide surfondu. Dans un volume élémentaire (molaire ou fraction molaire) on ne peut pas trouver les deux phases simultanément (soit on trouve une phase amorphe, soit une phase cristalline).

La nucléation et la croissance cristalline sont deux phénomènes qui peuvent se produire simultanément sur le volume total du matériau fondu, mais jamais dans la même unité de volume. Nous en déduisons que la vitrification et la cristallisation sont deux phénomènes opposés liés à la présence ou la suppression totale des phases cristallines et amorphes au cours du processus de refroidissement.

Dans ce travail, notre approche théorique pour estimer la GFA des alliages métalliques s'articule sur les trois considérations phénoménologiques suivantes :

➤ **Premièrement**, les travaux précités décrivent l'évolution des valeurs de la force motrice de CRISTALLISATION CDF et se disent décrire l'aptitude à la VITRIFICATION GFA ! Nous y voyons une contradiction : la cristallisation et la vitrification sont deux phénomènes opposés : par conséquent, la formulation mathématique de la force motrice de cristallisation CDF devrait être l'opposé à celle de la vitrification VDF.

De plus, dans la méthode CalphaD la vitrification a été argumentée à travers la cristallisation à travers le calcul des forces motrice de cristallisation). Cette considération ne prend pas en compte les phases amorphes produites au cours de la solidification.

A notre avis, l'utilisation de la CDF est correcte du point de vue argumentaire mais il faudrait la considérer comme étant l'inverse de la Vitrification ; c'est-à-dire adopter l'inverse de l'expression mathématique. Ainsi, l'équation décrivant la vitrification serait la Vitrification Driving Force VDF telle que :

$$RVDF^{MGs} = \frac{1}{CDF^{MGs}} = \frac{1}{\frac{\Delta G_m}{R \cdot T}} = \frac{R \cdot T}{\Delta G_m} \quad (47)$$

➤ **Deuxièmement**, notre approche est totalement conforme avec les recommandations de Chattopadhyay qui stipule ce qui suit : « pour examiner le GFA d'un alliage particulier, il faut examiner avec au moins deux critères de deux catégories différentes avant de conclure sur le GFA de l'alliage. Si les résultats des deux sont de nature contradictoire, un troisième critère de troisième catégorie doit être consulté » [31].

➤ **Troisièmement**, notre approche est basée sur les règles de l'analyse mathématique non dimensionnelle des données qui permettent de décrire les phénomènes physico-chimiques et de les réduire à une seule équation mathématique sans unité de mesure.

Sur la base des considérations théoriques précédentes et afin d'évaluer notre critère, nous choisissons l'utilisation des catégories de paramètres suivantes :

- La catégorie "thermique" représentée par l'intervalle des deux paramètres T_l et T_g : $\Delta T_{l-g} = T_l - T_g$; Nous optons pour un intervalle de température et non pas une valeur de température : La variation de la température le long de la région du liquide surfondu $\Delta T_{l-g} = T_l - T_g$ englobe de nature le domaine de stabilité thermique du liquide $\Delta T_{x-g} = T_x - T_g$ (au lieu de températures fixes T).

- La catégorie "thermodynamique" représentée par le paramètre ΔG ;
- La catégorie "physique" représentée par la constante \mathcal{R} .

Nous rejoignons ainsi les recommandations émises par Chattopadhyay et ses collègues dans leur brillant article portant analyse et synthèse de la multitude de critères prétendant décrire la GFA des MGs [31]. L'auteur avait intitulé son papier ainsi : "On the unavailability of universal glass forming ability criterion,". La conclusion y est très clairement énoncée (après traduction) : " ... Par conséquent, il peut être conclu que pour examiner la GFA d'un alliage particulier, il faut le faire avec au moins deux critères de deux catégories avant de conclure. Si les résultats des deux sont de nature contradictoire, un troisième critère d'une troisième catégorie doit être consulté".

Toutes ces considérations conduisent à proposer la force motrice relative de la vitrification des verres métalliques (RVDF^{MG}) comme critère GFA sous la forme mathématique inverse suivante :

$$\text{RVDF}^{\text{MGs}} \propto \frac{1}{\text{CDF}} \sim \frac{1}{\Delta G_{1-c}/\mathcal{R} \cdot \Delta T} \propto \frac{\mathcal{R} \cdot \Delta T}{\Delta G_{1-c}}$$

Les valeurs ΔG_{1-c} étant négatives, nous adopterons la valeur absolue de ce rapport pour formuler RVDF^{MGs}, soit donc :

$$\text{RVDF}^{\text{MGs}} = \left| \frac{\mathcal{R} \cdot \Delta T_{1-g}}{\Delta G_{1-c}} \right| = \mathcal{R} \cdot \left(\left| \frac{[\Delta T]_{T_g}^{T_1}}{[G]_s^1} \right| \right) = \mathcal{R} \cdot \left(\left| \frac{(T_1 - T_g)}{G_1 - G_s} \right| \right) \quad (48)$$

III.2.2.2. Calculs du modèle RVDF^{MGs}

L'étude de la variation de la force motrice de cristallisation (CDF) en fonction de la fraction molaire à des températures fixes permet d'obtenir la meilleure composition vitrifiable optimale de l'alliage étudiés.

Cette composition possède une grande capacité de formation de verre (GFA), ce qui se traduit par une vitesse de refroidissement critique minimale (R_c) et un diamètre critique maximal (d_{max}). La relation entre GFA, d_{max} et R_c est directe, ce qui signifie qu'il existe une relation directe entre d_{max} , R_c et la CDF ou l'inverse de la CDF qui est le VDF.

L'analyse de corrélation statistique est une méthode d'analyse mathématique largement utilisée (par tous les chercheurs cités) par laquelle nous pouvons prouver la relation entre une variable dépendante et une variable indépendante. Cette relation peut être utilisée pour vérifier la justesse du raisonnement appliqué.

La corrélation statistique est également l'outil adéquat pour vérifier la relation entre le nouveau critère R_{VDF}^{MGs} , une variable indépendante, et les paramètres critiques R_c ou d_{max} , des variables dépendantes. Dans cette étude, nous avons vérifié cette relation en comparaison avec d'autres critères de GFA.

Nous avons exploité la relation existante entre le critère de la CDF et la composition vitrifiable avec les paramètres technologiques (R_c et d_{max}) pour révéler la validité et fiabilité du nouveau critère R_{VDF}^{MGs} .

Sur la base des données expérimentales disponibles des températures caractéristiques T_g , T_x , T_l , ainsi que de l'énergie de Gibbs ΔG entre le liquide et le solide, nous avons effectué des calculs pour trouver les valeurs du critère R_{VDF}^{MGs} dans les deux domaines thermiques :

- $\Delta T_{(l-g)} = (T_l - T_g)$
- $\Delta T_{(x-g)} = (T_x - T_g)$

Nous avons ensuite comparé ces valeurs aux six critères thermiques de GFA les plus utilisés en littérature technique, qui sont mentionnés dans le tableau I.2 : $T_{rg} = T_g/T_l$, $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$, $\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$, $\varpi = (T_x - T_g) \cdot T_g \cdot T_x / (T_l - T_x)^3$, $\alpha = T_x/T_l$ et $k = T_g \cdot T_x \cdot T_l \cdot (T_x - T_g) / (T_l - T_x)^4$ -

Ces calculs ont été effectués sur cinq systèmes d'alliages multi-composants à base de zirconium (Zr), magnésium (Mg), néodyme (Nd), lanthane (La) et palladium (Pd).

Les résultats obtenus sur (22) verres métalliques massifs ont permis de déterminer les corrélations statistiques entre le R_{VDF}^{MGs} et le R_c . Ces résultats sont répertoriés dans le tableau III.5.

Les résultats obtenus sur (16) verres métalliques massifs ont permis de déterminer le type de corrélation entre le critère proposé R_{VDF}^{MGs} et le paramètre d_{max} . Ces résultats sont présentés dans le tableau III.6

Tableau III.5 Valeurs de T_g , T_m , ΔG , R_c et calculs de $RVDF^{MGs}$, pour les BMGs rapportés dans les intervalles $(T_l - T_g)$ et $(T_x - T_g)$ [5-9,31-35,97-101].

Alliages	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	$\Delta T_{(l-g)}$ (K)	$\Delta T_{(x-g)}$ (K)	ΔG (J/mol) [101]	R_c (K/s)	T_{rg}	γ	γ_m	k	$\bar{\omega}$	α	$ RVDF_{(l-g)} $	$ RVDF_{(x-g)} $
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	450	470.4	789.8	339.8	20.4	-2486.2	46.1	0.57	0.38	0.62	0.33	0.13	0.60	1.14	0.07
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	501.4	804.9	345.6	42.1	-2574.8	30	0.57	0.40	0.68	0.92	0.35	0.62	1.12	0.14
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	445	469	744	299	24	-2345.4	12	0.60	0.39	0.66	0.65	0.24	0.63	1.06	0.09
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	547.2	835	367.6	79.8	-3240.6	22.5	0.56	0.42	0.75	2.48	0.86	0.66	0.94	0.20
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	459.1	520	878.1	419	60.9	-3221.6	35.9	0.52	0.39	0.66	0.78	0.32	0.59	1.08	0.16
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	395	449	941.3	546.3	54	-3222.3	37.5	0.42	0.34	0.53	0.15	0.08	0.48	1.41	0.14
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	473.6	541.2	899.6	426	67.6	-3337.4	34.5	0.53	0.39	0.68	0.94	0.38	0.60	1.06	0.17
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Co ₅	465.2	541.8	822.5	357.3	76.6	-3183.0	18.8	0.57	0.42	0.75	2.56	0.87	0.66	0.93	0.20
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	725.4	1145.2	468.5	48.7	-4665.4	10	0.59	0.40	0.68	0.88	0.32	0.63	0.84	0.09
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	656.5	735.6	1167.6	511.1	79.1	-4875.9	1.5	0.56	0.40	0.70	1.28	0.47	0.63	0.87	0.13
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	662.3	720.7	1200.8	538.5	58.4	-5033.3	22.7	0.55	0.39	0.65	0.63	0.25	0.60	0.89	0.10
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	655.1	732.5	1172.1	517	77.4	-4958.7	9.8	0.56	0.40	0.69	1.17	0.44	0.62	0.87	0.13
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	657.2	736.7	1170.6	513.4	79.5	-4490.1	11.78	0.56	0.40	0.70	1.27	0.47	0.63	0.95	0.15
Zr _{42.63} Ti _{12.37} Cu ₁₆ Ni ₁₀ Be _{23.75}	623	712	1057	434	89	-4455.5	5	0.59	0.42	0.76	2.95	0.96	0.67	0.81	0.17
Zr _{39.88} Ti _{15.12} Cu _{13.77} Ni _{9.58} Be _{21.24}	629	686	1006	377	57	-4211	1.4	0.63	0.42	0.74	2.36	0.75	0.68	0.74	0.11
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	622	727	1185	563	105	-4445.5	28	0.52	0.40	0.70	1.28	0.49	0.61	1.05	0.20
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	623	672	996	373	49	-4244.6	1.4	0.63	0.42	0.72	1.85	0.60	0.67	0.73	0.10
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Cu _{15.25} Ni _{9.75} Be ₂₀	630	678	1003	373	48	-4213.3	1.4	0.63	0.42	0.72	1.84	0.60	0.68	0.74	0.09
Zr _{64.5} Al _{9.2} Cu _{13.1} Ni _{13.2}	658	757	1138.4	480.4	99	-4855.1	6.2	0.58	0.42	0.75	2.65	0.89	0.66	0.82	0.17
Zr _{63.8} Al _{11.4} Cu _{17.2} Ni _{7.6}	671	758	1152.92	481.92	87	-4856.9	15.5	0.58	0.42	0.73	2.10	0.72	0.66	0.83	0.15
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	586	678	836	250	92	-2581.4	0.1	0.70	0.48	0.92	49.03	9.27	0.81	0.81	0.30
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	580	671	991	411	91	-3270.8	0.167	0.59	0.43	0.77	3.35	1.08	0.68	1.05	0.23

Tableau III.6. Valeurs de T_g , T_m , ΔG , d_{max} et calculs de $RVDF^{MGs}$, pour les BMGs rapportés dans les intervalles $(T_l - T_g)$ et $(T_x - T_g)$ [5-9,31-35,97-101].

Alliages	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	$\Delta T_{(l-g)}$ (K)	$\Delta T_{(x-g)}$ (K)	ΔG (J/mol)	d_{max} (mm)	T_{rg}	γ	γ_m	k	$\bar{\omega}$	α	$ RVDF_{(l-g)} $	$ RVDF_{(x-g)} $
La₅₅Al₂₅ Ni₁₀ Cu₁₀	467.4	547.2	835	367.6	79.8	-3240.6	5	0.56	0.42	0.75	2.48	0.86	0.66	0.94	0.20
La₅₅Al₂₅ Ni₅Co₅	465.2	541.8	822.5	357.3	76.6	-3183.0	9	0.57	0.42	0.75	2.56	0.87	0.66	0.93	0.20
Zr₅₇Ti₅ Al₁₀ Cu₂₀ Ni₈	676.7	725.4	1145.2	468.5	48.7	-4665.4	10	0.59	0.40	0.68	0.88	0.32	0.63	0.84	0.09
Zr₆₅ Al_{7.5} Cu_{17.5} Ni₁₀	656.5	735.6	1167.6	511.1	79.1	-4875.9	16	0.56	0.40	0.70	1.28	0.47	0.63	0.87	0.13
Zr₆₆ Al₈ Cu₁₂ Ni₁₄	655.1	732.5	1172.1	517	77.4	-4958.7	16.1	0.56	0.40	0.69	1.17	0.44	0.62	0.87	0.13
Zr_{42.63}Ti_{12.37} Cu₁₆Ni₁₀ Be_{23.75}	623	712	1057	434	89	-4455.5	11.1	0.59	0.42	0.76	2.95	0.96	0.67	0.81	0.17
Zr_{39.88}Ti_{15.12}Cu_{13.77}Ni_{9.58}Be_{21.2}	629	686	1006	377	57	-4211	11.4	0.63	0.42	0.74	2.36	0.75	0.68	0.74	0.11
Zr_{41.2} Ti_{13.8}Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5}	623	672	996	373	49	-4244.6	50	0.63	0.42	0.72	1.85	0.60	0.67	0.73	0.10
Zr_{64.5}Al_{9.2}Cu_{13.1} Ni_{13.2}	658	757	1138.4	480.4	99	-4855.1	3	0.58	0.42	0.75	2.65	0.89	0.66	0.82	0.17
Zr_{63.8}Al_{11.4}Cu_{17.2} Ni_{7.6}	671	758	1152.92	481.92	87	-4856.9	3	0.58	0.42	0.73	2.10	0.72	0.66	0.83	0.15
Pd₄₀ Cu₃₀ Ni₁₀ P₂₀	586	678	836	250	92	-2581.4	40	0.70	0.48	0.92	49.03	9.27	0.81	0.81	0.30
Pd₇₇Cu₆ Si₁₇	642.4	686	1128.4	486	43.6	-5086.9	2	0.57	0.39	0.65	0.57	0.22	0.61	0.79	0.07
Pd_{81.5}Cu₂ Si_{16.5}	633	670	1097.3	464.3	37	-5137.1	2	0.58	0.39	0.64	0.52	0.20	0.61	0.75	0.06
Pd_{73.5}Cu₁₀ Si_{16.6}	645	685	1135.9	490.9	40	-5132.9	2	0.57	0.38	0.64	0.49	0.19	0.60	0.80	0.06
Pd_{79.5}Cu₄ Si_{16.5}	635	675	1086	451	40	-5102.8	0,75	0.58	0.39	0.66	0.65	0.25	0.62	0.74	0.07
Pd_{71.5}Cu₁₂ Si_{16.5}	652	680	1153.6	501.6	28	-5132.4	2	0.57	0.38	0.61	0.28	0.12	0.59	0.81	0.05

III.3. Modèle du potentiel de vitrification (pV^{MGs})

III.3.1. Elaboration du modèle (pV^{MGs})

Pour une autre lecture et une interprétation véritablement relative lors de la comparaison des valeurs de $RVDF^{MGs}$ pour plusieurs systèmes MGs, nous proposons la notion de potentiel qui renvoie au logarithme décimal de l'objet étudié. Cette astuce arithmétique est largement utilisée en technologie, particulièrement en chimie des solutions pour réduire les valeurs des concentrations des ions : le potentiel Hydrogène note pH évaluer selon :

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+].$$

Ceci permet de réduire l'intervalle des valeurs de concentrations de $[0- 10^{-14}]$ a $[1-14]$.

$$pV^{MGs} = |-\text{Log}_{10}RVDF^{MGs}|$$

$$pV^{MGs} = \left| -\text{Log}_{10} \left(\frac{\mathcal{R} \cdot \Delta T_{l-g}}{\Delta G_{l-c}} \right) \right| = \left| -\text{Log}_{10} \left[\mathcal{R} \cdot \left(\frac{[\Delta T]_{T_g}^{T_l}}{[G]_s^l} \right) \right] \right| \quad \text{d'où :}$$

$$pV^{MGs} = \left| -\text{Log}_{10} \left[\mathcal{R} \cdot \left(\frac{(T_l - T_g)}{G_l - G_s} \right) \right] \right| \quad (49)$$

Dans le souci d'une meilleure lecture, de réduction des valeurs et pour éviter les valeurs négative de pV dans l'intervalle ΔT_{l-g} , nous introduisons la notion de potentiel de vitrification ' pV^{MGs} ' qui renvoie aux mêmes considérations et qui devra respecter la hiérarchisation des valeurs de $RVDF^{MGs}$. Pour ce faire, nous proposons la formule suivante (au lieu et place de l'équation (5)) :

$$pV^{MGs} = \frac{1}{\left| 1 - \log_{10}(RVDF_{l-g}^{MGs}) \right|} \quad (50)$$

III.3.2. Calculs et application du modèle (pV^{MGs})

Afin d'évaluer les avantages des PV^{MGs} , nous avons calculé ce critère pour 34 alliages métalliques multicomposant à base de (-Zr, -Pd, -La, -Nd et - Mg, selon l'équation (49), dans le domaine thermique $T_l - T_g$. Ces calculs ont été basés sur les données disponibles de T_g , T_x , T_l , l'énergie de Gibbs ΔG entre le liquide et le solide. Les résultats des calculs, ainsi que les données de R_c et d_{max} pour chaque alliage, sont présentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Calculs de $RVDF^{MGS}$ et pV^{MGS} pour (34) alliages métalliques de différentes familles.

