

Simulation de la structure des métaux solides, dans les états cristallisé et amorphe, à l'aide de bulles de savon

par J.-P. MICHEL,

Ecole des Mines - Parc de Saurupt, 54042 Nancy.

Résumé.

Il est possible de simuler la microstructure tridimensionnelle des métaux à l'état solide par un film monocouche de bulles de savon flottant à la surface d'un liquide. Chaque bulle de savon représente un atome du métal. On peut ainsi visualiser l'arrangement compact des atomes avec ses défauts : lacunes, dislocations, joints de grains pour les métaux à l'état cristallisé mais aussi la structure amorphe des verres métalliques. Nous avons recensé de façon exhaustive et réalisé les différentes expériences utilisant ce type de simulation.

I. INTRODUCTION.

Les propriétés des métaux, en particulier leurs qualités mécaniques, dépendent de leur microstructure, c'est-à-dire de l'arrangement des atomes. C'est pourquoi la science des matériaux fait constamment le lien entre le macroscopique et le microscopique.

Les métaux, à l'état solide, sont pratiquement toujours sous forme de polycristaux. Il s'agit d'une juxtaposition de domaines tridimensionnels, appelés cristaux ou grains, dont les dimensions varient entre 10 et 100 micromètres, à l'intérieur desquels les atomes sont arrangés de façon régulière et périodique suivant trois directions de l'espace. Chaque grain est entouré d'une dizaine d'autres qui ont le même arrangement d'atomes mais qui n'ont pas avec lui et entre eux, habituellement, aucune relation d'orientation. Par exemple, dans un morceau d'aluminium, tous les grains sont formés de l'empilement de petits cubes identiques de 0,4 nm de côté mais d'un grain à l'autre le cube est orienté de façon aléatoire dans l'espace. La frontière entre deux grains s'appelle un joint de grains. L'arrangement des atomes à l'intérieur d'un grain peut présenter divers défauts. Certains ne

concernent qu'un atome, ils sont dits ponctuels : absence d'un atome dans l'édifice : c'est une lacune ou présence d'un atome supplémentaire inséré entre des atomes normaux de l'arrangement : c'est un interstitiel. D'autres sont étendus ; les plus fréquents sont des défauts linéaires, appelés dislocations [1, 2].

Dans quelques cas rares, après un refroidissement extrêmement énergique à partir de l'état vapeur ou liquide, les métaux peuvent avoir, à l'état solide, la microstructure d'un liquide [2, 3]. Ils sont dans ce cas appelés métaux amorphes ou verres métalliques par analogie avec le verre, connu depuis longtemps comme étant un solide non cristallisé. On peut remarquer qu'il est relativement moins difficile d'obtenir l'état amorphe dans le cas d'alliages que pour des métaux purs.

La simulation de la matière en remplaçant les atomes par des objets macroscopiques permet au physicien de visualiser et de mieux comprendre les phénomènes qui se passent réellement à l'échelon microscopique. C'est dans cet état d'esprit que nous avons repris les différentes simulations utilisant une couche de bulles de savon flottant à la surface d'un liquide. Ces expériences sont issues de celle de NYE et BRAGG qui ont réalisé des photographies et un film [4]. Les bulles représentent les atomes. Leur cohésion non directionnelle associée à une bonne élasticité en traction et en compression fait qu'elles sont une bonne simulation de la liaison métallique. Bien que ce modèle ne possède que deux dimensions, il rend bien compte de ce qu'on observerait à l'intérieur d'un métal massif ; c'est la principale force de cette analogie. Comme il est quasiment impossible de faire vibrer les bulles, en particulier à cause de leur faible masse, ce modèle ne peut simuler l'agitation thermique et il est surtout représentatif de l'état de la matière au zéro absolu.

Après avoir décrit le dispositif expérimental, nous montrons les microstructures obtenues respectivement dans les cas cristallisé et amorphe et nous tenterons de les analyser.

II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le but est de produire un grand nombre, quelques milliers, de bulles identiques. Le bâti est réalisé en PVC gris par collage de plaques de 10 mm d'épaisseur et d'un morceau de tuyau de 80 mm de diamètre (fig. 1). La couleur choisie a pour but d'éviter les réflexions parasites de la lumière utilisée pour éclairer les bulles. Le liquide a la composition habituelle (en cm^3) :

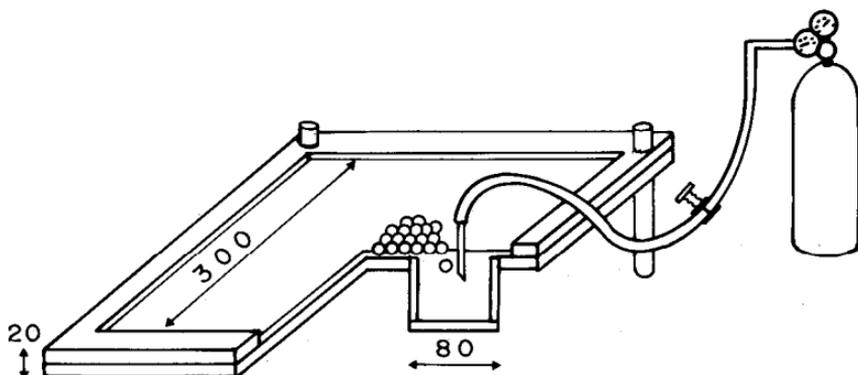


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Acide oléique	15,2
Eau	50
Triéthanolamine	73
Eau	61,8
Glycérine	164