Alliages	T_g (K)	T_l (K)	$\Delta T_{(l-g)}$ (K)	ΔG (J/mol)	R_c (K/s)	d_{max} (mm)	$RVDF^{MGS}_{(l-g)}$	$pV^{MGS}_{(l-g)}$
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	804.9	345.6	-2574.8	30	3.5	1.12	0.048
Mg ₆₅ Ni ₁₅ Nd ₁₅	467	489	844	-2485	125	1,5	1.26	0.100
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	445	744	299	-2345.4	12	6	1.06	0.026
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	835	367.6	-3240.6	22.5	5	0.94	-0.025
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	459.1	878.1	419	-3221.6	35.9	/	1.08	0.034
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	395	941.3	546.3	-3222.3	37.5	2	1.41	0.149
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	473.6	899.6	426	-3337.4	34.5	/	1.06	0.026
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Co ₅	465.2	822.5	357.3	-3183.0	18.8	9	0.93	-0.030
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	455.9	896.1	440.2	-3169	72.3	3	1.16	0.063
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	490.8	941.3	450.5	-3397.9	67.5	3	1.10	0.043
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	1145.2	468.5	-4665.4	10	10	0.84	-0.078
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	656.5	1167.6	511.1	-4875.9	1.5	16	0.87	-0.059
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	662.3	1200.8	538.5	-5033.3	22.7	15.6	0.89	-0.051
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	655.1	1172.1	517	-4958.7	9.8	16.1	0.87	-0.062
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	657.2	1170.6	513.4	-4490.1	11.78	18.5	0.95	-0.022
Zr _{42.63} Ti _{12.37} Cu ₁₆ Ni ₁₀ Be _{23.75}	623	1057	434	-4455.5	5	11.1	0.81	-0.091
Zr _{39.88} Ti _{15.12} Cu _{13.77} Ni _{9.58} Be _{21.24}	629	1006	377	-4211	1.4	11.4	0.74	-0.128
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	622	1185	563	-4445.5	28	25	1.05	0.023
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	623	996	373	-4244.6	1.4	50	0.73	-0.136
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Cu _{15.25} Ni _{9.75} Be ₂₀	630	1003	373	-4213.3	1.4	8.9	0.74	-0.133
Zr _{64.5} Al _{9.2} Cu _{13.1} Ni _{13.2}	658	1138.4	480.4	-4855.1	6.2	3	0.82	-0.084
Zr _{63.8} Al _{11.4} Cu _{17.2} Ni _{7.6}	671	1152.9 2	481.92	-4856.9	15.5	3	0.83	-0.083
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	672	1251	579	-5141.4	66.6	5	0.94	-0.028
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	625	1206	581	-4487.5	12,5	10	1.08	0.032
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	623	1239	616	-4490.5	17.5	11.3	1.14	0.057
Zr _{65.5} Al _{5.6} Cu _{22.5} Ni _{6.5}	630	1211	581	-4934.2	6.6	3	0.98	-0.009
Zr _{65.3} Al _{6.5} Cu ₂₀ Ni _{8.2} 8	640	1187.3 8	547.38	-4925.3	5.4	3	0.92	-0.034
Zr _{64.8} Al _{8.3} Cu _{15.5} Ni _{11.4}	653	1138.4	485.4	-4865.5	4.9	3	0.83	-0.081
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	586	836	250	-2581.4	0.1	40	0.81	-0.094
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	580	991	411	-3270.8	0.167	7	1.05	0.019
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	637	1058.1	421.1	-5191.4	100	1.5	0.67	-0.171
Pd ₇₇ Cu ₆ Si ₁₇	642.4	1128.4	486	-5086.9	125	2	0.79	-0.100
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16,5}	633	1097.3	464.3	-5137.1	2090	2	0.75	-0.124
Pd _{73,5} Cu ₁₀ Si _{16,6}	645	1135.9	490.9	-5132.9	416.6	2	0.80	-0.099

Pour restreindre l'intervalle des valeurs arithmétiques du critère pV^{MGs} , calculé selon l'équation (49), à une plage de 0 à 2 et ainsi classer les verres métalliques en fonction de leur capacité de formation de verre, nous avons recalculé ce critère en utilisant l'équation (50), également connue sous le nom d'équation du pV^{MGs} incliné. Cette recalcul a été effectué pour les mêmes alliages et systèmes métalliques mentionnés dans le tableau III.7, en utilisant les mêmes données de T_x , T_g , T_l , R_c et d_{max} , ainsi que l'énergie libre de Gibbs ΔG . Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Récapitulatif des principales caractéristiques de quelques alliages métalliques de différentes familles [5-9,31-35,97-101].

Alliages	ΔT_{l-g}	ΔG	R_c	d_{max}	$RVDF^{MGs} =$ $ (8,314 * (\Delta T/\Delta G)) $	$pV^{MGs} =$ $1 / (1 - \text{Log}_{10}(RVDF)) $
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	421,10	-5191,40	100,0 0	1,50	0,674	0,8539
Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	373	-4244,6	1,4	50	0,731	0,8800
Zr _{38,5} Ti _{16,5} Cu _{15,25} Ni _{9,75} Be ₂₀	373	-4213,3	1,4	8,9	0,736	0,8825
Zr _{39,88} Ti _{15,12} Cu _{13,77} Ni _{9,58} Be _{21,24}	377	-4211	1,4	11,4	0,744	0,8863
Pd _{81,5} Cu ₂ Si _{16,5}	464,30	-5137,10	209,0 0	2,00	0,751	0,8896
Pd ₇₇ Cu ₆ Si ₁₇	486,00	-5086,90	125,0 0	2,00	0,794	0,9091
Pd _{73,5} Cu ₁₀ Si _{16,6}	490,90	-5132,90	416,6 0	2,00	0,795	0,9095
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	250,00	-2581,40	0,10	40,00	0,805	0,9140
Zr _{42,63} Ti _{12,37} Cu ₁₆ Ni ₁₀ Be _{23,75}	434	-4455,5	5	11,1	0,810	0,9161
Zr _{64,5} Al _{9,2} Cu _{13,1} Ni _{13,2}	480,4	-4855,1	6,2	3	0,823	0,9218
Zr _{63,8} Al _{11,4} Cu _{17,2} Ni _{7,6}	481,92	-4856,9	15,5	3	0,825	0,9229
Zr _{64,8} Al _{8,3} Cu _{15,5} Ni _{11,4}	485,40	-4865,50	4,90	3,00	0,829	0,9249
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	468,5	-4665,4	10	10	0,835	0,9273
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	517	-4958,7	9,8	16,1	0,867	0,9416
Zr ₆₅ Al _{7,5} Cu _{17,5} Ni ₁₀	511,1	-4875,9	1,5	16	0,871	0,9436
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	538,5	-5033,3	22,7	15,6	0,889	0,9516
Zr _{65,3} Al _{6,5} Cu ₂₀ Ni _{8,2}	547,38	-4925,30	5,40	3,00	0,924	0,9668
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Co ₅	357,3	-3183	18,8	9	0,933	0,9709
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	579	-5141,4	66,6	5	0,936	0,9722
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	367,6	-3240,6	22,5	5	0,943	0,9752
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	513,4	-4490,1	11,78	18,5	0,951	0,9785
Zr _{65,5} Al _{5,6} Cu _{22,5} Ni _{6,5}	581	-4934,2	6,6	3	0,979	0,9909
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	411,00	-3270,80	0,17	7,00	1,045	1,0194
Zr _{46,75} Ti _{8,25} Cu _{7,5} Ni ₁₀ Be _{27,5}	563	-4445,5	28	25	1,053	1,0229
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	299	-2345,4	12	6	1,060	1,0259
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	426	-3337,4	34,5	/	1,061	1,0265
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	581	-4487,5	12,5	10	1,076	1,0330
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	419	-3221,6	35,9	/	1,081	1,0351
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	450,5	-3397,9	67,5	3	1,102	1,0442
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	345,6	-2574,8	30	3,5	1,116	1,0500
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	339,8	-2486,2	46,1	2,8	1,136	1,0588
Zr _{45,38} Ti _{9,62} Cu _{8,75} Ni ₁₀ Be _{26,25}	616	-4490,5	17,5	11,3	1,141	1,0606
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	440,2	-3169	72,3	3	1,155	1,0667
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	546,3	-3222,3	37,5	2	1,410	1,1752

CHAPITRE : IV

Analyses et discussions des résultats

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les principales analyses de corrélation statistiques simple relatives aux résultats de différents critères de GFA utilisés dans ce travail.

L'analyse des résultats de corrélation dans ce chapitre est divisée en trois groupes. Dans le premier groupe, nous avons effectué une analyse statistique entre les paramètres critiques R_c et d_{max} et les valeurs ΔG calculées par (07) types de formules théoriques issues de la littérature technique. Cette analyse visait à déterminer la meilleure formule analytique qui décrit l'énergie libre de Gibbs ΔG et pour des domaines de températures inférieures à la température ($T < T_m$).

Dans le deuxième groupe, nous avons effectué une analyse statistique de type corrélation linéaire simple entre le nouveau critère $RVDF^{MGs}$ et les paramètres critiques présentés par R_c et d_{max} .

Cette technique de validation par analyse statistique a été confortée récemment par Zhing long dans son nouveau papier [103]. L'auteur fait usage de la comparaison statistiques des valeur R^2 et r dans le paragraphe « Model évaluation indexes » : ce qui confirme l'exactitude de notre démarche.

Enfin, dans le troisième groupe, nous avons présentés une analyse récapitulative des différents calculs des modèles $RVDF^{MGs}$ et PV^{MGs} dans le domaine thermique $\Delta T_{l-g} = T_l - T_g$

IV.1. Choix de la formule de (ΔG)

Étant donné que l'énergie libre de Gibbs est variable en fonction de la température, dans notre première contribution nous avons divisé la région du liquide sous-refroidi ($T_m - T_g$) en trois sous-intervalles de températures. Nous avons ensuite testé les corrélations statistiques pour chaque sous-intervalle afin d'identifier la meilleure formule analytique de ΔG qui donne la meilleure aptitude à la vitrification des verres (GFA). Nous avons également déterminé le domaine de validité thermique de ces formules.

IV.1.1. Corrélation entre (ΔG) et le paramètre critique R_c

L'analyse de corrélation statistique est le seul outil permettant de trouver la relation entre deux ou plusieurs variables. Sur la base de résultats de calculs présentés dans les tableaux (III.1, III.2 et III.3), nous avons étudié la relation entre les valeurs ΔG (variable dépendante) calculées, selon sept (07) formules analytiques, et le paramètre critique R_c (variable indépendante).

Comme les valeurs de ΔG calculées selon ces formules analytiques dépendent de la variation de la température entre $T_m - T$ et ΔH_m , nous avons vérifié la relation en question pour des températures inférieures à T_m ($T < T_m$). Nous avons étudié trois domaines de température différents, à savoir :

- **Corrélations avec (R_c) pour ($340K < \Delta T_{m-g} < 450 K$)**

Sur la base des calculs reportés sur le tableau I.3, nous avons effectué une analyse de corrélation entre les valeurs de ΔG obtenus par les différentes formules analytiques sus-mentionnées en tableau II. 1 et le paramètre critiques R_c .

Sur un intervalle de température allant de 340 à 450 K, l'application de cette analyse sur (12) alliages métalliques multi-composants à base de -Zr a permis d'identifier le premier résultat intéressant de l'analyse en composantes principales (ACP), représenté par la matrice de corrélation (une capture d'écran de l'interface du logiciel STATISTICA pour une corrélation entre les deux variables étudiées) :

Tableau IV. 1. Matrice de corrélation de (ΔG) et R_c pour ($340K < \Delta T_{m-g} < 450 K$)

Correlations (Rc-DG lad.)							
Marked correlations are significant at p < .05000							
N=12 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Trunbull	Hoffman	T & S	Lad-2	Lad-1	Singh & Holz	Ji & Pan
Rc (K/s)	0.664880	0.570077	0.699848	0.539199	0.545417	0.648958	0.595605

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que la relation entre les valeurs de ΔG calculés selon les différentes formules analytiques et le paramètre critique R_c est faiblement corrélée. En effet, pour l'ensemble des corrélations étudiées la valeur du coefficient de corrélation « r » est comprise entre (0,55 et 0.70).

Dans l'intervalle de temperature $\Delta T_{m-g} = T_m - T_m$ allant de [340-450] (K), la ΔG calculée par l'équation analytique de (**T & S**) présente la meilleure corrélation avec le paramètre R_c ($r= 0,70$) comparativement aux autres équations, suivie de ΔG calculée par l'équation de (**Turnbull**) avec une corrélation légèrement plus faible ($r=0,66$), de ΔG calculée par l'équation de (**Singh et Holz**) ($r=0,65$), de ΔG calculée par l'équation de (**Ji & Pan**)

($r = 0,6$). En fin, les ΔG calculées par l'équation de (**Hoffman**), (**Lad-1**) et (**Lad-2**) présentent des corrélations faibles avec R_c ($r < 0,60$).

- **Corrélation de (ΔG) avec (R_c) dans l'intervalle ($200 \text{ K} < \Delta T_{m-g} < 320 \text{ K}$)**

Dans cette étape, sur la base des calculs présentés dans le tableau III. 2, une analyse de corrélation statistique a été effectuée entre les valeurs de ΔG calculées par les différentes formules analytiques d'un côté et les valeurs du paramètre R_c de l'autre côté, pour un intervalle de température allant de 200 à 320 K.

Les résultats de l'analyse de corrélation, appliquées à (10) alliages métalliques multi-composants pour des systèmes à base de -Zr et -La, sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2. Matrice de corrélation entre (ΔG) et R_c pour ($200 \text{ K} < \Delta T_{m-g} < 320 \text{ K}$)

Correlations ($R_c = f(DG(m-g))$)							
Marked correlations are significant at $p < .05000$							
N=10 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Trunbull	Hoffman	T & S	Lad-1	Lad-2	Singh & Holz	Ji & Pan
R_c (K/s)	-0.874619	-0.887541	-0.822779	-0.883966	-0.879212	-0.884893	-0.892674

L'analyse des résultats du tableau montre que l'ensemble des valeurs de ΔG calculées par les différentes formules analytiques présentent une relation très forte et négative (inversement proportionnelle) avec le paramètre R_c . La majorité des valeurs du coefficient « r » sont très proches les unes des autres et supérieures ou égales à 0,82.

Pour cette corrélation, la valeur la plus élevée du coefficient de corrélation ($r = 0,89$) est obtenue par la corrélation entre R_c et ΔG calculé par la formule de (Ji & Pan). En revanche, la plus faible valeur du coefficient de corrélation ($r = 0,82$) est obtenue par la corrélation entre ΔG calculé par l'équation (T&S) et R_c .

- **Corrélation de (ΔG) avec (R_c) dans l'intervalle ΔT_{m-x}**

Sur la base des résultats rassemblés dans le tableau III.3 ; pour un intervalle de température compris de la température de fusion T_m et la température de cristallisation ($T = T_x < T < T_m$), le tableau IV.3 présente les résultats de l'analyse de corrélation entre les valeurs de ΔG

calculées par les mêmes formules analytiques utilisées précédemment et le paramètre expérimental R_c appliqué à 12 alliages métalliques à base de -Zr et -La.

Tableau IV. 3. Matrice de corrélations entre (ΔG) et R_c pour l'intervalle ΔT_{m-x}

Correlations (Rc DG x-g formles) Marked correlations are significant at $p < .05000$ N=12 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Turnbull	Hoffman	T&S	Lad-1	Lad-2	Singh & holz	Ji & Pan
R_c (K/s)	-0.792509	-0.796882	-0.785265	-0.799734	-0.797044	-0.794447	-0.797935

Selon les valeurs des coefficients de corrélation présentés dans le tableau ci-dessus, on observe que les valeurs de ΔG obtenues par différentes formules analytiques présentent une relation négative (inversement proportionnelle) et fortement corrélée au paramètre R_c .

Les coefficients de corrélation « r » pour l'ensemble des équations de ΔG sont tous proches de 0,80 et sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour l'intervalle de température ($200 \text{ K} < \Delta T_{m-g} < 320 \text{ K}$).

IV.1.2. Corrélation entre (ΔG) et le paramètre critique d_{max}

Sur la base des calculs présentés dans le tableau III.4, une analyse de corrélation a été menée entre les valeurs de ΔG et le deuxième paramètre critique de la GFA, d_{max} .

La corrélation a été appliquée à une gamme de températures allant de T_m à T_g , pour des systèmes d'alliages multi-composants à base de -Zr, -Mg et -La. Le tableau IV.4 présente les résultats de corrélation pour l'ensemble des formules analytiques utilisées précédemment.

Tableau IV. 4. Matrice de corrélation entre (ΔG) et d_{max} pour l'intervalle ΔT_{m-g}

Correlations (Rc-DG lad.) Marked correlations are significant at $p < .05000$ N=20 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Trunbull	Hoffman	T & S	Lad-2	Lad-1	Singh & holz	Ji & Pan
d_{max} (mm)	0.733542	0.785485	0.667499	0.785432	0.783844	0.751052	0.780309

D'après le tableau ci-dessus, on constate que les valeurs de ΔG calculées par sept formules analytiques présentent une forte corrélation positive avec le paramètre critique d_{\max} . Les coefficients de corrélation « r » sont tous supérieurs à 0,67, mais inférieurs à ceux obtenus avec le premier paramètre critique R_c pour la même plage et/ou l'intervalle de température (voir tableau IV.2).

Le coefficient de corrélation le plus élevé ($r = 0,78$) est obtenu entre R_c et les valeurs de ΔG calculé par les équations Ji & Pan, Lad2, Lad1 et Hoffman. Les valeurs suivantes sont obtenues : 0,75 et 0,73 pour les équations S&H et Trumbull, respectivement. La valeur la plus faible ($r = 0,68$) est obtenue avec ΔG calculé par l'équation T&S.