On agite très fortement l'acide oléique et 50 cm³ d'eau. On mélange ensuite avec la triéthanolamine. On ajoute enfin la glycérine et 61,8 cm³ d'eau. On laisse reposer 20 minutes et on récupère le liquide qui se trouve sous la mousse. Entre deux expériences, il est judicieux de conserver la solution à l'abri de la poussière.

Les bulles sont obtenues en insufflant un gaz dans le liquide par une aiguille de seringue. Le gaz provient d'une bouteille, sa nature ne semble pas importante quoiqu'un gaz léger, l'hélium ou son mélange avec l'azote nous a semblé donner des bulles de plus longue durée de vie. Celle-ci peut atteindre plusieurs heures. Le débit du gaz est réglé grossièrement par le détendeur et plus finement par une pince de Mohr. Le diamètre des bulles dépend du débit du gaz et du diamètre de l'aiguille et apparemment pas de sa profondeur d'immersion voisine de 1 cm. Le comportement des bulles dépend de leur diamètre. En effet, leur dureté est fonction de la pression qui règne à l'intérieur, elle-même inversement proportionnelle au diamètre. LOMER [5] a montré que pour un diamètre de 1,2 mm les bulles avaient un comportement représentatif des atomes de cuivre. Nous avons donc surtout utilisé la plage 1 à 2 mm. Des bulles plus grosses, donc plus molles ont été réalisées lorsqu'on voulait visualiser la déformation au voisinage d'un défaut (fig. 4 a, par exemple).

L'aiguille la mieux adaptée était une aiguille de mésothérapie ; son diamètre intérieur était de 0,1 mm environ. Les bulles sont étalées à la surface du liquide en soufflant avec un sèche-cheveux ou avec la bouche ; l'utilisation d'un objet à bords vifs est à proscrire. Lorsqu'on veut détruire rapidement des bulles dont le diamètre ne convient pas, on utilise soit la flamme d'un chalumeau si elles sont en grande quantité soit une pointe chaude s'il y a seulement quelques bulles isolées à éliminer.

Les différentes configurations de bulles ont été enregistrées à l'aide d'un appareil photographique. Des films de sensibilités variant de 25 à 400 ASA ont été utilisés. Un éclairage d'appoint est conseillé. Une lampe à incandescence a l'inconvénient de chauffer les bulles et de réduire leur durée de vie. Un éclairage à fibres optiques est préférable. Dans tous les cas où nous voulions analyser quantitativement les photographies, nous avons pris soin de placer l'axe optique de l'appareil bien perpendiculaire à la couche de bulles pour éviter toute distorsion.

III. RESULTATS.

1) Solide cristallisé.

Dans le radeau de bulles, il apparaît des zones constituées de bulles arrangées tout à fait régulièrement. Chaque bulle est au centre d'un hexagone, tangente à six bulles, elles-mêmes tangentes entre elles deux à deux (fig. 2). Cet arrangement est représentatif de celui des atomes métalliques dans un plan compact : plan $\{111\}$ dans une structure cubique à faces centrées ou plan $\{0001\}$ de l'hexagonal compact.



Fig. 2. — Arrangement régulier de bulles.

En d'autres endroits, on trouve des défauts dans l'arrangement. Les plus fréquents sont les dislocations. Du fait de la nature bidimensionnelle du radeau, on ne peut observer que des dislocations coin. L'une est schématisée fig. 3. Cette configura-

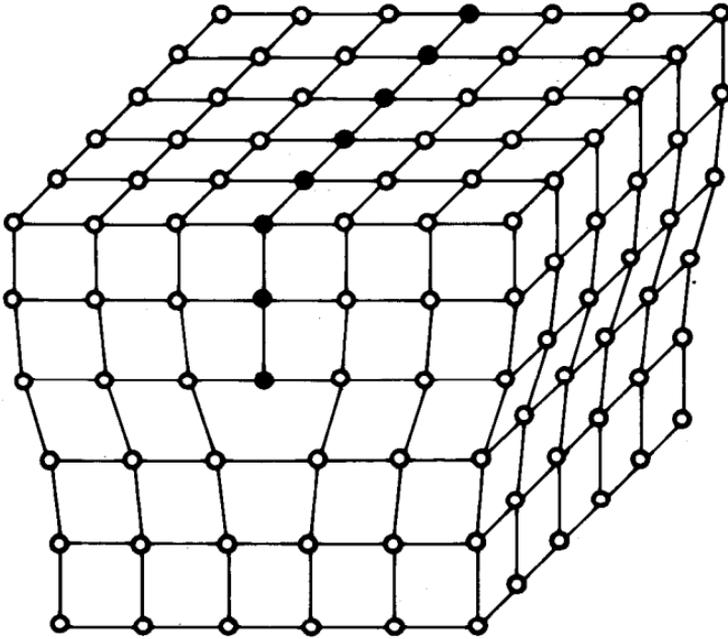


Fig. 3. — Schéma d'une dislocation coin. Les atomes du demi-plan supplémentaire sont schématisés par des ronds pleins.

tion est créée par la présence d'un demi-plan d'atomes supplémentaire, qui aurait été enfoncé comme un coin dans le cristal parfait, d'où son nom. La fig. 4 *a* montre six dislocations. On remarque la déformation des bulles situées au cœur des dislocations. Elle est représentative des contraintes qui existent à cet endroit. Ceci peut être vérifié qualitativement sur la fig. 4 *b* qui montre les contraintes calculées par la théorie de l'élasticité près d'une dislocation coin. Deux flèches colinéaires et dont les pointes sont dirigées l'une vers l'autre signifient que le matériau à cet endroit est soumis à une compression ; dans le cas contraire, il est soumis à une traction. La bulle numéro 4, par exemple, sera aplatie suivant x et allongée suivant y .

La fig. 5 *a* montre la frontière entre deux cristaux. On remarque qu'au passage de cette limite, les rangées de bulles subissent une désorientation importante. L'empilement ne pouvant être régulier au niveau du joint, les bulles se déforment

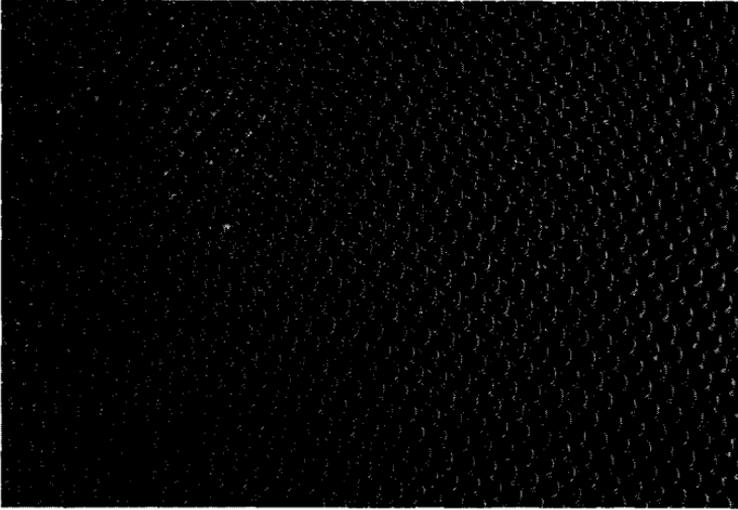


Fig. 4. — *a*) Trouver les six dislocations. Elles apparaissent nettement si on regarde en incidence rasante parallèlement aux rangées denses.

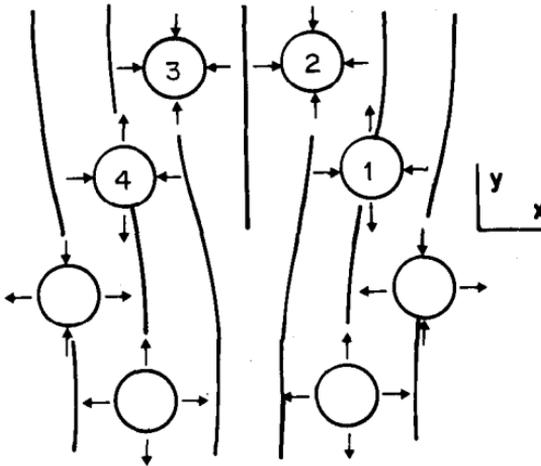


Fig. 4. — *b*) Etat de contrainte du matériau autour d'une dislocation coin. Deux flèches $\rightarrow \leftarrow$ symbolisant un écrasement, deux flèches $\leftarrow \rightarrow$ un allongement.

pour combler les vides. C'est une assez bonne image de ce qui se passe dans les métaux car les joints ont une aussi bonne résistance mécanique que l'intérieur des cristaux.