À partir de l'analyse des corrélations précédemment obtenues entre les valeurs de ΔG calculées selon différents types de formules analytiques et les deux paramètres critiques R_c et d_{\max} , nous constatons que ces formules présentent des corrélations faibles, fortes et très fortes avec R_c et d_{\max} pour des plages de températures respectivement dans les intervalles de température ($340\text{K} < \Delta T_{m-g} < 450\text{K}$), ($200\text{K} < \Delta T_{m-g} < 320\text{K}$) et ($T_x < T < T_m$).

En outre, les coefficients de corrélation obtenus indiquent que les formules étudiées sont valables et donnent des valeurs de ΔG plus proches et similaires. Cependant, elles ne sont pas toujours adaptées pour des intervalles de température plus élevés. Le tableau suivant récapitule les coefficients de corrélation que nous avons obtenus précédemment.

Tableau IV. 5. Valeurs des coefficients « r » relative aux corrélations de (ΔG) avec R_c et d_{\max}

Domaine thermique (K)		Turnbull	Hoffman	T&S	Lad-1	Lad-2	S & H	Ji & Pan
R_c	$340 < \Delta T_{m-g} < 450$	0,665	0,570	0,699	0,545	0,539	0,649	0,596
	$200 < \Delta T_{m-g} < 320$	- 0,875	- 0,888	- 0,823	- 0,884	- 0,879	- 0,885	- 0,893
	$T_x < T < T_m$	- 0,793	- 0,797	- 0,785	- 0,799	- 0,797	- 0,794	- 0,798
d_{\max}	$T_x < T < T_m$	0,734	0,785	0,667	0,784	0,785	0,751	0,780

D'après le tableau présenté, il est clair que l'équation analytique de Ji & Pan ($\Delta G = \frac{2\Delta H_m \Delta T}{T_m} \left(\frac{T}{T_m+T} - \frac{\Delta T^2 T_m}{3(T_m+T)^3} \right)$) est la meilleure équation pour évaluer ΔG , car elle possède le plus grand coefficient de corrélation statistique ($r = 0,893$) comparé aux autres équations. Ce coefficient de corrélation élevé nous assure qu'il s'agit de l'équation la plus fiable pour calculer ΔG . Cela implique que la relation entre la capacité thermique ΔC_p et la température suit un comportement hyperbolique. Par conséquent, l'équation de Ji & Pan constitue la meilleure relation sur laquelle se baser pour calculer et déterminer les valeurs de ΔG dans le domaine du liquide sous-refroidi.

IV.1.3. Analyse de la régression de (ΔG) proposé dans l'étude

Afin d'étudier graphiquement la variation des valeurs de ΔG calculées selon différentes expressions en fonction de R_c , nous avons effectué une analyse de régression entre les valeurs de ΔG calculées selon l'équation de Ji et Pan, que nous avons sélectionnée comme meilleure formule analytique, et le paramètre critique R_c . La figure IV.1 illustre cette variation.

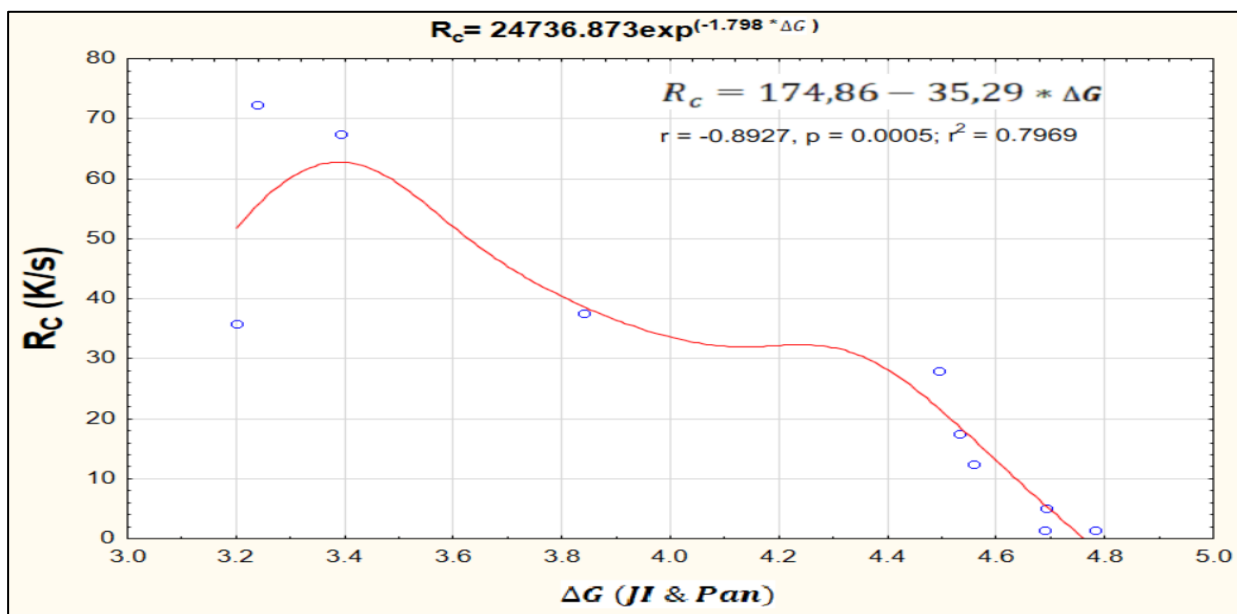


Figure IV. 1. Variation des valeurs de R_c en fonction des valeurs de (ΔG) calculés par l'expression de (Ji & Pan).

À partir de la figure IV.1, l'expression de $R_c = f(\Delta G)$ obtenue par le logiciel STATISTICA est décrite par la fonction suivante :

$$R_c = 24736,873 * \exp(-1,798 * \Delta G) \quad (51)$$

Cette relation permet d'estimer les valeurs R_c lorsque ΔG est facilement mesurable à partir des mesures de DSC/DTA.

La valeur élevée du coefficient de détermination ($R^2 = 0,80$) indique que les paramètres R_c et ΔG sont fortement corrélés. Cela signifie que les variations de R_c sont fortement liées aux variations de ΔG . Le nuage de points est très proche de l'allure du graphe, ce qui confirme cette corrélation.

Dans la littérature technique, la majorité absolue des calculs de ΔG obtenus par les scientifiques et les chercheurs selon les différentes expressions analytiques montrent que les valeurs sont très proches pour l'ensemble des équations, avec de petites dérivations par rapport aux résultats expérimentaux.

Grâce à la méthode de corrélation statistique et à l'analyse des données de l'analyse des composantes principales (ACP), nous avons également obtenu des résultats similaires et proches pour les valeurs de ΔG , avec de petits écarts entre elles. Cela nous permet de dire que nos résultats sont également très proches des résultats expérimentaux.

Les résultats précédents justifient la restriction des formules aux domaines de température compris entre la température de fusion et la température de transition vitreuse ($T_m - T_g$), au lieu des domaines plus larges, tels que la température de fusion et la température du liquidus ($T_l - T_g$). Cette restriction est totalement en accord avec ce qui existe dans la littérature technique.

IV.2. Analyse et évaluation statistique du modèle (RVDF^{MGs})

Nous rappelons que nous avons proposé deux formulations pour évaluer la GFA^{MGs}, comme indique dans l'équation N° 46 du Chapitre III de la Partie B.

- La 1^{ère} sera considérée dans l'intervalle de température ΔT_{l-g} selon l'expression :

$$\text{RVDF}_{l-g}^{\text{MGs}} = \left| \frac{\mathcal{R} \cdot \Delta T_{l-g}}{\Delta G_{l-c}} \right| = \mathcal{R} \cdot \left(\frac{[\Delta T]_{T_g}^{T_l}}{[G]_s^l} \right) = \mathcal{R} \cdot \left(\frac{(T_l - T_g)}{G_l - G_s} \right) \quad (52)$$

- La 2^{ème} sera exprimée dans l'intervalle ΔT_{x-g} selon l'expression :

$$\text{RVDF}_{x-g}^{\text{MGs}} = \left| \frac{\mathcal{R} \cdot \Delta T_{x-g}}{\Delta G_{x-c}} \right| = \mathcal{R} \cdot \left(\frac{[\Delta T]_{T_g}^{T_x}}{[G]_s^l} \right) = \mathcal{R} \cdot \left(\frac{(T_x - T_g)}{G_x - G_s} \right) \quad (53)$$

À l'aide du logiciel STATISTICA, version 12.5.192.7 (2019), des tests de corrélation statistique seront effectués entre les deux paramètres technologiques critiques (R_c , d_{\max}) et le nouveau critère proposé, avec ses deux formulations de $RVDF^{MGs}$. Les résultats corrélés seront ensuite comparés à ceux obtenus avec d'autres critères de catégories différentes (thermiques, cinétiques et thermodynamiques).

IV.2.1. Corrélation entre $RVDF^{MGs}$ et le paramètre critique R_c .

À partir des résultats de calcul présentés dans le Tableau III.5, page 70, nous avons réalisé une analyse de corrélation statistique entre le nouveau critère $RVDF^{MGs}$ et six paramètres thermiques couramment utilisés en littérature, à savoir : T_{rg} , α , γ , γ_m , k et ϖ d'un côté, et le paramètre technologique R_c de l'autre côté. Cette analyse a été appliquée à des domaines thermiques situés dans la région du liquide sous refroidi ($T_l - T_g$ et $T_x - T_g$), pour les mêmes alliages métalliques mentionnés dans le tableau III.5. Elle a permis d'obtenir les coefficients de corrélation présentés dans le tableau IV.6.

En outre, nous avons réalisé une analyse de corrélation statistique entre le critère critique R_c d'un côté et le nouveau critère théorique $RVDF^{MGs}$, le critère cinétique (m : indice de fragilité) et les deux critères thermodynamiques $\dot{\gamma}$ et γ^* d'un autre côté, afin de comparer les résultats de corrélations entre les différentes catégories de la GFA. Les analyses ont porté toujours sur les deux intervalles de température $T_l - T_g$ et $T_x - T_g$. Les résultats sont présentés en annexe 1.

Tableau IV. 6. Matrice des corrélations des critères thermiques et $RVDF^{MGs}$ avec R_c .

Correlations (RVDF A)								
Marked correlations are significant at $p < .05000$								
N=22 (Casewise deletion of missing data)								
Variable	Trg	Gamma	Gamma _m	k	Omega	Alpha	RVDF (x-g)	RVDF (l-g)
Rc(K/s)	-0.712112	-0.673734	-0.646563	-0.379386	-0.399670	-0.702076	-0.149746	0.843144

Le tableau IV.6 montre que le critère $RVDF^{MGs}$, nouvellement proposé, a le coefficient de corrélation le plus élevé parmi tous les critères de GFA étudiés ($r = 0,843$). Cela indique qu'il existe une solide corrélation en sens positive entre ce critère $RVDF_{(l-g)}^{MGs}$ et le critère technologique R_c . En revanche, le même critère présente une faible corrélation avec R_c dans le domaine de température $T_x - T_g$ ($r = -0,14$).

Le paramètre est de T_{rg} le second paramètre le plus corrélé avec R_c , avec un coefficient de corrélation de -0,71. Les paramètres α , γ et γ_m sont également fortement corrélés en sens négative avec le paramètre critique R_c , avec des coefficients de corrélation respectifs de -0,70, -0,67 et -0,65. Les paramètres k et ω de la GFA sont faiblement corrélés à R_c , et présentent une relation d'inverse proportionnalité. Les coefficients corrélations respectives sont de -0,38 et -0,40.

IV.2.2. Corrélation entre $RVDF^{MGs}$ et le paramètre critique d_{max}

Sur la base des résultats des calculs présentés dans le tableau III.6, une analyse de corrélation statistique a été effectuée entre le nouveau critère $RVDF^{MGs}$ et le paramètre technologique d_{max} . Les résultats de ces corrélations sont comparés à ceux des corrélations des critères thermiques (T_{rg} , α , γ , γ_m , k et ω) obtenus avec le paramètre d_{max} . Ces résultats sont rassemblés dans le tableau IV.7.

De plus, les résultats de la corrélation statistique entre le nouveau critère théorique $RVDF^{MGs}$, avec ses deux formulations mentionnées en page 82, et le paramètre critique d_{max} ont été comparés à celles obtenues entre les critères des autres catégories de la GFA et d_{max} . Ces critères sont : le critère cinétique (m : indice de fragilité) et les deux critères thermodynamiques γ' et γ^* . L'ensemble des résultats est regroupés en annexe 1.

Tableau IV. 7. Matrice des corrélations des critères thermiques et $RVDF^{MGs}$ avec d_{max} .

Correlations (RVDF A)								
Marked correlations are significant at $p < .05000$								
N=16 (Casewise deletion of missing data)								
Variable	T_{rg}	Gamma	Gamma _m	k	Omega	Alpha	RVDF (x-g)	RVDF (l-g)
d_{max} (mm)	0.369857	0.142886	0.126438	0.216385	0.206987	0.215357	0.000613	-0.403974

À partir des valeurs du coefficient de corrélation présentées dans le tableau précédent, il apparaît clairement que l'ensemble des critères de GFA présente des corrélations et ou/relations très faibles avec le paramètre technologique d_{max} .

Dans l'intervalle de température $T_1 - T_g$, le nouveau critère $RVDF_{1-g}^{MGs}$ présente la corrélation négative la plus élevée ($r = -0,40$). Cette valeur est considérée comme significative, car elle est supérieure au seuil de 0,30. Elle est suivie par le critère T_{rg} ($r = 0,37$), puis par les trois critères, k , ω et α ($r = 0,21$), et enfin par les deux critères γ , γ_m ($r \cong 0,14$).

En revanche, notre critère $RVDF_{x-g}^{MGs}$ présente une corrélation presque nulle avec le paramètre d_{max} dans l'intervalle de température $T_x - T_g$. En effet, la valeur de la corrélation ($r = 0,0006$) est non significative, ce qui indique qu'il n'existe aucune relation entre les deux paramètres.

IV.2.3. Analyse de régression entre (R_c , d_{max}) et $RVDF_{(l-g)}^{MGs}$

Sur la base des analyses de corrélations effectuées précédemment entre le nouveau critère $RVDF_{MGs}$ avec ses deux formulations et les paramètres R_c et d_{max} , ainsi que sur les résultats des comparaisons avec les autres catégories de GFA (thermiques, cinétiques et thermodynamiques), nous concluons que le nouveau critère $RVDF^{MGs}$ est plus efficace et le plus adapté dans l'intervalle ($T_l - T_g$) que dans l'intervalle ($T_x - T_g$).

En raison des faibles corrélations des $RVDF^{MGs}$ dans l'intervalle $T_x - T_g$, nous avons été contraints d'exclure cette région de nos calculs, analyses et comparaisons. Le reste de l'étude s'est donc concentré sur la région totale du liquide sous-refroidi $T_l - T_g$.

L'analyse de régression entre le paramètre R_c et le nouveau critère $RVDF_{l-g}^{MGs}$ pour le domaine thermique $T_l - T_g$ confirme graphiquement l'intensité de la relation entre les deux propriétés, comme la montre la figure IV.2.

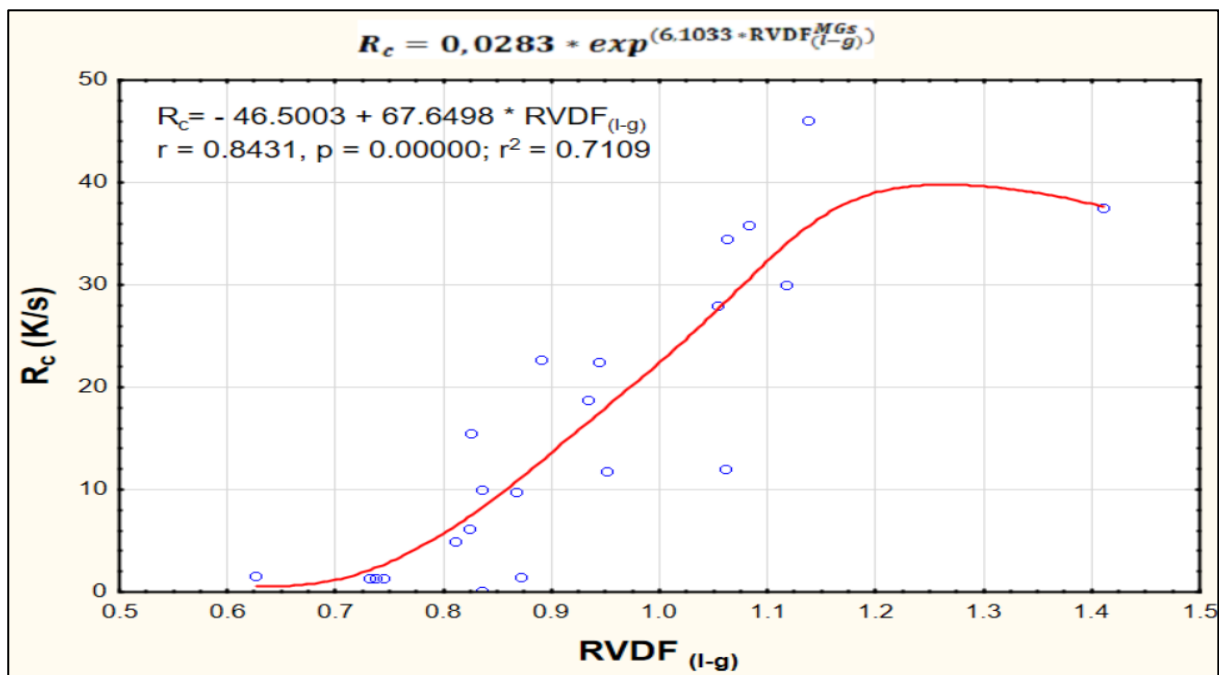


Figure IV. 2. Variation des valeurs de R_c en fonction des valeurs de $RVDF_{(l-g)}^{MGs}$

La figure précédente montre que le nuage du point est moins dispersé autour de la courbe (alignés sur la courbe), ce qui suggère qu'il ya une interrelation entre le paramètre R_c et le nouveau critère $RVDF_{1-g}^{MGs}$.