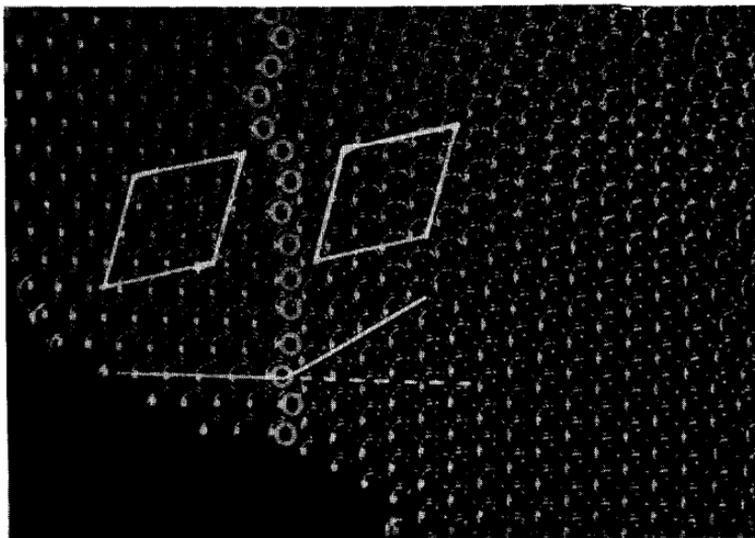


Fig. 5. — Joint de grain entre deux cristaux (bulles marquées d'un 0). La maille multiple commune aux deux grains contient 13 bulles. La désorientation entre rangées denses est voisine de 30° .

Dans un métal ou un semiconducteur, la désorientation entre deux grains voisins est souvent quelconque. Parfois, elle est particulière et on peut leur trouver un réseau commun, appelé réseau de coïncidence. Il s'agit d'une maille contenant un nombre limité n d'atomes, identique et de même orientation pour les deux grains. Ces joints de grains particuliers, appelés joints de macle, sont notés par la lettre Σ suivie du nombre n . Les métaux cubiques à faces centrées présentent naturellement des joints de grains $\Sigma 3$ et on peut, par croissance à partir de l'état liquide, obtenir des joints $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$,... [6].

Dans le cas des bulles de savon, les joints de mâcles sont, au contraire, majoritaires par rapport aux joints quelconques. ISHIDA [7] en a fait une étude systématique démontrant une autre possibilité de cette simulation. Le joint de la fig. 5 est ainsi un joint $\Sigma 13$. La maille du réseau de coïncidence est un parallélogramme contenant 12 bulles en propre auxquelles s'ajoute une bulle résultant des bulles communes avec les mailles voisines. La mesure de la désorientation entre les rangées denses donne 30° , la valeur théorique est $27,8^\circ$.

Si on agite vigoureusement le radeau de bulles, on le divise en un grand nombre de petits cristaux contenant de nombreux défauts, dislocations et lacunes. Si on abandonne le système, on observe une évolution spontanée vers l'état ordonné, des cris-

taux croissent aux dépens de leurs voisins, les défauts disparaissent. Ces deux phénomènes correspondent respectivement à la recristallisation et à la restauration observées dans les métaux. Ces deux processus, qui sont activés thermiquement, ne se produisent généralement qu'à haute température. C'est le seul cas où le modèle de bulles correspond à une température autre que le zéro absolu.

On peut simuler les phénomènes de déformation et de rupture des métaux à l'aide d'un radeau de bulles. BRAGG [8,9] a réalisé des radeaux rectangulaires en les limitant sur deux côtés opposés par deux ressorts dont les spires constituent des points d'ancrage pour les bulles ; les deux autres côtés étant libres (les ressorts peuvent être avantageusement remplacés par des morceaux de plastique). Le rapprochement ou l'écartement des ressorts constitue respectivement un essai de compression ou de traction. Leur déplacement, parallèle et opposé constitue un cisaillement. On observe de façon spectaculaire, dans ces trois essais, que la déformation plastique est associée au mouvement des dislocations suivant les rangées denses. De la même façon que lors de la déformation d'un métal sous le microscope électronique, on voit les dislocations glisser dans les plans denses.

ASHBY [10] s'est particulièrement intéressé à la déformation d'un ensemble de deux cristaux obtenue par glissement d'un cristal par rapport à l'autre sur le joint de grain qui les sépare. Ce mécanisme intervient dans la déformation des métaux à haute température, particulièrement par fluage.

D'autres auteurs [11] ont étudié l'influence de la présence des défauts dans l'arrangement des bulles, lacunes, dislocations et joints de grains, sur la force nécessaire pour rompre le film. La rupture est un phénomène important car responsable fréquent de la ruine de pièces métalliques.

2) Solide amorphe.

Pour réaliser un arrangement amorphe de bulles, on prépare successivement deux radeaux contenant un nombre sensiblement égal de bulles, mais de diamètres différents d_1 et d_2 . On les mélange ensuite précautionneusement avec un agitateur en verre et en quelques minutes, on obtient la structure désirée. La première étude de ce type a été réalisée par SIMPSON et HODKINSON [12]. Ils ont observé que la différence relative des diamètres de bulles :

$$\Delta d = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2}$$

devrait être comprise entre 10 et 25 % environ pour avoir plus

sûrement une structure amorphe. Les mêmes conditions ont été reprises par ARGON et ses collaborateurs qui ont fait une exploitation très complète de cette simulation des verres métalliques (voir les références 13 et 14 pour les résultats principaux).