En outre, la valeur élevée du coefficient de détermination ($R^2 = 0,71$) calculé à l'aide du programme de régression (à partir de la droite de régression) suggère qu'il existe une solide corrélation entre la vitesse de refroidissement critique R_c et le nouveau critère $RVDF_{1-g}^{MGs}$. Cela signifie que 71% des valeurs de la variable dépendante R_c peut être prédit et ou/ expliquer à partir des valeurs de la variable indépendantes $RVDF_{1-g}^{MGs}$. L'équation suivante décrit cette relation approximativement :

$$R_c = 0,02838 * \exp^{(6,1033 * RVDF_{1-g}^{MGs})} \quad (54)$$

Cette relation nous permet d'estimer les valeurs de R_c à partir des valeurs calculées de $RVDF_{1-g}^{MGs}$. Elle permet également de comparer ces valeurs aux données expérimentales réelles.

De plus, la représentation graphique de la corrélation statistique entre le deuxième paramètre critique d_{max} et le nouveau critère $RVDF_{1-g}^{MGs}$ pour le domaine thermique $(T_1 - T_g)$ a confirmé l'intensité de la relation entre ces deux paramètres, comme la montre la figure IV.3.

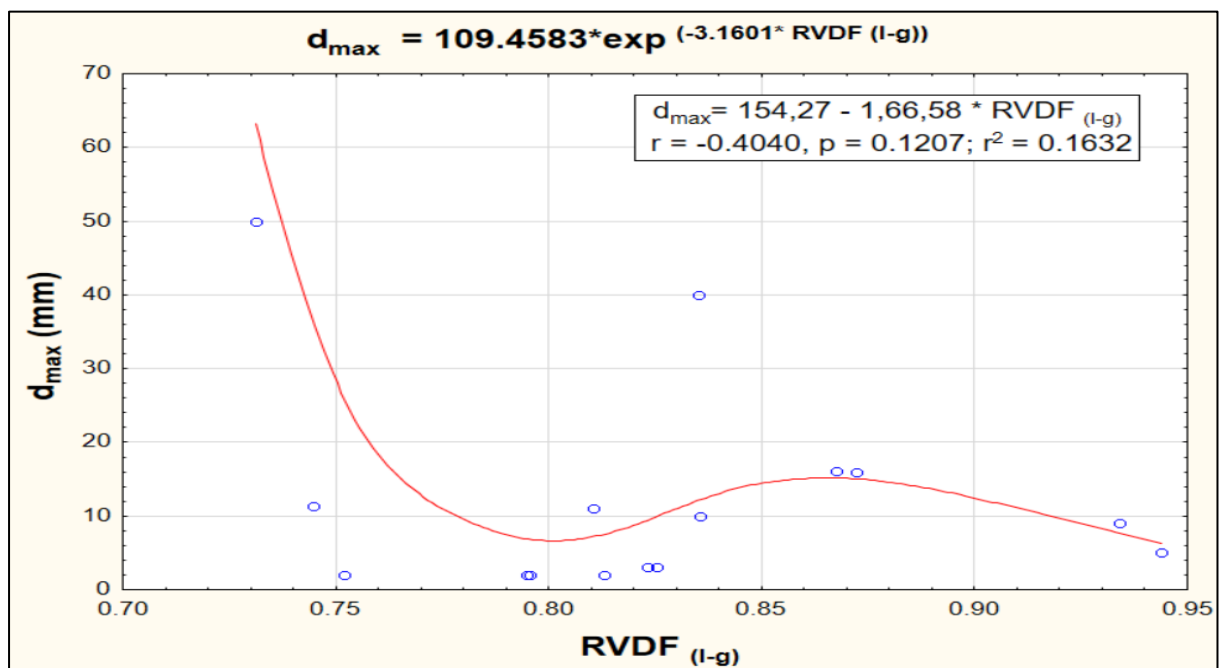


Figure IV. 3. Variation des valeurs de d_{max} en fonction des valeurs de $RVDF_{1-g}^{MGs}$

Sur la figure IV.3, le nuage de points représentant les valeurs et ou / les coordonnées de d_{\max} et $RVDF_{1-g}^{MGs}$ sont plus dispersés de l'allure de la courbe, ce qui indique une faible qualité d'ajustement. Par conséquent, il existe une faible dépendance entre ces deux variables.

La valeur faible du coefficient de détermination ($R^2 = 0,16$), obtenue par la méthode de régression linéaire selon la méthode du moindre carré, indique également qu'il existe une très faible corrélation entre d_{\max} et $RVDF_{1-g}^{MGs}$. Cela signifie que 16 % des valeurs de la variable dépendante d_{\max} peut être expliquée et ou/prédire par les valeurs de la variable indépendante $RVDF_{1-g}^{MGs}$. La relation mathématique qui relie les variables en question peut être exprimée sous la forme suivante :

$$d_{\max} = 109,458 * \exp^{(-3,1603 * RVDF_{1-g}^{MGs})} \quad (55)$$

Il est important de noter que les coefficients de corrélation « r » ou de détermination « R^2 » obtenus avec le paramètre d_{\max} sont généralement inférieurs à ceux obtenus avec le paramètre R_c . Cette différence peut s'expliquer par l'influence de plusieurs facteurs externes (extrinsèques), tels que : le processus de fabrication, la présence d'impuretés, ou un mauvais état de surface.

IV.3. Analyse et discussions des valeurs du potentiel de vitrification (pV^{MGs})

Au point précédent, nous avons démontré la pertinence du critère proposé ($RVDF^{MGs}$) pour évaluer l'Aptitude à la Vitrification des alliages métalliques en restreignant l'intervalle de température à $\Delta T_{1-g} = T_1 - T_g$. Notre modèle de calcul est inspiré de l'expression classique de la Force Motrice de Cristallisation (CDF) que nous inversons et appliquons dans cet intervalle de température restreint à ΔT_{1-g} .

Les valeurs ainsi calculées de $RVDF_{1-g}^{MGs} = \text{Abs}(8,314. (\Delta T_{1-g} / \Delta G))$ sont reportées sur le Tableau III.7 en page 73 ; elles varient dans un intervalle [0,67 à 1,410] pour les 34 alliages multicomposant (considérés comme représentatifs de 04 familles différentes) :

Cet intervalle peut s'élargir selon l'augmentation des valeurs ΔT_{1-g} et/ou la diminution de celles de ΔG . Le plus probable sera certainement atteint avec des matériaux exprimant leur

(AV) par des enthalpies/ chaleurs de formation plus grandes et des eutectiques plus profonds : ceci renvoie aux conditions phénoménologiques exprimées par A. Inoué [1,9] (**reproduits au point P.II. I.1.1. Origine et développement du modèle RVDF de la présente thèse**). L'intervalle des valeurs pourrait alors passer des valeurs [0,67 à 1,410] à [$\approx 10^{-2}$ à $\approx 10^2$].

Les calculs de valeur de ce potentiel sont reportés au Tableau récapitulatif (**III.8**) (résumé, pour les alliages étudiés, des caractéristiques principales ΔT , ΔG , R_c , D_{\max} , $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs}).

Nous remarquons que nous aurons conservé la hiérarchisation établie selon $RVDF^{MGs}$ mais en basculant de l'intervalle [0,674 à 1,410] à un nouvel intervalle [0,854 à 1,175] sans modifier ni le sens ni l'analyse des résultats obtenus.

*) l'alliage $La_{66}Al_{14}Cu_{20}$ est celui qui procède la meilleur GFA avec les caractéristiques : $RVDF_{(l-g)}^{MGs} = 1,41$; $pV_{(l-g)}^{MGs} = 1,175$; $d_{\max} = 2$ mm ; $R_c = 37,5$ K/s et la valeur la plus basse de ($T_g = 395K$)

**) l'alliage $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ est celui qui procède la plus faible GFA (il vitrifie en toutes circonstances) avec les caractéristiques $RVDF_{(l-g)}^{MGs} = 0,674$; $pV_{(l-g)}^{MGs} = 0,854$; $R_c = 100K/s$; $d_{\max} = 1,5$ mm) et la valeur la plus élevé de ($T_g = 637K$).

En tout état des valeurs ΔT et ΔG , le minimum de pV^{MGs} sera toujours positif et supérieur à zéro ($pV^{MGs} > 0,01$) ; le maximum ne saurait atteindre 2,0 ($pV^{MGs} = 1,175$) dans notre banque de données).

L'astuce algébrique proposée permettra de relativiser l'Aptitude à la Vitrification (exprimée par $RVDF^{MGs}$) autour d'une valeur $pV^{MGs} = 1,00$. Ainsi, nous pourrons statuer que :

- *) **si $pV < 0,1$: le potentiel de Vitrification est très faible ;**
- *) **si $0,11 \leq pV \leq 0,74$ le potentiel de Vitrification est faible ;**
- *) **si $0,75 \leq pV < 1,24$: le potentiel de Vitrification est moyen ;**
- *) **si $1,25 \leq pV < 1,90$: le potentiel de Vitrification est FORT ;**
- *) **si $pV > 1,99$: le potentiel de Vitrification est TRES FORT.**

Nous tenons à faire cette remarque importante que, puisque $pV_{(1-g)}^{MGs}$ est une extension arithmétique de $RVDF_{(1-g)}^{MGs}$, ce potentiel est automatiquement corrélé de la même façon et avec les mêmes intensités que $RVDF_{(1-g)}^{MGs}$ avec R_c et/ou d_{max} .

IV.4. Influence de la composition chimique sur ($RVDF^{MGs}$; pV^{MGs})

La banque de données de travail a porté sur des familles différentes de verres métalliques (VM) selon leur composition chimique (à base de Pd, ou de Mg ou de La ou de Zr). Parmi eux, les alliages à base de Zr font partie des verres métalliques multi-composants les plus étudiés [1,7].

Les alliages à base de Zr présentent de bonnes propriétés mécaniques, notamment une dureté et une résistance élevées à la traction, à la flexion ; une ténacité (énergie de rupture par impact) élevée en plus d'une bonne coulabilité et une bonne usinabilité ainsi qu'une stabilité élevée à la corrosion [104 -106]. Ils sont également connus comme des formateurs de verre faciles et comme des alliages appropriés à préparer sous une forme amorphe massique [9]. Ainsi, ayant une taille à l'échelle centimétrique, les verres métalliques massifs (BMGs) permettent d'être développés comme de bons matériaux structuraux et fonctionnels [7,108].

IV.4.1 Influence des éléments constitutifs de l'alliage

Le premier BMG à base de Zr avec Pd a été préparé au début des années 1980 par Turnbull. Plus tard, un grand nombre de BMGs à base de Zr et (Al et/ou La et/ou Cu et/ou Mg et/ou Ag) ont été développés par Inoue et ses collègues [109] et Johnson [104]. Le système Zr-Al-TM a également été étudié, montrant une grande région de liquide surfondu.

Les alliages multi-composants à base de Zr offrent une capacité de formation de verre nettement plus grande en raison de leur vitesse de refroidissement critique relativement plus faible et de leur taille de formation de verre critique plus grande par rapport aux systèmes binaires étudiés.

Les éléments d'addition supplémentaires améliorent les propriétés d'exploitation, stabilisent la phase liquide, empêchent le processus de cristallisation mais peuvent quelques fois altérer la GFA du matériau ainsi formulé.

L'amélioration de cette Aptitude à la Vitrification dans les alliages amorphes à base de Zr+(Al-Ni) pourrait être liée à une configuration atomique optimale obtenue avec la dissolution d'Al et à une densité de tassement à courte portée accrue de la phase amorphe [109-110].

L'addition d'autres éléments peut améliorer quelques propriétés mécaniques mais entrave sérieusement la GFA.

Les compositions chimiques et les valeurs associées de $R_{VDF}^{MGs}_{(1-g)}$, $pV^{MGs}_{(1-g)}$, R_c , d_{max} et ΔG de quelques alliages multi-composants à base de zirconium, sélectionnés à partir des tableaux III.5 et III.6, sont indiquées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Valeurs de $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs} calculés en fonction des données de (12) alliages métalliques à base de -Zr [5-9,32,35,97-101].

Alliages	$\Delta T(l-g)$	$\Delta G (J/mol)$	$R_c(K/s)$	$Tg(K)$	$RVDF^{MGs}$	pV^{MGs}	Zr	Ti	Al	Ni	Cu	Be
Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	373,00	-4244,60	1,40	705	0,731	0,880035	41,2	13,8	0	10	12,5	22,5
Zr _{38,5} Ti _{16,5} Ni _{9,75} Cu _{15,25} Be ₂₀	373,00	-4213,30	1,40	623	0,736	0,882532	38,5	16,5	0	9,75	15,25	20
Zr _{39,88} Ti _{15,12} Ni _{9,58} Cu _{13,77} Be _{21,65}	377,00	-4211,00	1,40	629	0,744	0,886341	39,88	15,12	0	9,58	13,77	21,65
Zr _{42,63} Ti _{12,37} Ni ₁₀ Cu _{11,25} Be _{23,75}	434,00	-4455,50	5,00	623	0,810	0,916089	42,63	12,37	0	10	11,25	23,75
Zr _{64,5} Al _{9,2} Cu _{13,1} Ni _{13,2}	480,40	-4855,10	6,20	622	0,823	0,921842	64,5	0	9,2	13,2	13,1	0
Zr _{63,8} Al _{11,4} Cu _{17,2} Ni _{7,6}	481,92	-4856,90	15,50	671	0,825	0,922872	63,8	0	11,4	7,6	17,2	0
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	468,50	-4665,40	10,00	676,7	0,835	0,927326	57	5	10	8	20	0
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	517,00	-4958,70	9,80	655,1	0,867	0,941560	66	0	8	14	12	0
Zr ₆₅ Al _{7,5} Cu _{17,5} Ni ₈ Ti ₂	511,10	-4875,90	1,50	656,5	0,871	0,943629	65	2	7,5	8	17,5	0
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	538,50	-5033,30	22,70	662,3	0,889	0,951604	66	0	8	19	7	0
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	513,40	-4490,10	11,78	657,2	0,951	0,978483	66	0	9	9	16	0
Zr _{46,75} Ti _{8,25} Ni ₁₀ Cu _{7,5} Be _{27,5}	563,00	-4445,30	28,00	622	1,053	1,022931	46,75	8,25	0	10	7,5	27,5

Une première lecture des résultats confirme leur Aptitude moyenne à la Vitrification : ils possèdent tous des valeurs moyennes du potentiel de Vitrification $pV^{MGs} = [0,88 \text{ à } 1,02]$ avec des valeurs de vitesse critique de refroidissement $R_c = [1,40 \text{ à } 28,0]$ K/s et des épaisseurs maximales atteignables $d_{max} = [0,75 \text{ à } 11,10]$ mm. Ces valeurs sont résumées sur le tableau des statistiques descriptives de cette banque de données présentées ci-dessous :

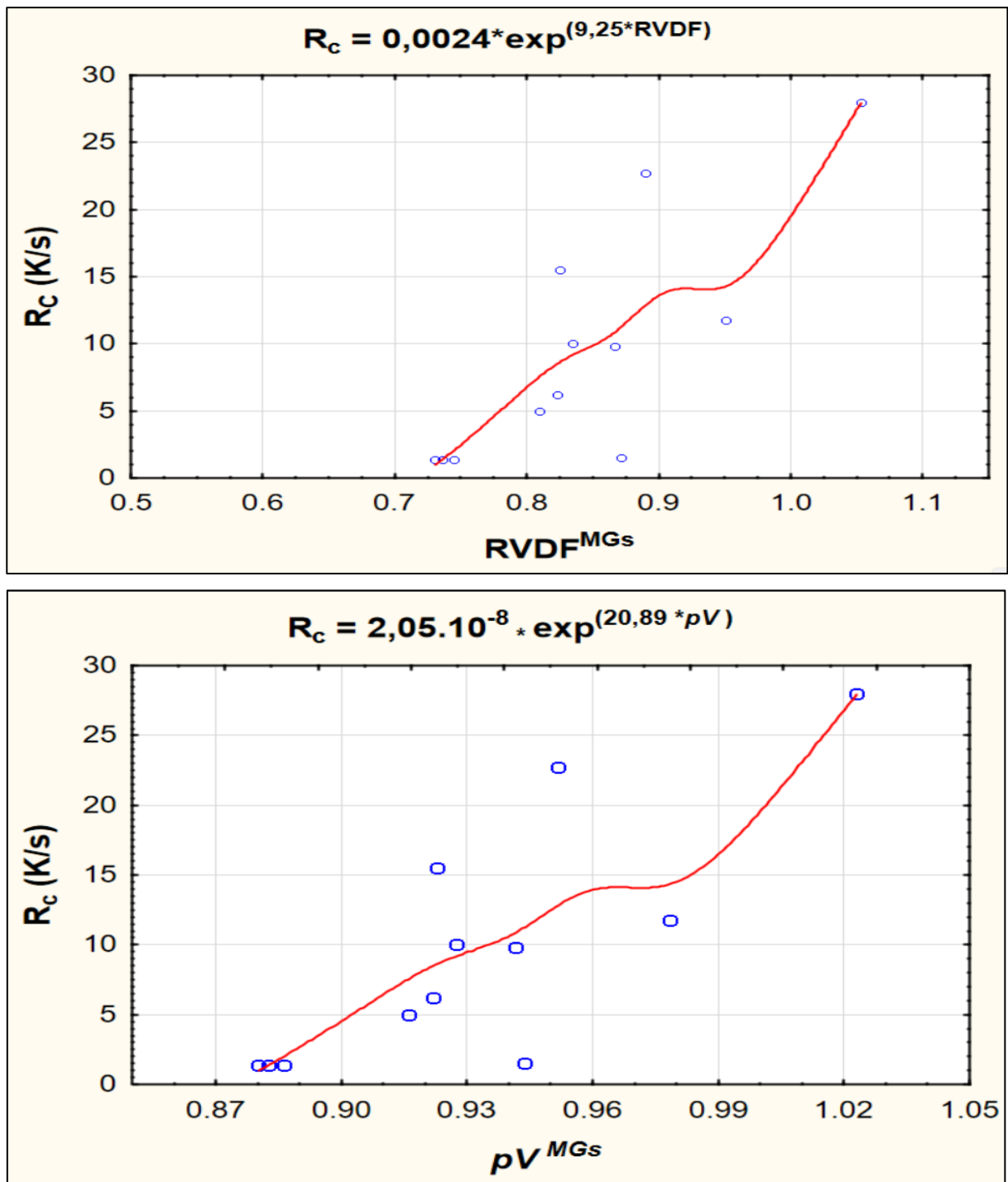
Tableau IV. 9. Statistiques descriptives des données des alliages amorphes à base de -Zr.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet2 in RVDF PV Phy			
	Mean	Minimum	Maximum	Std. Dev.
Tg	646,98	622,00	676,70	20,1428
Ti	1116,22	996,00	1200,80	77,5827
DTlg	469,24	373,00	563,00	66,1482
DG	-4608,76	-5033,30	-4211,00	303,1686
Rc	9,56	1,40	28,00	8,7903
Dmax	4,40	0,75	11,10	3,4114
RVDF	0,84	0,73	1,05	0,0929
pV	0,93	0,88	1,02	0,0413
Zr	54,77	38,50	66,00	11,8569
Ti	6,09	0,00	16,50	6,7205
Al	5,26	0,00	11,40	4,7487
Ni	10,68	7,60	19,00	3,2576
Cu	13,59	7,00	20,00	3,9075
Be	9,62	0,00	27,50	12,0058

L'étude statistique précédent et leurs interprétations graphiques (**Figure. IV.4**) révèle une très forte corrélation de $RVDF^{MGs}$ et pV^{MGs} avec R_c ($r \approx 0,802$) et ceci a déjà été démontré au Chapitre II section II.2.1. Cette série d'alliages de la même famille (à base de -Zr; %Zr = [38,50 à 66,00] présente des valeurs $pV^{MGs} = [0,88 \text{ à } 1,02]$.

Tableau IV.10. Statistiques de corrélations des données des alliages amorphes à base de Zr.

Correlations (Spreadsheet2 in RVDF PV PhysMM)							
Marked correlations are significant at $p < ,05000$							
N=12 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Rc	Zr	Ti	Al	Ni	Cu	Be
RVDF	0,801885	0,442772	-0,521844	0,241636	0,119904	-0,339313	-0,162843
pV	0,801262	0,451647	-0,530169	0,250850	0,122528	-0,335538	-0,172532



Il est d'usage académique de proposer la corrélation de la vitesse critique de refroidissement R_c (the Cooling rate) avec le critère de la GFA proposé. Les valeurs R^2 (coefficient de détermination) peuvent donner une idée sur l'efficacité et de la cohérence des

différents critères GFA. Plus la valeur R^2 est élevée, meilleure sera la corrélation entre le critère GFA proposé et R_c . Les valeurs du coefficient de corrélation dans notre cas d'étude sont :

$$R_c = 24.10^{-4} \cdot \exp^{(8,26 \cdot RVDF)}; (RVDF: R_c): r = 0,8019; r^2 = 0,6430 \quad (56)$$

$$R_c = 2,05.10^{-8} \exp^{(20,9 \cdot pV)}; (pV: R_c): r = 0,8013; r^2 = 0,6420 \quad (57)$$

Ainsi, l'Aptitude à la Vitrification est exprimable selon R_c (et d_{max} quelques fois, si les données sont disponibles) par les modèles mathématiques proposés : $RVDF^{MGS}$ et pV^{MGS} . Dans TOUS les cas, cette propriété est la conséquence de la composition chimique du matériau. Par conséquent, la question qui mérite d'être posée est : " quelle est l'influence des éléments constitutifs d'une famille quelconque de MGs sur l'Aptitude à la Vitrification ?".

La réponse passe par l'analyse en composantes principales, essentiellement par les valeurs portées sur la matrice de corrélation reportée en (**Tableau IV.10**) ci-dessus.

D'après le tableau II. 10, nous constatons que, pour les alliages choisis :

1. Le **Zr** (élément de base) présente une **forte influence positive** sur l'aptitude à la vitrification (en termes de RVDF ou pV ; **Figure IV.5-a**). Ainsi, l'augmentation de la teneur en métal de base (dans l'intervalle $\%Zr = [38,50 \text{ à } \approx 48]$) entraîne une amélioration de la GFA ($RVDF^{MGs} \approx 1.06$ et $pV^{MGs} \approx 1.02$) ;
2. Le **Ti** (principal élément d'addition) présente une **forte influence négative** sur la GFA (en termes de RVDF ou pV ; Figure. IV.6-a) ;
3. Les éléments constitutifs peuvent être classés en 02 familles :
 - *) éléments favorisant la vitrification : Zr ; Al & Ni (Figure IV .5, a ; b et c) ;
 - ***) éléments défavorisant la vitrification : Ti ; Cu & Be (Figure IV .6 a ; b et c) ;
4. Le Be est l'élément constitutif le moins influent sur la vitrification.

Ainsi, de façon générale, nous pouvons conclure que l'élément de base de tout alliage amorphe possède une influence positive sur la GFA et sur les propriétés d'exploitation.

Les autres éléments seront ajoutés dans l'optique de l'amélioration de ses propriétés d'exploitation mais ils peuvent, en même temps, avoir une influence négative sur la GFA. Cette éventualité est à considérer lors de l'étude théorique pour la formulation (choix de la nature et de la teneur des éléments d'addition) d'un quelconque verre métallique.

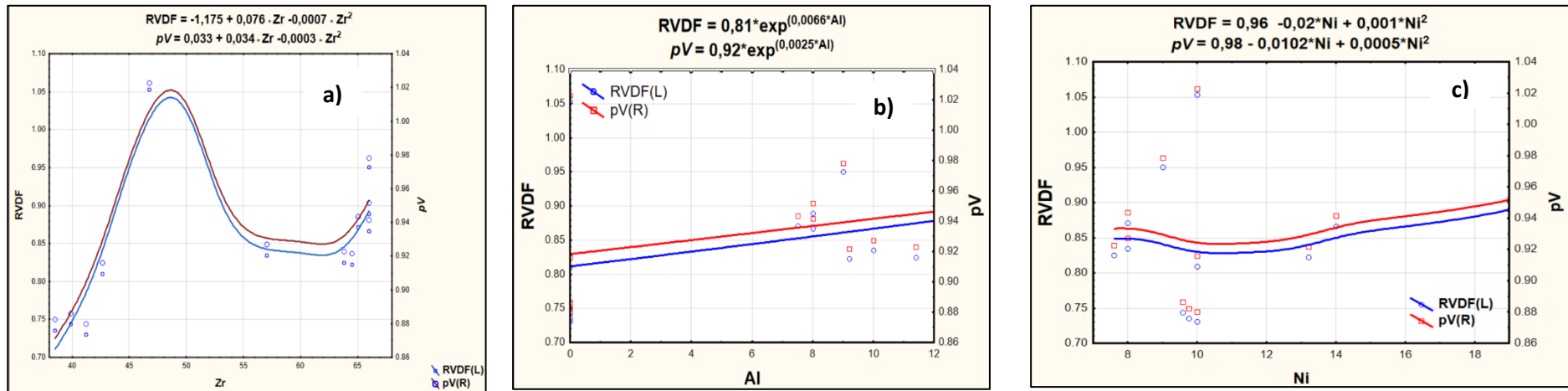


Figure IV.5. Variations positives des valeurs RVDF et pV en fonction des teneurs : a) Zr, b) Al et c) Ni

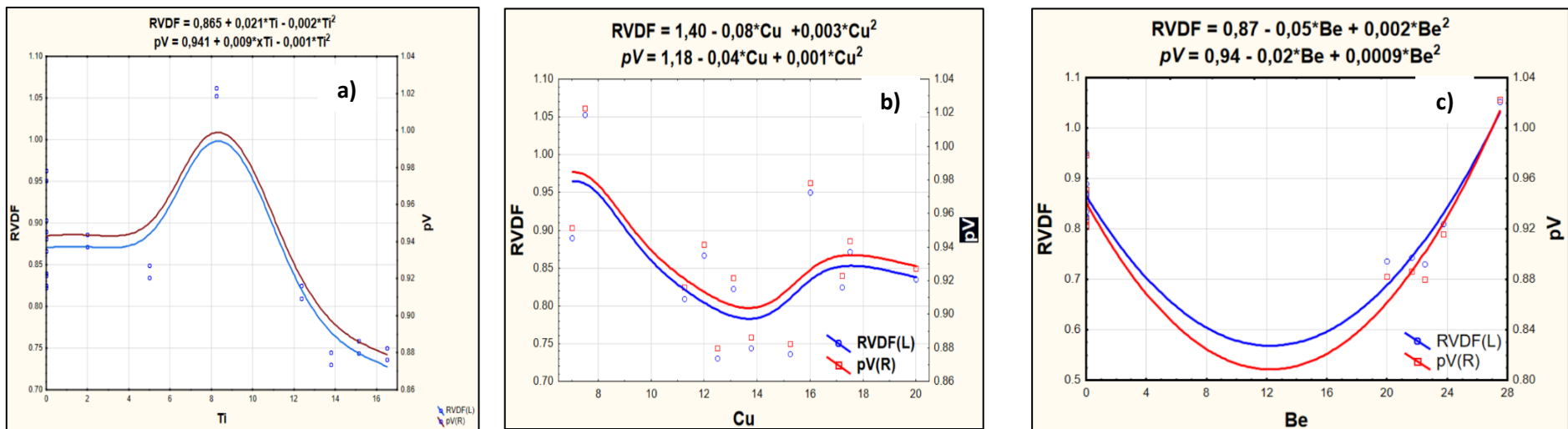


Figure IV.6. Variations négatives des valeurs RVDF et pV en fonction des teneurs : a) Ti, b) Cu et c) Be.

Ces constats sont en parfaite concordance avec les récents travaux de L. Lyubenova et son groupe sur ce sujet : ‘‘Glass-forming Ability of Zr-based Zr-Cu-Ni-Al (Ag) alloys, J. Thermal Anal. & Calorim. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12044-0> nouvellement publié.

Cette influence de la teneur des éléments constitutifs des verres métalliques (VM) à base de -Zr peut être résumée sur les interprétations graphiques et régressions mathématiques suivantes (**Figure IV.5** (a) ; (b) et (c)) ; (**Figure IV.6** (a) ; (b) et (c)).

En outre, l’outil de traitement des données permet une visualisation 3D les influences de éléments constitutifs pour plusieurs combinaisons possibles. La Figure IV.7 nous montre, à titre d’exemple, la combinaison de Zr et Ti.

La relation qui permet d’estimer les valeurs de pV^{MGs} à partir des valeurs des deux éléments constitutifs (Zr et Ti) des alliages étudiés est une équation de deuxième degré, donnée sous la forme :

$$pV^{MGs} = 16,59 - 75 * T_i - 0,48 * Zr + 0,009T_i^2 + 0,012 * (T_i, Zr) + 0,004 * Z_r^2 \quad (58)$$

Nous pouvons également déterminer, à partir de la courbe en feuille de la figure IV.7, les valeurs de pV de tous les alliages. Pour cela, il suffit de déterminer les coordonnées de Zr et Ti. Par exemple, l’alliage $Zr_{46,75} Ti_{8,25} Ni_{10} Cu_{7,5} Be_{27,5}$ est le meilleur alliage vitrifiable parmi les 12 alliages étudiés, avec une valeur de pV de 1,023. Cette valeur correspond aux coordonnées des éléments Zr (46,75) et Ti (8,25).

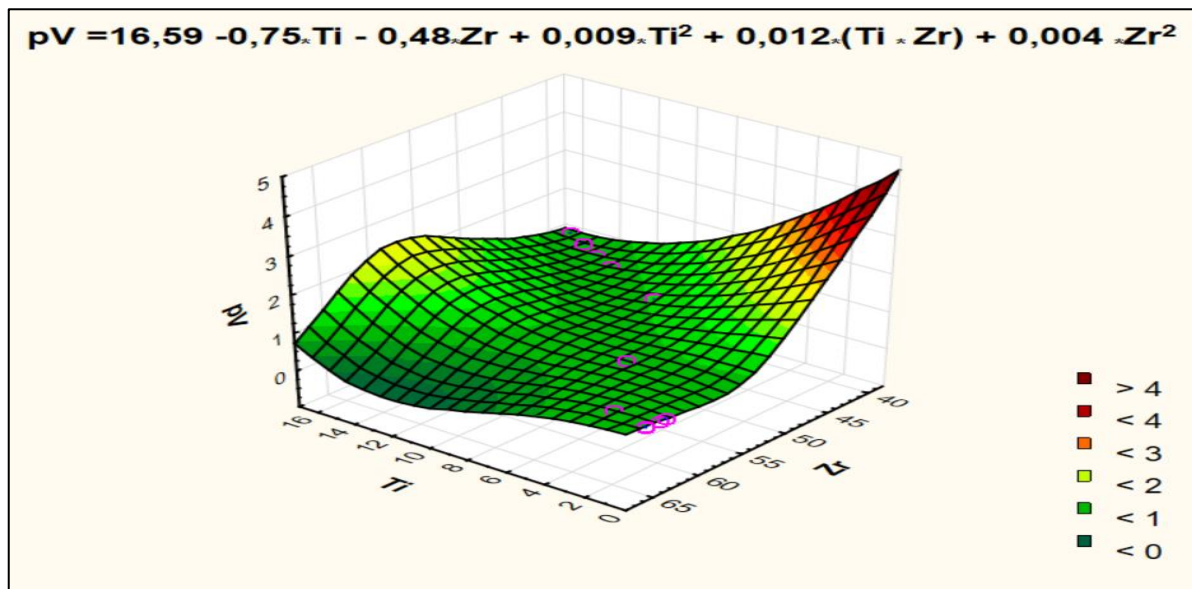


Figure IV.7. Influence combinée des (02) principaux éléments constitutifs (des alliages à base de Zr) sur les valeurs du pV^{MGs} .

II.4.2. Influence de l'élément de base sur la température de transition vitreuse T_g

Nous avons constaté ces dernières années que quelques chercheurs ont commencer d'étudier l'influence de l'élément de base d'un verre métallique (VM) sur la valeur T_g (considérée comme un indicateur plus ou moins fiable de la GFA). Dans notre cas d'étude de la famille des verres métalliques à base de Zr, les statistiques élémentaires nous donnent les intervalles de variation suivants : $T_g = [622,00 \text{ à } 676,70] \text{ K}$ pour $Zr = [38,50 \text{ à } 66,00] \%$, voir tableau IV.9.

L'étude de ces données fait apparaître une forte corrélation : $r = 0,80$ (soit un coefficient de détermination $R^2 = 0,64$; Figure. IV.4).

Le large champ d'application du traitement mathématique des données permet un lissage 'LOESS' de ces données qui fait clairement apparaître que la teneur en Zr (élément constitutif de base) joue un rôle particulier :

*) l'aptitude à la vitrification augmente progressivement, atteint un pic (correspondant à $RVDF^{MGs} = 1,053$; $pV^{MGs} = 1,023$) si $Zr \approx 46,75 \%$ puis décroît selon la même allure (Figure. IV.8) ;

***) la température de transition vitreuse T_g diminue puis augmente progressivement jusqu'à $676,7\text{K}$ puis décroît de nouveau (Figure IV.8) :

L'existence de ce pic a été déjà mis en évidence par C.C Wang [94], Deb N.S.K [95] et confirmé récemment par J. Zhao [96]. Il est caractéristique des alliages à base de Zr mais

n'existe presque pas pour les verres métalliques avec un autre métal de base (ce point nécessite une étude plus approfondie).

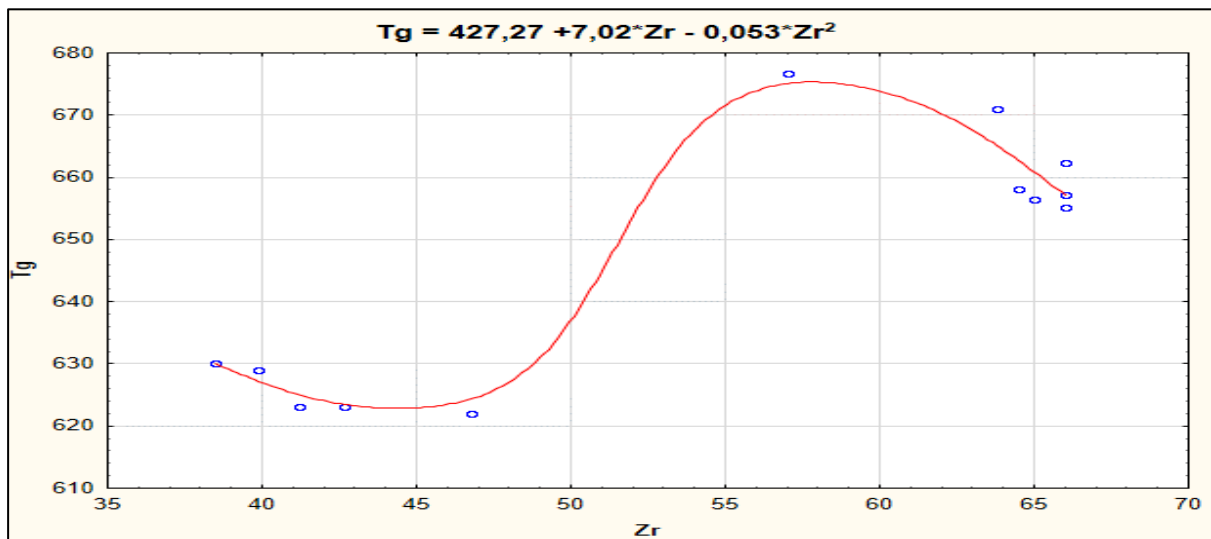
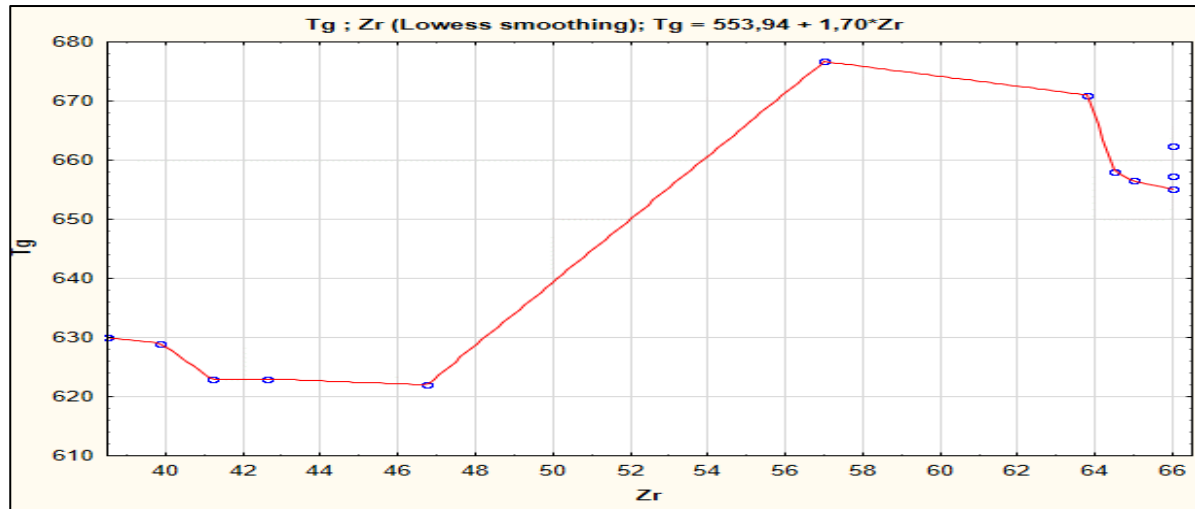


Figure IV.8. Représentation graphique de la variation de Tg en fonction de la teneur de Zr :

a) Lissage par LOESS, b) Lissage par moindres carrés.

$$Tg = 568,12 + 1,44 \cdot Zr \quad (r = 0,8476; R2 = 0,72); \quad (59)$$

$$Tg = 427,27 + 7,02 \cdot Zr - 0,053 \cdot Zr^2 \quad (r = 0,8476; R2 = 0,72). \quad (60)$$

Les deux équations précédentes, nous a permet d'estimer les valeurs de Tg à partir de la fraction molaire et ou/ pourcentage massique de l'élément majoritaire dans la composition (Zr) avec un taux de 72%.