Si on prend des proportions de grosses et de petites bulles éloignées de 50-50, on obtient des amas de bulles de même diamètre, donc des cristaux, répartis dans l'amorphe. Cette condition est représentative des alliages de métaux de transition qu'on peut obtenir amorphe pour des mélanges d'atomes en nombres égaux. Elle ne l'est pas pour la plupart des alliages amorphes qui sont obtenus pour le mélange de 80 % atomique de métal et 20 % de métalloïde, par exemple $Au_{80}Si_{20}$, car dans ce cas la nature des constituants est prépondérante, condition qui ne peut être prise en compte par des bulles de savon.

La fig. 6 montre un amorphe obtenu. On remarque la position aléatoire des bulles et de nombreux vides. Nous avons retenu comme critère d'état amorphe l'absence d'arrangement compact constitué de sept bulles de même diamètre et défini à propos de la fig. 2. Il est très difficile à satisfaire. En contrepartie, les radeaux amorphes ont une durée de vie beaucoup plus grande que les cristallisés, les bulles éclatent beaucoup moins vite.

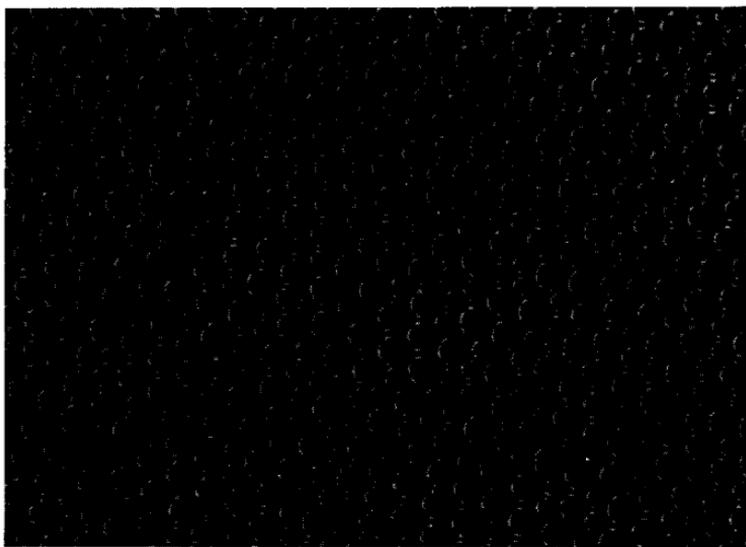


Fig. 6. — Arrangement amorphe de bulles de deux diamètres différents.

3) Ordre dans les solides cristallisés et amorphes.

Pour les structures cristallisées et amorphes, nous avons tenté de caractériser l'ordre par la mesure des distances entre

bulles. Pour définir le principe de la méthode, considérons un arrangement régulier idéal de bulles identiques (fig. 7). Prenons

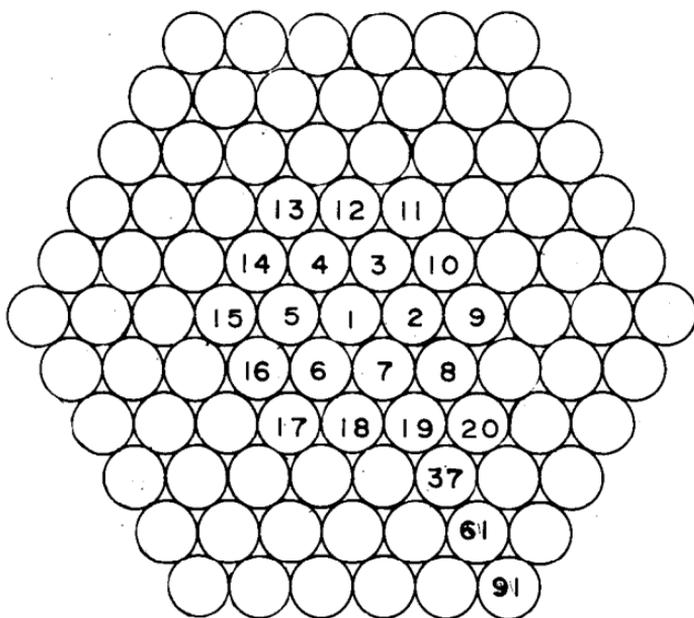


Fig. 7. — Arrangement idéal de bulles identiques. Il faut 91 bulles pour constituer six couches en comptant la bulle origine n° 1 comme la première couche.

la bulle n° 1 comme origine et mesurons la distance entre cette bulle et toutes les autres. Les distances trouvées ne sont pas quelconques ; chaque valeur correspond à plusieurs bulles. Traçons la courbe du nombre de bulles en fonction de la distance ou plutôt de la distance réduite D obtenue en divisant par le diamètre des bulles. On obtient une suite de pics discrets aussi bien pour les faibles valeurs de la distance réduite que pour les fortes (fig. 8) tout au plus peut-on remarquer que les pics se resserrent quand la distance augmente. On dit qu'il y a ordre à courte et à longue distance.