Conclusion de la Partie B

✓ L'analyse statistique est une technique simple et efficace qui permet de déterminer le type, l'intensité et la force de la relation entre une ou plusieurs variables dépendantes et indépendantes. L'utilisation de cette technique dans le domaine de la science des matériaux a contribué efficacement à l'identification et à la prédiction de la GFA des alliages métalliques.

✓ Les valeurs du coefficient de corrélation obtenus entre R_{VDF}^{MGs} et les paramètres R_c et d_{max} confirment l'efficacité et la supériorité de ce critère dans l'intervalle ΔT_{1-g} parmi tous les critères de GFA étudiés dans ce travail. Cela confirme que le nouveau critère de GFA : $(R_{VDF}^{MGs}_{(1-g)})$ est l'approche la plus fiable et la plus applicable pour évaluer le GFA.

✓ Les valeurs de corrélations entre d_{max} et la GFA sont plus faibles que celles entre R_c et la GFA. Cela indique que d_{max} est un paramètre moins fiable pour évaluer la GFA des alliages métalliques.

✓ La validité du critère R_{VDF}^{MGs} dans l'intervalle de température ΔT_{1-g} par rapport à ΔT_{x-g} , signifie que le domaine de la stabilisation du liquide sous refroidie est situé entre $(T_l - T_g)$ et que les deux phénomènes (cristallisation et la croissance cristalline) se produisent à des températures $(T < T_l)$.

✓ L'analyse des corrélations statistiques obtenus entre les différentes fractions volumiques des éléments constitutifs des alliages et le nouveau critère R_{VDF}^{MGs} montrent que la (GFA) des alliages métalliques est directement liée à la composition de l'alliage.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est d'apporter une contribution théorique à l'étude du phénomène de vitrification des verres métalliques. L'idée consiste à proposer un critère théorique simple sans unité de mesure capable d'évaluer la tendance structurale, d'origine thermocinétique appelée Glass- Forming Ability (GFA) ou Aptitude à la Vitrification (AV).

Il a été révélé au cours du manuscrit les points essentiels suivants :

1. L'outil d'analyse mathématique et statistique a permis :
 - 1.1. De déterminer une synthèse **numérique** (tels que : le mode, médiane et la moyenne, la variance, l'écart-type,etc) et **graphique** (tels que : les histogrammes, les Tables, les diagrammes, les nuages de points, les diagramme chronologiques,etc) d'un ensemble de données.
 - 1.2. De donner les valeurs du coefficient de corrélation « r » et de détermination « R²», qui sont souvent utilisées pour déterminer le type et la force de la relation entre les variables ou grandeurs , ainsi que l'évaluation et la prédiction de la (GFA).
 - 1.3. D'identifier la nature positive ou négative de l'influence des éléments constitutifs d'un alliage sur sa (GFA).
 2. Les critères proposés auparavant (phénoménologiques par Inoue), ne sont pas universels et sont d'usage limités car ils sont basés sur les paramètres d'une seule catégorie et non sur les paramètres des autres catégories.
 3. Le phénomène de germination et de croissance cristalline sont deux phénomènes opposés liés à la stabilité du liquide sous-refroidi et se sont d'une importance capitale pour la formation du verre.
 4. La force motrice de cristallisation (CDF) est l'inverse de la force motrice de vitrification (VDF), ce qui signifie que leurs formules mathématiques sont opposées et peuvent être exprimées par la relation adimensionnelle suivante :

$$VDF^{MGs} \propto \frac{1}{CDF}$$

5. L'analyse statistique permet de statuer que l'expression de **Ji et Pan** est la plus appropriée pour le calcul de la valeur de ΔG sur la région du liquide surfondu.

6. Le critère de force motrice de vitrification proposé rassemble : ((02) paramètres de la catégorie thermique, (01) paramètre de la catégorie thermodynamique et (01) paramètre de la catégorie physique). Cela signifie qu'il est soumis aux recommandations de C. Chattopadhyay qui stipule que le critère de GFA choisi doit être représenté par des paramètres de plusieurs catégories et ne saurait restreint à une seule catégorie.

7. Puisque le critère $RVDF^{MGS}$ peut être calculé simplement à partir des données sur la température caractéristiques (T_l, T_g, T_x) de l'alliage et la différence de l'énergie libre de Gibbs entre le liquide et le cristal (ΔG_{l-c}), **il est donc simple, efficace et prédictif.**

$$VDF^{MGs} \propto \frac{1}{CDF} = \frac{R (T_l - T_g)}{\Delta G_{l-c}}$$

8. L'analyse statistique des résultats des différentes corrélations obtenues avec le nouveau critère $RVDF^{MGS}$ et les paramètres critiques R_c et d_{max} dans l'intervalle de température ($T_l - T_g$), montre bien que notre critère **affiche sa proximité sinon sa supériorité et son efficacité comparativement aux autres critères de (GFA)** que nous avons abordés dans notre étude. Ainsi, $RVDF^{MGS}$ a montré son exactitude puisqu'il est reproduit, à l'identique des résultats de travaux d'autres chercheurs, l'influence de la composition chimique.

9. Le critère $RVDF^{MGS}$ proposé est **un outil efficace et valable pour prédire et évaluer l'aptitude à la vitrification (GFA).**

10. L'analyse statistique permet de classer les différents éléments constitutifs d'un verres métalliques en éléments à influence positive ou négative sur l'aptitude à la vitrification tels qu'exprimé par les critères $RVDF^{MGS}$ et pV^{MGS} .

PERSPECTIVES

Les résultats des travaux présentés dans cette thèse permettent d'envisager la poursuite de recherches pour :

1. Trouver une formule analytique de l'énergie libre de Gibbs adaptée au verres métalliques et qui fonctionne sur le long de la région du liquide sous-refroidi $\Delta G = f(T_l, T_g)$

2. Généraliser l'application du critère RVDF^{MGS} et lui donner plus de portée en élargissant son application pour d'autres types de verres tels que : les verres d'oxydes et les verres organiques.

3. Puisque les deux grandeurs (R et Cp) ont la même unité de mesure (J /mole. K), dans la perspective de remplacer la constante des gaz parfait (R) par la capacité calorifique la formule de RVDF^{MGS} gardera toujours la nature adimensionnelle (sans unité de mesure) et deviendra véritablement une caractéristique des verres métalliques.

4. Etudier la variation de la composition chimique sur la variation de le Tg et RVDF^{MGS} (pV^{MGS}) en considérant d'autres familles d'alliages (que celle à base de Zr présentement étudiée).

5. Collecter l'ensemble des données techniques nécessaires à la mise au point d'un progiciel, d'une application qui résumera les résultats de cette thèse calculer l'aptitude à la vitrification (CDF, RVDF, pV, χ , T_{rg}, Alpha, Beta, etc.) de n'importe quelle formulation d'alliage métallique (en plus de proposer toute la recherche bibliographique concernant les VM, GFA, l'analyse mathématiques non-dimensionnelle).

ANNEXES

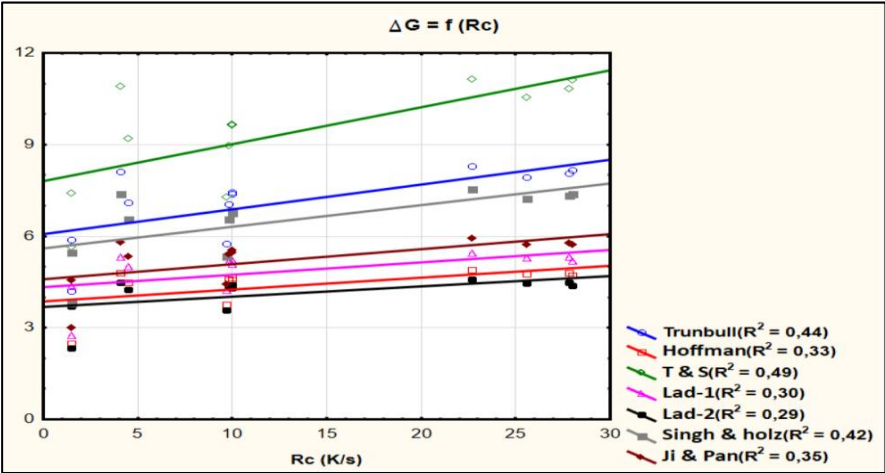
Annexe 1 : Calculs et résultats de corrélations du critères $RVDF^{MGs}$ dans l'intervalle $(l-g)$ et $(x-g)$ en comparaison avec les critères cinétiques et thermodynamiques [5-9,32-41,97-101]

Alliages	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	$\Delta T_{(l-g)}$ (K)	$\Delta T_{(x-g)}$ (K)	ΔG (J/mol)	R_c (K/s)	d_{max} (mm)	m [40,41]	γ' [40,41]	γ^* [40,41]	$ RVDF_{(l-g)} $	$ RVDF_{(x-g)} $
La₅₅Al₂₅ Ni₁₀ Cu₁₀	467.4	547.2	835	367.6	79.8	-3240.6	5	5	35	-61.4	-0.99	0.944	0.205
La₅₅Al₂₅ Ni₅ Cu₁₅	459.1	520	878.1	419	60.9	-3221.6	35.9	/	42	/	/	1.082	0.157
La₅₅Al₂₅ Ni₁₅ Cu₅	473.6	541.2	899.6	426	67.6	-3337.4	34.5	/	37	/	/	1.062	0.169
La₅₅Al₂₅ Ni₅ Co₅	465.2	541.8	822.5	357.3	76.6	-3183.0	18.8	9	37	-47.1	-0.98	0.934	0.200
Zr₆₅ Al_{7.5} Cu_{17.5} Ni₁₀	656.5	735.6	1167.6	511.1	79.1	-4875.9	1.5	16	35	-81.6	-0.99	0.872	0.135
Zr_{46.75} Ti_{8.25} Cu_{7.5} Ni₁₀ Be_{27.5}	622	727	1185	563	105	-4445.5	28	25	42	35.3	-0.98	1.054	0.197
Zr₄₄ Ti₁₁ Cu₁₀ Ni₁₀ Be₂₅	625	739	1206	581	114	-4487.5	12.5	10	39	-33.7	-0.98	1.077	0.211
Mg₆₅ Cu₂₅ Y₁₀	424.5	484	1251	826.5	59.5	-2694.9	50	7	50	/	/	2.552	0.184
Pd₄₀ Cu₃₀ Ni₁₀ P₂₀	586	678	836	250	92	-2581.4	40	40	52	-228.6	-0.99	0.806	0.297
Pd₄₀ Ni₄₀ P₂₀	580	671	991	411	91	-3270.8	0.167	7	50	-71.8	-0.99	1.045	0.231

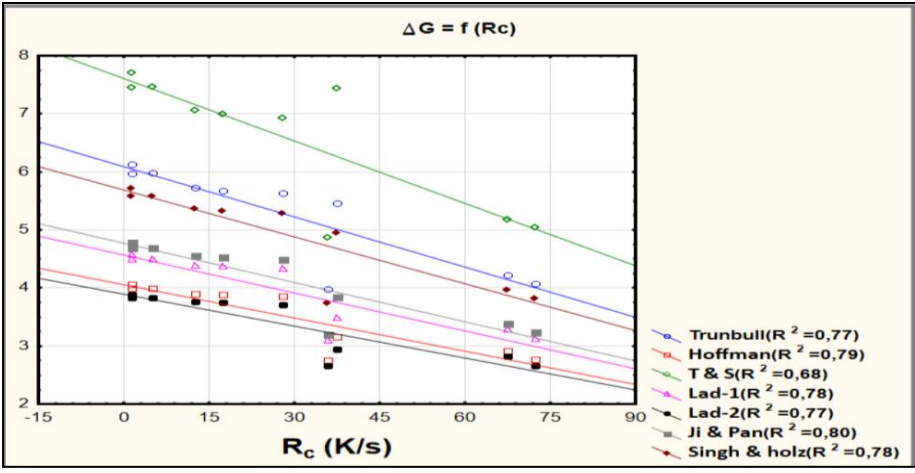
Correlations (RVDF Cinetique- thermodynamique)					
Marked correlations are significant at $p < .05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	m	Gamma ^P	Gamma *	RVDF (x-g)	RVDF (l-g)
R_c (K/s)	0.458088	-0.352425	0.292253	0.629701	-0.325918
d_{max} (mm)	0.565937	-0.551377	-0.099433	0.518989	-0.517899

Annexe 2 : corrélations linéaires des valeurs de (ΔG) calculés selon les formules analytiques et les paramètres critiques (R_c, d_{max}) dans les différents intervalles thermiques :

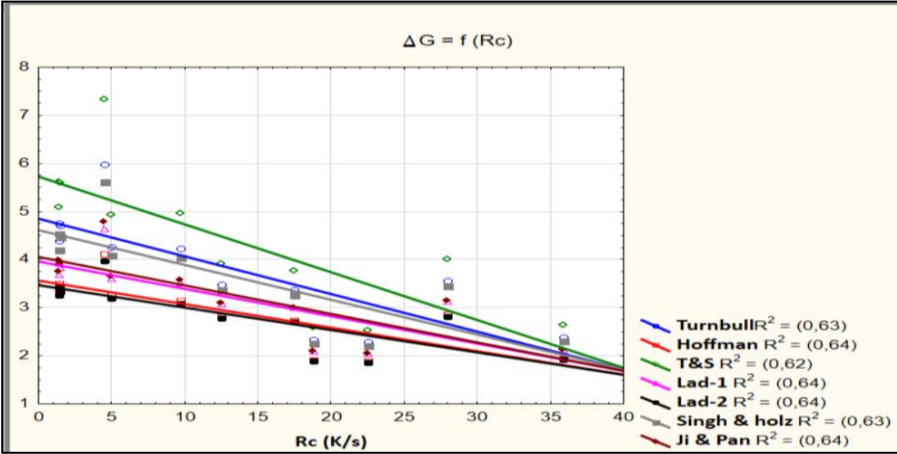
a) pour l'intervalle ($340K < \Delta T_{m-g} < 450 K$)



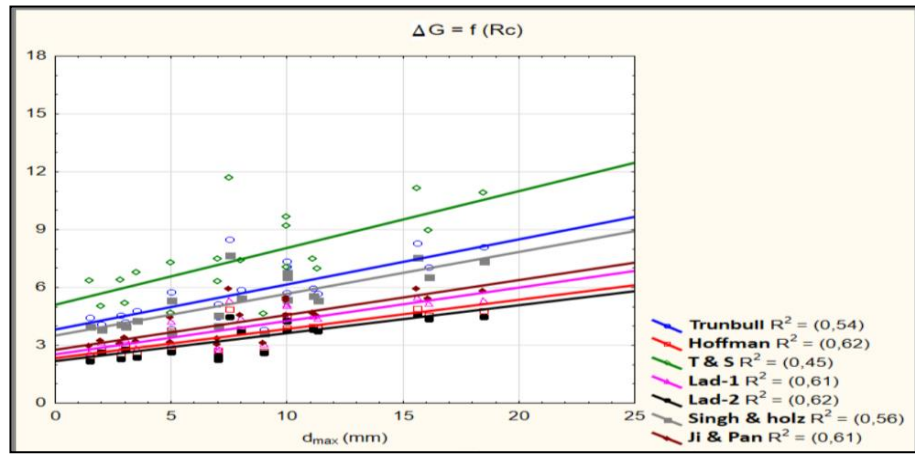
b) pour l'intervalle ($200K < \Delta T_{m-g} < 320 K$)



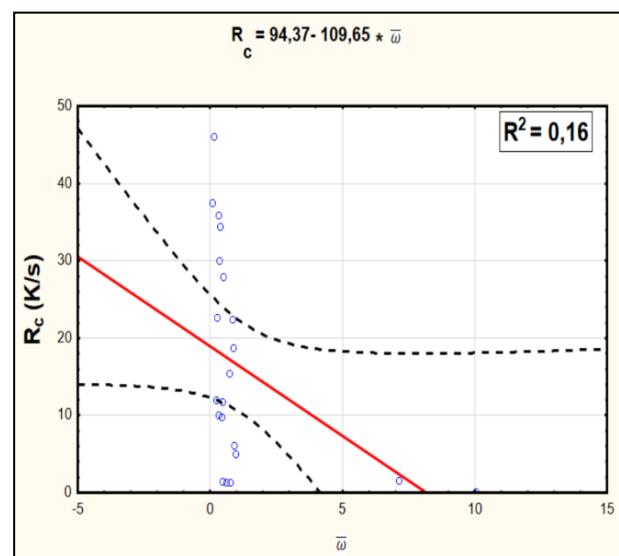
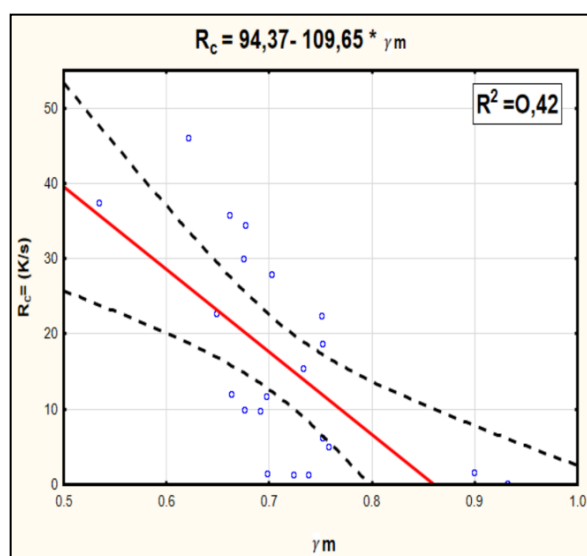
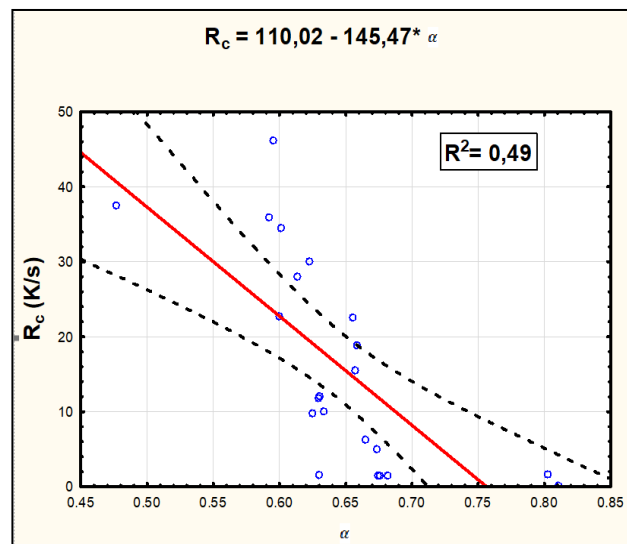
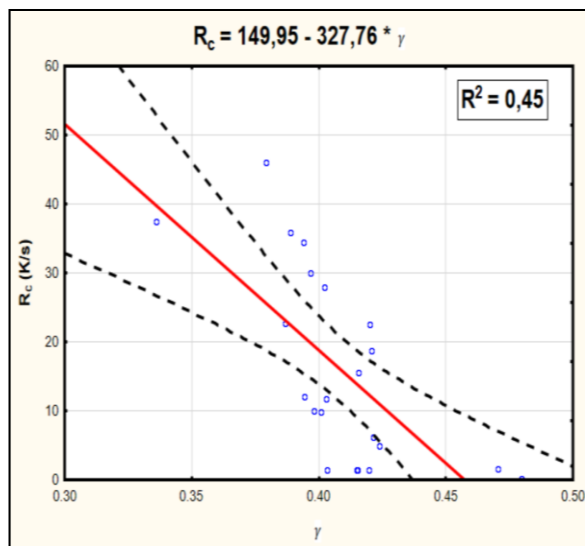
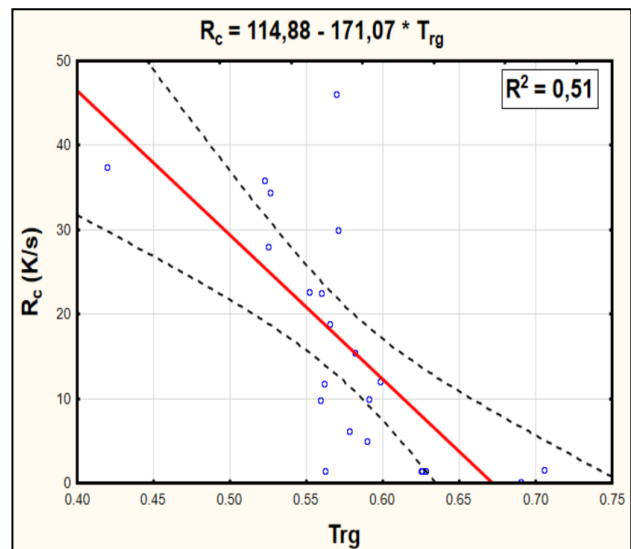
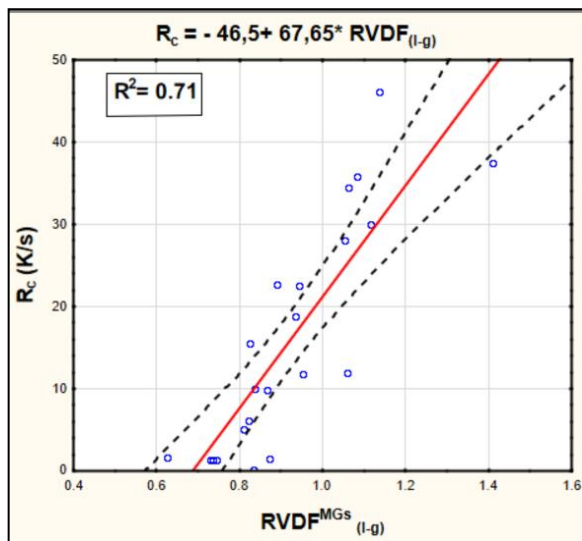
c) pour l'intervalle ΔT_{m-x}



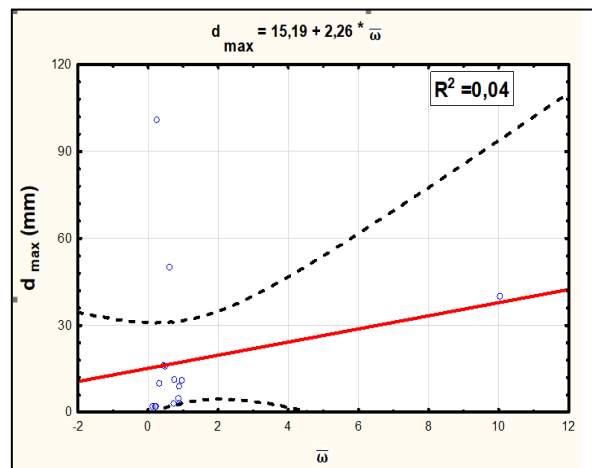
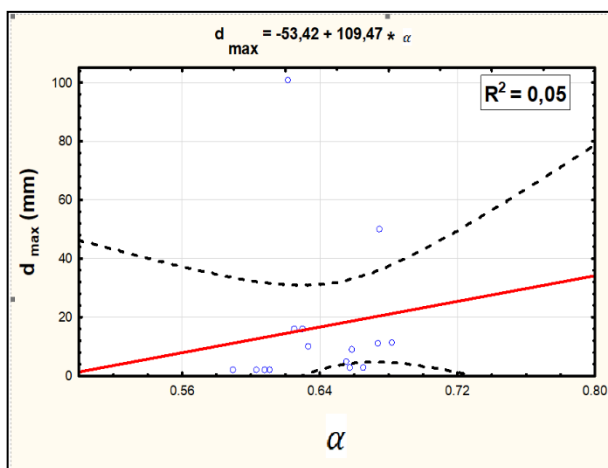
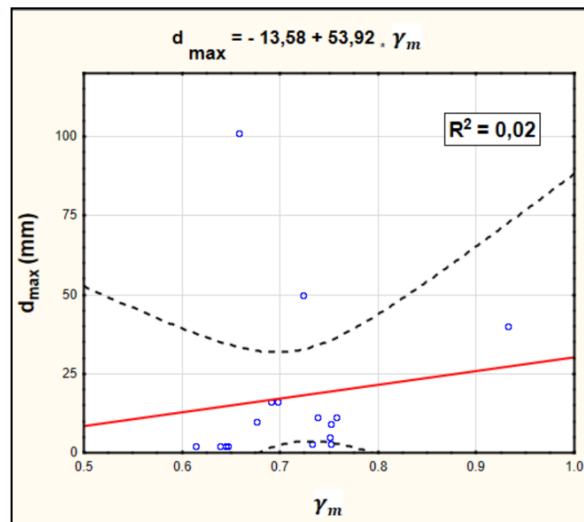
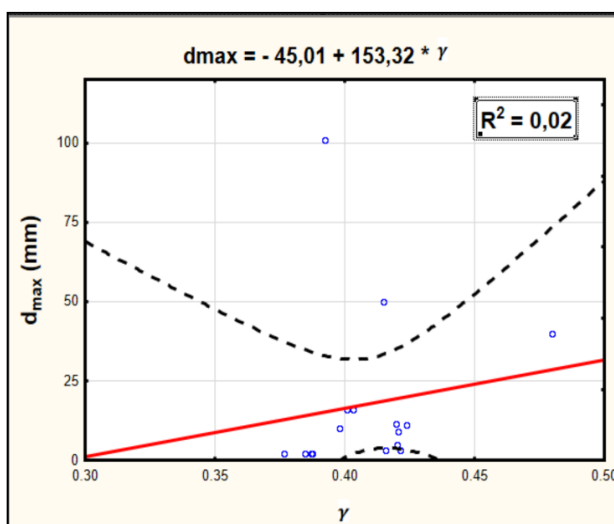
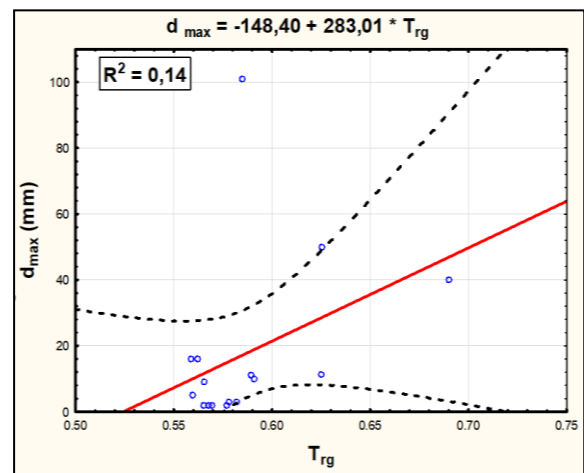
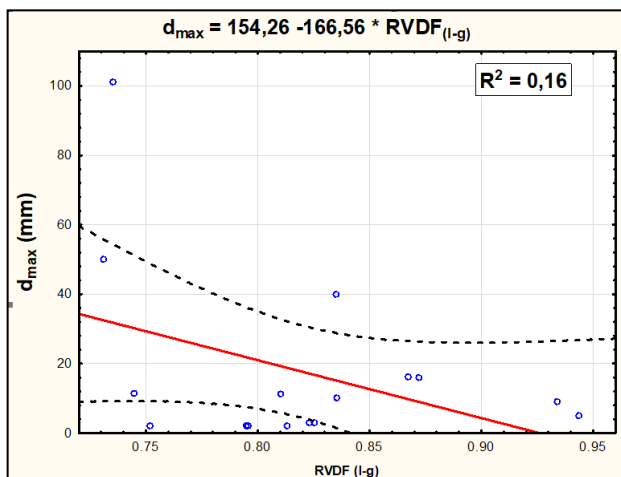
d) pour l'intervalle ΔT_{m-g}



Annexe 3 : Correlations de type lineaires entre les critères thermiques et la vitesse de refroidissement critiques R_c



Annexe 4 : Correlations de type lineaires entre les critères thermiques et le diametre critique d_{max}



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue., *Bulk Metallic Glasses*, 2nd Ed., CRC Press, New York, 2018. [DOI:10.1201/9781315153483](https://doi.org/10.1201/9781315153483).
- [2] F. J. Löffer., Bulk metallic glasses, *Intermetallics*. 11 (2003): 529-540. [DOI:10.1016/S0966-9795\(03\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00046-3).
- [3] W. Klement, R. Willens, P. Duwez., Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys, *Nature*. 187 (1960) : 869–870. [DOI :10.1038/187869b0](https://doi.org/10.1038/187869b0).
- [4] J. Bigot., Alliages métalliques amorphes, *Techniques de l'Ingénieur*. M50 (1996). ISSN : 0764-0401
- [5] Z.-Z. Yuan., A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys, *Alloys and Compounds*. 459 (2008): 251–260. [DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.05.037](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.037).
- [6] B.-S. Dong and al., A new criterion for predicting glass forming ability of bulk metallic glasses and some critical discussions, *Prog. Natural Science: Materials International*. 21 (2011): 164–172. [DOI:10.1016/S1002-0071\(12\)60051-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60051-3)
- [7] A. Inoue., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater*. 48 (2000): 279-306. [DOI:10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6).
- [8] Q. Gao, Z. Jian., A ameliorative criterion for predicting the glass-forming ability of metallic glasses, *alloys and Compound*. 771 (2019): 522-525. [DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.292](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.292) .
- [9] E. S. Park, C. W. Ryu, W. T. Kim, D. H. Kim., A novel parameter to describe the glass-forming ability of alloys, *Appl. Phys*. 118 (2015): 064902-1-064902-13. [DOI:10.1063/1.4928172](https://doi.org/10.1063/1.4928172).
- [10] G.-H. Zhang, K.-C, Chou., A criterion for evaluating glass-forming ability of alloys. *Journal of Applied Physics*. 106 (2009), 094902-2-4. [DOI:10.1063/1.3255952](https://doi.org/10.1063/1.3255952).
- [11] H.S. Chen, D. Turnbull., Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Materialia*, 17 (1969): 1021-1031. [DOI:10.1016/0001-6160\(69\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90048-0)
- [12] A.J. Drehman, A.L. Greer., Kinetics of crystal nucleation and growth in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ glass, *Acta Metallurgica*. 32 (1984): 323-332. [DOI:10.1016/0001-6160\(84\)90105-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90105-6).
- [13] S.-J. Wang, Y.-M. Chen, W.-H. Wang., Microstructure and mechanical properties of copper mold cast zirconium alloys. *Journal of Materials Science*, 44 (2009): 3884-3893. [DOI :10.1007/s10853-009-3974-y](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3974-y).
- [14] J.-Y. Geng, Y.-F. Sun, L.-Z, et al., Effect of Al addition on formation and mechanical properties of Mg-Cu-Gd bulk metallic glass, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*. 17 (2007): 907-912. [DOI:10.1016/S1003-6326\(07\)60198-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60198-8).
- [15] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto., Zr–Al–Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Mater. Trans*. 31 (1990) : 177–183. [DOI :10.2320/matertrans1989.31.177](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.177).
- [16] F. Saidi., Thèse doctorat, La compréhension des mécanismes de formation des verres métalliques au voisinage des états intermétalliques, *université de Tlemcen*. (2014).

- [17] A. Inoue, Zhang, T. Itoi., New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties, *Materials Transactions*. 38: (1997) 359. [DOI :10.2320/matertrans1989.38.359](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.359).
- [19] A. Peker, W.-L. A Johnson., A highly processable metallic glass— $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$, *Appl Phys Lett*. 63 (1993):2342–2344. [DOI:10.1063/1.110520](https://doi.org/10.1063/1.110520).
- [20] J.F. Loffler, J. Schroers, W.L Johnson., Time-temperature-transformation diagram and microstructures of bulk glass forming $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. *Appl Phys Lett*. 77 (2000): 681–683. [DOI:10.1063/1.127084](https://doi.org/10.1063/1.127084).
- [21] M. Telford., The case for bulk metallic glass, *Materials Today*. 7 (2004): 36-43. [DOI:10.1016/S1369-7021\(04\)00124-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00124-5).
- [22] A. Inoue, X. Wang, W. Zhang., Developments and Applications of Bulk Metallic Glasses, *Adv. Mater. Sci.* 18 (2008): 1-9. [DOI: 10.1166/advmatsci.18.1](https://doi.org/10.1166/advmatsci.18.1).
- [23] F. E. Luborsky., Amorphous metallic alloys. *London, Butterworths*. (1983) : 1-9.
- [24] B. Wang., Thèse doctorat, Comportement à l'Oxydation des Verres Métalliques Massifs à Base de Zirconium, *Université de paris- sud*. (2011).
- [25] J. Zarzycki., Les Verres et l'Etat Vitreux, *Masson, Paris*. (1982).
- [26] W. H. Zachariasen., The atomic arrangement in glass. *American Chemical Society*. 54 (1932) 3841–3851.
- [27] Y. Loirat., Thèse doctorat, contribution à l'étude des mécanismes de diffusion dans les amorphes : : étude théorique et expérimentale de la diffusion des traceurs dans les alliages amorphes métalliques, *U. F. R. Scientifique d'Orsay Université Paris-Sud*. (1999).
- [28] T. Skopak., Thèse doctorat, Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge, *Université Bordeaux et l'université de Laval*. (2017).
- [29] P. Mezeix., Thèse doctorat, Verres et vitrocéramiques du système BaO–TiO₂–SiO₂ élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécano-électrique, *Université de Rennes I*. (2017)
- [30] S. Puech., Thèse doctorat, Elaboration, caractérisation structurale et mise en forme, d'alliages de magnésium vitreux, *INP Grenoble*. (2008).
- [31] C. Chattopadhyay, S. Sangal, K. Mondal., On the Unavailability of Universal Glass Forming Ability Criterion, *Trans. Indian Inst. Met.* 67 (2014): 451–458. [DOI:10.1007/s12666-013-0373-4](https://doi.org/10.1007/s12666-013-0373-4).
- [32] B. Ren, Z. Long, R. Deng., A new criterion for predicting the glass-forming ability of alloys based on machine learning (ML), *Computational Materials Science*. 189 (2021) :110259. [DOI : 10.1016/j.commatsci.2020.110259](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110259).
- [33] G. Orveillon., thèse doctorat, Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport, *Université Bordeaux I*. (2009).