Pratiquement, pour tracer ce type de diagramme, nous avons utilisé un microordinateur APPLE IIe. Une photographie fortement agrandie des bulles est posée sur une table à digitaliser. Avec un crayon ou une souris, on pointe le centre de toutes les bulles dans un rayon déterminé. L'ordinateur choisit une bulle centrale et calcule sa distance avec toutes les autres. Il classe les valeurs obtenues par ordre croissant et trace l'histogramme correspondant. Pour avoir une meilleure précision dix-

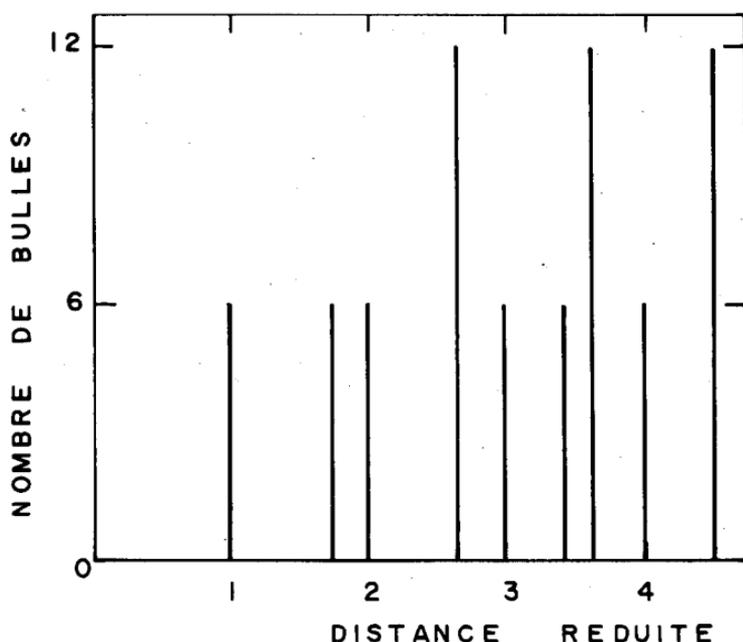
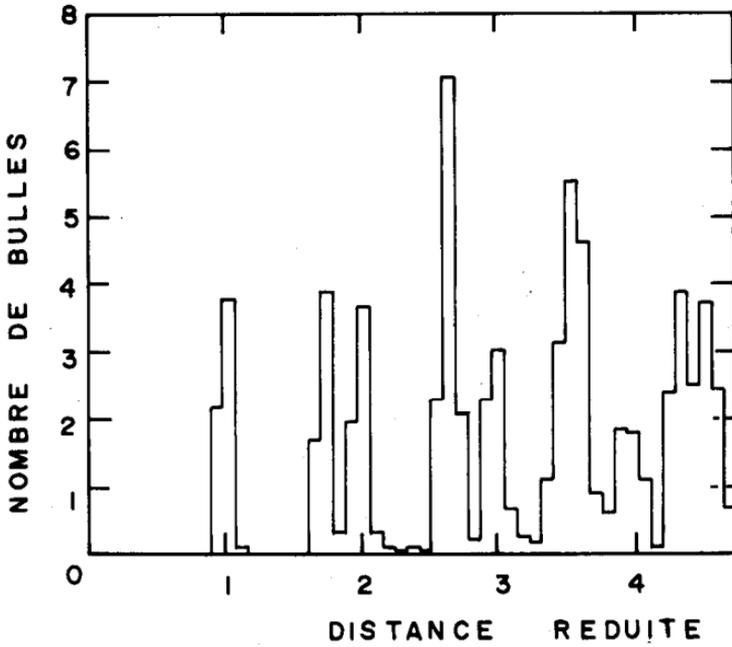


Fig. 8. — Nombre de bulles en fonction de la distance réduite pour l'arrangement idéal de la fig. 7.

neuf bulles, au centre de l'arrangement ont été prises comme origine. Ce nombre a été choisi car dans le cas du solide cristallisé, il répond aux trois premières couches de l'arrangement (bulles numérotées de 1 à 19 de la fig. 7). Pour avoir le nombre correct de bulles jusqu'à la cinquième distance, plus de 100 bulles ont été introduites dans l'ordinateur. S'intéresser à des voisins d'ordre plus élevé que 5 nécessiterait un nombre de bulles rapidement croissant et des temps de calcul prohibitifs pour l'ordinateur utilisé.

La fig. 9 montre l'histogramme pour un arrangement régulier de bulles tel que celui de la fig. 2. La largeur des tranches ΔD a été prise égale au dixième de la distance réduite. On retrouve les cinq premiers pics qui sont bien séparés. A cause des erreurs expérimentales, ils ont plus d'une tranche de largeur et pour retrouver les nombres de voisins, 6 ou 12, on doit additionner toutes les tranches composant un pic. Le sixième pic est le mélange des pics 6 et 7 de la fig. 8. Il est illusoire d'aller au-delà.

L'histogramme d'un mélange amorphe de bulles (fig. 10) est beaucoup moins clair. Le premier pic apparaît nettement quoique bien élargi. Au-delà, on a un spectre continu, les minima sont



lier réel de bulles de la fig. 2.

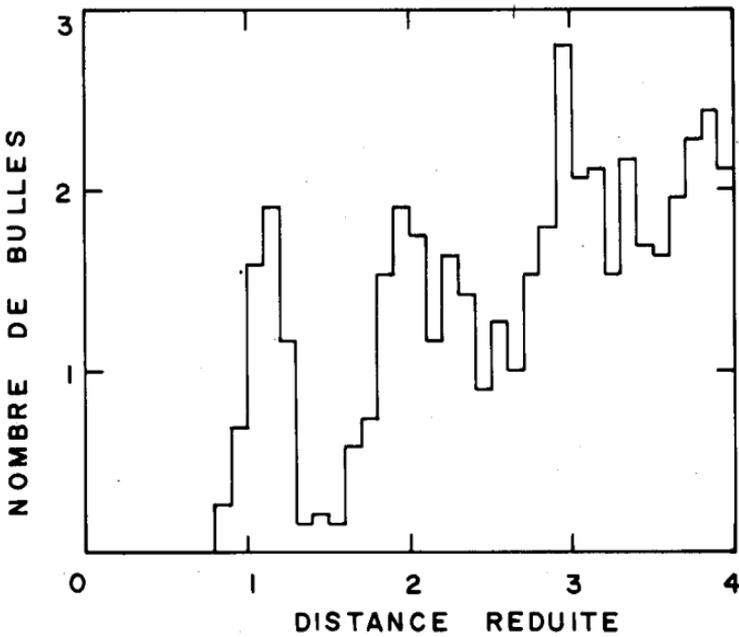


Fig. 10. — Histogramme des distances réduites pour l'arrangement amorphe de la fig. 6.

très différents de zéro et il est difficile de résoudre les maxima. On peut remarquer que le nombre de bulles croît linéairement avec la distance réduite (qui a été obtenue dans ce cas en divisant la distance par la demi-somme des diamètres d_1 et d_2). En effet, comme nous avons pris une largeur de tranche constante, le nombre de bulles situées à une distance D de l'origine est égal à :

$$n(D) = 2\pi \cdot D \cdot \Delta D \cdot \varrho(D)$$

où $\varrho(D)$ est le nombre de bulles par unité de surface, ou densité de bulles, à cette distance. Dans le cas de l'amorphe, quand on s'éloigne de l'origine, $\varrho(D)$ tend très vite vers une constante ϱ_0 qui est la densité moyenne du radeau de bulles. On retrouve bien ainsi une croissance linéaire. Il est donc d'usage de ne pas représenter $n(D)$ mais la densité réduite $\varrho(D)/\varrho_0$. ϱ_0 est facilement obtenu en comptant le nombre de bulles dans une surface donnée. Sur le nouvel histogramme (fig. 11), on retrouve la même forme mais la densité réduite oscille autour de 1, les fluctuations devenant très faibles pour les distances supérieures à 3.

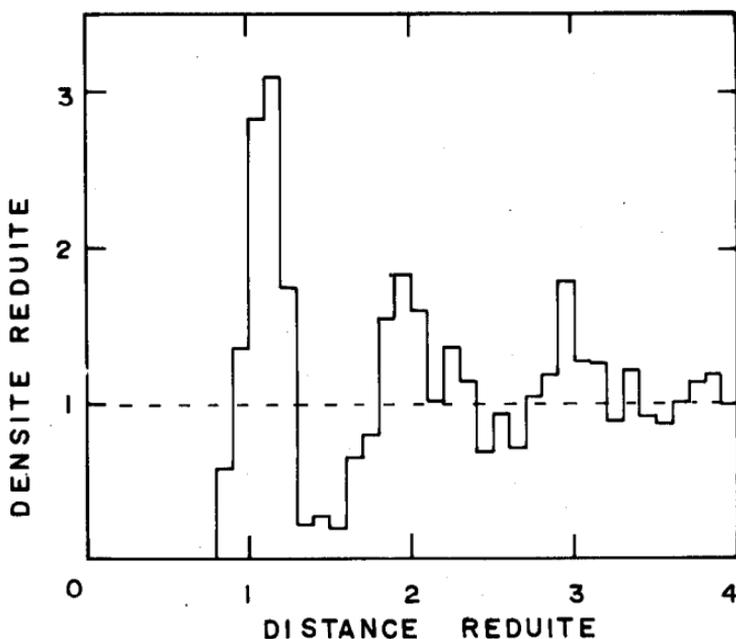


Fig. 11. — Variation de la densité réduite en fonction de la distance réduite déterminée à partir de la fig. 10.