- [34] D. Turnbull., Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Physics*. 10 (1969): 473-488. [DOI:10.1080/00107516908204405](https://doi.org/10.1080/00107516908204405).
- [35] S. Guo, Z.P. Lu, C.T. Liu., Identify the best glass forming ability criterion, *Intermetallics*. 18 (2010): 883–888 [DOI:10.1016/j.intermet.2009.12.025](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.12.025).
- [36] Z.P. Lu, C.T. Liu., A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses, *Acta Materialia* .50 (2002): 3501–3512. [DOI:10.1016/S1359-6454\(02\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00166-0).
- [37] Y. Bing, D.-U. Yong, L. Yong., Recent progress in criteria for glass forming ability, trans, nonferrous. *Met. Soc. China* (2009): 78-84. [DOI: 10.1016/S1003-6326\(08\)60232-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60232-0).
- [38] A. Takeuchi, H. Kato, A. Inoue., Vogel–Fulcher–Tammann plot for viscosity scaled with temperature interval between actual and ideal glass transitions for metallic glasses in liquid and supercooled liquid states. *Intermetallics*. 18 (2010) 406-411. [DOI: 10.1016/j.intermet.2009.08.015](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.08.015).
- [39] G. Orveillon., thèse doctorat, Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport, Université *Bordeaux I*. (2009).
- [40] I. Gallino, On the Fragility of Bulk Metallic Glass Forming Liquids, *Entropy*. 19 (2017) :1-14. [DOI:10.3390/e19090483](https://doi.org/10.3390/e19090483).
- [41] Q. Gao, Z. Jian., Critical Cooling Rate Prediction by the Reduced Glass Temperature and Fragility Index, *Phys. Status Solidi B*, 256 (2019) 1-4. [DOI: 10.1002/pssb.201900012](https://doi.org/10.1002/pssb.201900012).
- [42] M.C. Weinberg, D.R. Uhlmann, E.D. Zanotto, Nose Method of calculating critical cooling rates for glass formation, *Am. Ceram. Soc.* 72 (1989): 2054-2058. [DOI:10.1111/j.11512916.1989.tb06030.x](https://doi.org/10.1111/j.11512916.1989.tb06030.x).
- [43] K. Mondal, B.S. Murty., On the prediction of solid–liquid interfacial energy of glass forming liquids from homogeneous nucleation theory, *Materials Science and Engineering A*. 454 (2007): 654–661. [DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.123](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.123).
- [44] C. Tang, H. Zhou., Thermodynamics and the Glass Forming Ability of Alloys, Chap :3, *Thermodynamics – Physical Chemistry of Aqueous Systems*. (2011). ISBN 978-953-307-979-0.
- [45] D.V. Louzguine-Luzgin, D.B. Miracle, A. Inoue., Intrinsic and extrinsic factors influencing the glass-forming ability of alloys. *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008): 1008–1015. [DOI:10.1002/adem.200800134](https://doi.org/10.1002/adem.200800134).
- [46] S. Fang, X. Xiao, L. et al., Effects of bond parameters on the widths of supercooled liquid regions of ferrous BMGs, *Intermetallics*. 12 (2004):1069–1072. [DOI: 10.1016/j.intermet.2004.04.026](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.04.026).
- [47] W.Y. Liu, H.F. Zhang, A.M. Wang, and al., criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems, *Materials Science and Engineering A*. 459 (2007) :196–203. [DOI: 10.1016/j.msea.2007.01.03](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.03).

- [48] G. Sheng, C. -T. Liu., Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *progress in nature science: materials international*, 21(2011):433-446. DOI: [10.1016/j.pnsm.2011.09.002](https://doi.org/10.1016/j.pnsm.2011.09.002).
- [49] W.-J. Botta, F.-S. Pereira et al., Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys, *Philosophical Magazine Letters*. 88 (2008): 785–791. DOI: [10.1080/09500830802375622](https://doi.org/10.1080/09500830802375622).
- [50] M. Wang, C. -H. Shek, J. -B. Qiang, et al., The e/a Criterion for the Largest Glass-forming Abilities of the Zr-Al-Ni (Co) Alloys, *Materials Transactions*. 45 (2004): 1180-1183. DOI: [10.2320/matertrans.45.1180](https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1180).
- [51] M. Wang, C.-H. Shek, J.-B. Qiang et al., The e/a factor governing the formation and stability of (Zr 76 Ni 24)_{1-x}Al_x bulk metallic glasses, *Scripta Materialia*. 48 (2003): 1525–1529. DOI: [10.1016/S1359-6462\(03\)00129-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00129-5).
- [52] A.-R. Miedema, R. Boom, F. -R. De- Boer., *Less Common Metals* .41 (1975): 283. ISSN: 0022-5088.
- [53] A.-R. Miedema, A. K Niessen., *Physica B*. 114 (1982) 367. ISSN: 0921-4526.
- [54] A. Takeuchi, A. Inoue., Calculations of Amorphous-Forming Composition Range for ternary alloys systems and analyses of stabilization of amorphous phase and amorphous – forming-ability, *Materials Transaction*. 42 (2001): 1435-1444. DOI: [10.2320/matertrans.42.1435](https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1435).
- [55] L. Xia, S. -S. Fang, Q. Wang, Y.-D. Dong, C. -T Lie., Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses, *Appl Phys Lett*, 88 (2006) 171905.
- [56] X. Ji, Y. Pan, F. Ni., A thermodynamic criterion for predicting glass-forming ability in binary metallic glasses, *Materials and Design*. 30 (2009): 842–845. DOI: [10.1016/j.matdes.2008.05.075](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.05.075).
- [57] G. -J. Van-Der- Kolk, A. -R. Miedema, A. -K, Niessen., On the composition range of amorphous binary transition metal alloys, *Less-Common Metals*. 145 (1988):1–17. DOI: [10.1016/0022-5088\(88\)90257-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90257-3).
- [58] R. Coehoorn, G. -J. Van-Der- Kolk et al., Thermodynamics of the stability of amorphous alloys of two transition metals, *Less-Common Met*. 140 (1988): 307–316.
- [59] T. L. Wang, J. H. Li and B. X. Liu., Proposed thermodynamic method to predict the glass formation of the ternary transition metal system., *Phys. Chem. Chem. Physics*. 11 (2009) : 2371–2373. DOI: [10.1039/b818642a](https://doi.org/10.1039/b818642a).
- [60] G. Cacciamani., an introduction to the Calphad method and compound energy formalisme, *Tecnol. Metal. Mater*. 13 (2016): 16-24. DOI: [10.4322/2176-1523.1048](https://doi.org/10.4322/2176-1523.1048).
- [61] A. K. Mallik., Computer calculations of phase diagrams, *Buff. Mater. Sci*. 8 (1986): 107-121. DOI: [10.1007/BF02744176](https://doi.org/10.1007/BF02744176).

- [62] T. Abe, M. Shimono, M. Ode, H. Onodera., Estimation of the glass forming ability of the Ni–Zr and the Cu–Zr alloys, *Alloys and Compounds*. 434 (2007): 152–155. DOI: [10.1016/j.jallcom.2006.08.172](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.172).
- [63] P. Pierre., A to Z of Thermodynamics, *Oxford University Press*. (1998). ISBN: 0-19-856552-6.
- [64] Ji. Xiulin, Y. Pan., Gibbs free energy difference in metallic glass forming liquids, *Non-Crystalline Solids*. 353 (2007): 2443–2446. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.015).
- [65] J. -E Zachary, Thèse doctorat., On the thermodynamic and kinetic properties of bulk glass forming metallic systems, *université des Saarlandes*. (2012).
- [66] A. Pratap, R. -H Shevde, A. -T. Patel., Estimation of Gibbs Free Energy of Crystallization of Glass Forming Alloys, *Applied Physics and Material Science*. (2013): 11-14. DOI: [10.1063/1.4810077](https://doi.org/10.1063/1.4810077).
- [67] H. Dhurandhar, T. -L.-S. Rao, K. -N. Lad, A. Pratap., Gibbs free energy for the crystallization of metallic glass-forming alloys from an undercooled liquid, *Philosophical Magazine Letters*, 88 (2008): 239–249. DOI: [10.1080/09500830801888849](https://doi.org/10.1080/09500830801888849)
- [68] X. Ji, Y. Pan., Gibbs free energy difference in metallic glass forming liquids, *Non-Crystalline Solids*. 353 (2007): 2443–2446 DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.015).
- [69] Kirit, N. Lad, K.-G. Ravel, A. Pratap., Estimation of Gibbs free energy difference in bulk metallic glass forming alloys, *Non-Crystalline Solids* .334-335 (2004): 259–262. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.053](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.053).
- [70] D. Turnbull., Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, *Applied Physics*. 21(1950): 1022–1028. DOI:[10.1063/1.1699435](https://doi.org/10.1063/1.1699435)
- [71] H.B .Singht, A .Holtz., Stability limit of supercooled liquids , *Solid State Communications*. 45 (1983): 985-988. DOI:[10.1016/0038-1098\(83\)90973-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90973-0).
- [72] K. Mondal, U. K. Chatterjee, B. S. Murty., Gibb’s free energy for the crystallization of glass forming liquids, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003):671–673. DOI:[10.1063/1.1595725](https://doi.org/10.1063/1.1595725).
- [73] J.D. Hoffman., Thermodynamic Driving Force in Nucleation and Growth Processes, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) (1192–1193). DOI:[10.1063/1.1744688](https://doi.org/10.1063/1.1744688).
- [74] D. Kim, B.-J. Lee, N.J. Kim., Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys, *Intermetallics*. 12 (2004): 1103–1107. DOI: [10.1016/j.intermet.2004.04.001](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.04.001).
- [75] S. Gorsse, G. Orveillon, O. -N. Senkov, D. -B. Miracle., Thermodynamic analysis of glass-forming ability in a Ca-Mg-Zn ternary alloy system, *Physical Review. B* 73, (2006) : 224202-1-9. DOI :[10.1103/PhysRevB.73.224202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224202).
- [76] A. Noui., Thèse doctorat, Étude comparative entre les déversoirs rectilignes et non rectilignes, *université de Biskra*. (2018).
- [77] S. K. Ghosh, D. K. Mallick., The Buckingham π -theorem: A Review and Application, *International Journal of Engineering Science*. 39 (2001) : 2309-2324.

- [78] I. Moussaoui., Thèse doctorat, Etude théorique de quelques combinaisons chimiques dans les matériaux métalliques, université de Constantine. (2010).
- [79] L. Pauling., The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms, *Amer. Chem. Soc.* 54 (1932): 3570–3582. DOI:10.1021/ja01348a011.
- [80] O. Reynolds., An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels, *Phil. Trans. Royal Soc.* 174 (1883): 935–982.
- [81] Gutenberg, Richter., « Magnitude and energy of earthquakes », *Science* .83 (1936): 183-185 DOI: 10.1126/science.83.2147.183.
- [82] N. Boubata, I. Moussaoui, A. Roula., A nondimensional approach to computing the global relative glass forming ability of oxides, *Glass Sci. Technol. B.* 53 (2012) :115–120.
- [83] J.-J. Cléro., Les statistiques descriptives en pratique, 1st, *Dunod.* (2019). ISSN : 978-2-10-075404-1.
- [84] Logiciel STATISTICA, *Vesion 12.5.192.7.* (2019).
- [85] J. Jaffrain, Thèse doctorat, Effet des essences forestières sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol acide : observations et modélisations, *Université de Henri Poincaré Nancy 1.* (2006).
- [86] A.L. Bowley., Elements of Statistics, Londres, King and Son, 2^{ed} éd. (1902), 4^e éd. (1920) trad. française sur la 5^e éd. par L. Suret et G. Lutfalla, (1929).
- [87] A. G. Asuero, A. Sayago, A. G. Gonzalez., The Correlation Coefficient: An Overview, *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 36 (2006): 41-59. DOI: 10.1080/10408340500526766
- [88] D. R. Anderson, D. J. Sweeney, T. A. Williams, Jeffrey D. Camm., Statistics for Business and Economics, 13th éd, *Cengage Learning*, USA. (2015).
- [89] R.M. Sokal, F.J. Rohlf., Introduction to statistical data analysis, 3^e éd, *w. h. freeman and company*, New York. (1995). ISBN: 0-7167-2411-9
- [90] H. J. Stock, T. J. Maindonald, J. D. Watson., Applied Linear Regression, *Springer.* (2009). ISBN: 978-3-540-76164-2
- [91] R.R. Sokal, F.J. Rohlf., Introduction to Biostatistics, 2^e éd, *Dover Publications. INC. Monela*, New York. (2009). ISBN -13 : 978-0-486-46961-4
- [92] R. Veysseyre., Aide-mémoire Statistique et probabilités pour l'ingénieur, 2^e éd, *Dunod, Paris* (2006). ISBN : 2 10 049994 7.
- [93] F. D. Rodoumdje., Thèse doctorat, Les initiatives des élèves dans l'enseignement et l'apprentissage des séries statistiques doubles, *Université de bretagne occidentale.* (2022).

- [94] J. Zhao, X. Xie, F. Chen, K. Di, X. Zhou., Structural Properties and Energy Analysis of $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ Ternary Metallic Glasses, *Harbin Inst. Technol.* 30 (2023): 85-92. DOI:10.11916/j.issn.1005-9113.2020079
- [95] S. -K. D-Nath., Formation, microstructure and mechanical properties of ternary $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ metallic glasses, *Non-Crystalline Solids*. 409 (2015): 95- 105. DOI: 10.1016/j.noncrysol.2014.11.004.
- [96] C. -C, Wang, C. -H Wong., Structural properties of $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations, *Alloys and Compounds*. 510 (2012) :107-113. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.110.
- [97] W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek., Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering R*. 44: (2004) 45–89. DOI: 10.1016/j.mser.2004.03.001.
- [98] A.H. Cai¹, X. Xiong, Y. Liu, H. Chen, W.-K. An, X.-S. Li, Y. Zhou, Y. Luo., Estimation of Kauzmann temperature and isenthalpic temperature of metallic glasses, *Eur. Phys. B* .64 (2008): 147–151. DOI: 10.1140/epjb/e2008-00306-7.
- [99] A.-H. Cai, Hua Chen, A. Wei- Ke, Jing-Ying Tan, Y. Zhou., Relationship between melting enthalpy ΔH_m and critical cooling rate R_c for bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*. 457 (2007): 6–12. DOI: 10.1016/j.msea.2007.01.140.
- [100] A.-H. CAI, X. Xiong, Y. Liu, An. Wei-ke, G.-J. Zhou, Y. Luo, T.-L. li, X.-S. Li, X.-F. Tan., Compositional optimization of glass forming alloys based on critical dimension by using artificial neural network, *Trans. Nonferrous Met. Soc.* 24 (2014): 1458–1466. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63213-1.
- [101] A.-H. Cai, Y. Pan, G.-X. Sun, New thermodynamic parameter describing glass forming ability of bulk metallic glasses , *Materials Science and Technology*. 21 (2005): 1222-1226 . DOI:10.1179/174328405X58887
- [102] A. Inoue., Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics. *Materials Science Foundations*, *Trans Tech Publications*. 4(1998). ISBN: 13: 9780878498307
- [103] T. Long et al., Rational design and glass-forming ability prediction of bulk metallic glasses via interpretable machine learning, *Mater Science*, 58 (2023):1-12 DOI:10.1007/s10853-023-08528-x
- [104] A. Peker et al., A highly processable metalliglass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$, *Appl. Phys. Lett*, 63 (1993): 2342-2344 .DOI:10.1063/1.110520.
- [105] A. Gebert, K. Buchholz, A.-K. Leonhard, K. Mummert, J. Eckert, L. Schultz. Investigations on the electrochemical behaviour of Zr based bulk metallic glasses, *Mater. Sci. Eng A*. 267 (1999): 294–300. DOI: 10.1016/ S0921-5093(99) 00105-7.

- [106] D. Zander, U. Koster., Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys. *Mater, Sci. Eng A*. 375 (2004): 53–59. [DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.230](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.230).
- [107] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoto. Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$, *Alloy. Mater Trans JIM*, 34(1993): 1234–1237. [DOI:10.2320/matertrans1989.34.1234](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.1234).
- [108] N. Chen, L. Martin, D. -V Louzguine-Luzgin, A. Inoue. Role of alloying additions in glass formation and properties of bulk metallic glasses, *Materials*. 3 (2010): 5320–5339. [DOI:10.3390/ma3125320](https://doi.org/10.3390/ma3125320).
- [109] A. Inoue, T, Zhang, T. Masumoto., Zr-Al-Ni amorphous-alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Mater Trans JIM*. 31 (1990): 177–183. [DOI:10.2320/matertrans1989.31.177](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.177).
- [110] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto., Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K, *Mater. Trans JIM*. 32 (1991): 1005–1010. [DOI:10.2320/matertrans1989.32.1005](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.1005).

Travaux scientifiques

Article:

1-On Vitrification Driving Force as a Perspective Glass-Forming Ability Criterion for Metallic Glasses.

Intitulé de la Revue :.....Physics of Metals and Metallography

ISSN :..... : 0031-918X**EISSN :**..... 1555-6190
.....

Url de la revue /article : <https://link.springer.com/article/10.1134/S0031918X21100677>

<https://doi.org/10.1134/S0031918X21100677>

Catégorisation de la revue : A

Conférences:

1-A non-dimensional expression for the calculation of vitrification potentiel of bulk metallic glasses

First national conference on materials and science and Engineering
MSE'22 Khenchela –Algeria 28-29 June 2022.

2-On vitrification driving force as a new glass forming ability criterion for metallic glasses

Le 2^{ème} Séminaire International en Génie Industriel et Mathématiques Appliquées
SIGIMA- SKIKDA- Algérie 23 et 24 Octobre 2022 :