La densité réduite que nous venons d'introduire dans le plan peut être définie de la même façon en volume dans un matériau massif. Cette grandeur s'appelle alors la fonction de corré-

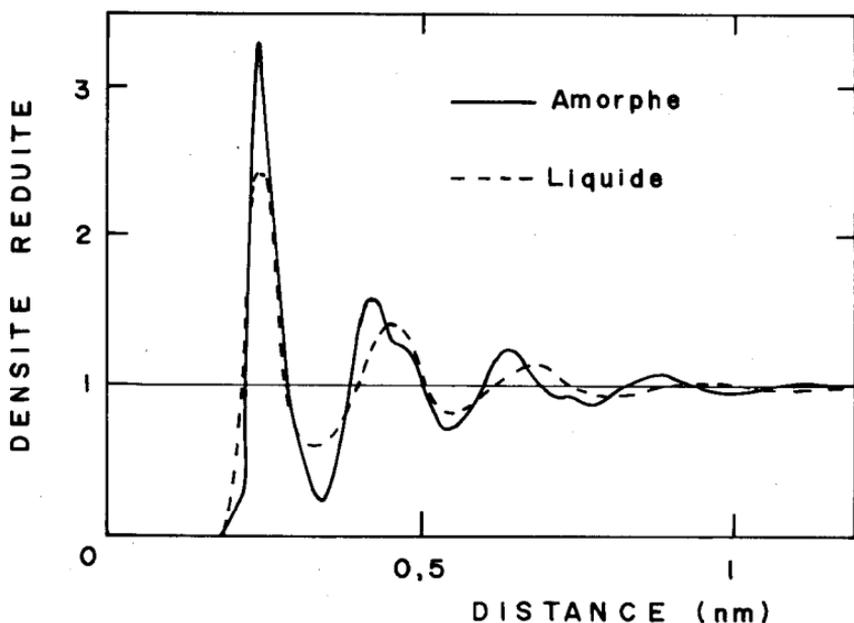


Fig. 12. — Courbes de densité (ou fonction de corrélation de paires) réduite pour le nickel massif dans les états solide amorphe et liquide (d'après la référence [15]).

lation de paires réduite. Elle est très importante car c'est elle qu'on déduit des expériences de diffraction des rayons X ou des électrons ou des neutrons sur les matériaux amorphes. La fig. 12 montre la variation de cette grandeur en fonction de la distance réelle pour le nickel solide amorphe et liquide [15]. On note la similitude des deux courbes pour les deux états prouvant qu'ils sont très proches du point de vue de l'arrangement des atomes.

Nous remercions MM. CLAUSIN, KEMOUN, SABATHIER et VASLET DE FONTAUBERT pour leur participation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. OFFRET. — B.U.P. n° 523, mars 1970, p. 565.
- [2] A. GUINIER. — « *La structure de la matière* » (1980). Hachette, C.N.R.S.
- [3] C. JANOT. — Sciences et Avenir, numéro spécial « *La matière dans tous ses états* », n° 41, p. 53.
- [4] W. L. BRAGG et J. F. NYE. — Proc. Roy. Soc. A, 190, 1947, p. 474.
Cet article est repris intégralement dans les différentes éditions du volume 2 « *Electromagnétisme* » du cours de R. FEYNMAN.
Le film « *Représentation de la structure des métaux au moyen d'un modèle à bulles* » (18 min) peut être obtenu sous certaines conditions auprès de la S.F.R.S., 96, bd Raspail, 75272 Paris Cedex 06.
- [5] W. M. LOMER. — Proc. Roy. Soc. A, 196, 1949, p. 182.
- [6] J. LÉVY. — « *Surfaces et interfaces en métallurgie* » (1975), édité par G. MARTIN, J. LÉVY, J. OUDAR, G. SAADA et G. SAINFORT, Trans. Tech. Publications, p. 17.
- [7] Y. ISHIDA. — « *Grain Boundary Structure and Properties* » (1976), édité par G. A. CHADWIK et D. A. SMITH, Academic Press, p. 93.
- [8] W. L. BRAGG, W. M. LOMER. — Proc. Roy. Soc. A, 196, 1949, p. 474.
- [9] W. L. BRAGG. — J. Scient. Instrum. 19, 1942, p. 148.
- [10] M. F. ASHBY. — Surf. Sci. 31, 1972, p. 498.
- [11] F. A. Mc CLINTOCK et W. R. O'DAY. — Proceedings of the International Conference of Fracture, Vol. 1 (1965), édité par T. YOKOBORI et al., Japan Institute of Metals, p. 75.
- [12] A. W. SIMPSON et P. H. HODKINSON. — Nature Lond., 237, 1972, p. 320.
- [13] A. S. ARGON et L. T. SHI. — Philos. Mag. A, 46, 1982, p. 275.
- [14] A. S. ARGON et L. T. SHI. — « *Amorphous materials : Modeling of structure and properties* » (1982), édité par V. Vitek, Aime, p. 279.
- [15] Y. WASEDA. — « *The structure of non-crystalline materials* » (1980), Mc Graw Hill.
-