

CHAPITRE I

THERMODYNAMIQUE DES SURFACES

Objectifs et méthode d'approche

L'approche thermodynamique des phénomènes présente l'immense avantage de ne faire aucune hypothèse sur la structure de la matière. De ce fait, la généralité des résultats obtenus est tout à fait remarquable. Or classiquement, pour alléger les calculs, seuls les termes correspondants à la partie volumique des phases considérées sont pris en compte. Compte tenu de l'importance des interfaces dans les matériaux réels, le but de ce chapitre et du chapitre suivant est de définir et de ré-intégrer les termes de surface (ou d'interface) dans les équations de comportement des matériaux.

Pour divers problèmes, le type de discipline pratiquée et l'habitude du raisonnement intuitif font qu'on les traite soit par un raisonnement de type *énergétique* (bilan d'énergies), soit par un raisonnement de type *mécanique* (bilan des forces). Ainsi, en mécanique de la rupture, la première approche, menée par Griffith en 1920, définit-elle un *taux de restitution de l'énergie* (G), tandis que la seconde approche (celle d'Irwin, vers 1952) aboutit à la définition de *facteurs d'intensité de contrainte* (K_1, K_2, K_3). A la pratique habituelle de présenter de façon séparée ces deux aspects, énergétique (énergie superficielle γ) et mécanique (tension superficielle s), on préfère une présentation originale plus synthétique qui montre l'origine unique des divers jeux d'équations. L'autre avantage de cette approche est de lever certaines ambiguïtés sur la nature des grandeurs mesurées dans certaines expériences.

1. Energie superficielle γ

1.1. Définition et conséquences élémentaires

L'origine physique de l'énergie superficielle est la *rupture des forces de liaison assurant la cohésion d'un solide ou d'un liquide* (Figure I.1). On peut donc en proposer deux définitions équivalentes :

Définition 1 : L'énergie superficielle est le *surplus d'énergie libre des éléments constitutifs (atomes, ions, molécules) de la surface unité par rapport à celle qu'ils auraient s'ils se trouvaient à l'intérieur*. La mise en œuvre théorique de cette définition sera décrite au Ch. II § 3.. Cette définition montre bien que l'énergie libre superficielle en excès caractérise la réactivité chimique de la surface du corps.

Définition 2 : L'énergie superficielle est l'*énergie qu'il faut dépenser pour créer, de manière réversible, la surface unité d'un matériau*. Elle est donc aussi à l'origine de la résistance à la rupture d'un corps solide.

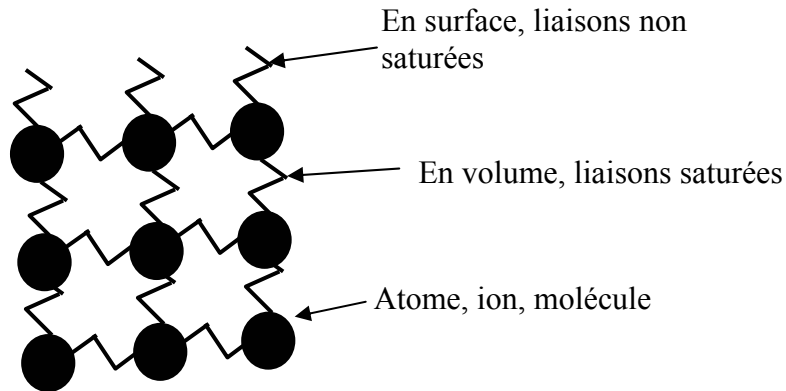


Figure I.1 : Origine de l'énergie superficielle d'un solide ou d'un liquide

L'énergie superficielle est une *grandeur scalaire* : on la note γ , son unité est le J.m^{-2} . Ainsi pour les métaux, les céramiques, de forces de cohésion élevées : $\gamma \sim 1 \text{ J.m}^{-2}$, pour les polymères, de forces de cohésion plus faibles : $\gamma \sim 0,1 \text{ J.m}^{-2}$.

Méthode de mesure (surface de solide) : clivage très lent et à très basse température (création de surface neuve, cf. § Ch. III § 4.4. et Ch. V § 1.).

Remarques :

- Les forces de liaison responsables de la cohésion des milieux condensés (solides et liquides) sont de nature et intensité différentes : par intensité décroissante, on trouve la liaison : covalente (mise en commun d'électrons entre deux ou plusieurs atomes) ; métalliques (mise en commun des électrons de valence entre tous les atomes d'un métal ou alliage métallique) ; ionique (force de Coulomb entre ions de charges électriques opposées) ; par pont hydrogène (interactions entre protons H^+ et atomes) ; Lifschitz-van der Waals (forces induites par les fluctuations quantiques des charges électriques des atomes) toujours présentes, les plus faibles, mais aussi ayant la portée la plus longue.
- En toute rigueur, l'énergie libre superficielle en excès (*surface energy*) γ (comme la tension superficielle s définie plus loin) dépend de la nature du milieu extérieur (cf. ci-dessous) : il s'agit donc plutôt d'une énergie libre interfaciale par excès, somme du surplus d'énergie libre des constituants du corps et du milieu extérieur présents à la surface du corps. Un cas idéal serait celui d'un milieu extérieur « vide » : en pratique, le cas d'un corps pur solide plongé dans l'ultra-vide se rapproche de cette situation idéale. Comme on le verra, c'est le cas où γ est maximale (cf. Ch. II § 5.2).
- Par corps solide (liquide), on entend pour l'instant un corps qui, laissé à l'air libre, a une forme invariable (un volume invariable, mais pas de forme propre, cf. 2.2.). On reviendra sur cette distinction pour la préciser tout en la relativisant au Ch. II § 3.2. et 4.1.b.

1.2. Application : Energie d'adhésion de deux corps

On considère deux corps A et B, d'énergie superficielle γ_A et γ_B respectivement et de surface en regard conforme (par exemple plane et parfaitement lisse) (Figure 2), Par unité d'aire en regard, l'énergie libre du système diminue de w , dite *énergie ou travail d'adhésion de Dupré*, lorsque A et B sont mis en contact :

$$w = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{A/B} \quad (I.1)$$

$\gamma_{A/B}$ est l'énergie libre en excès de l'interface A/B. En effet, lors de la mise en contact, les surfaces de A et B disparaissent, mais il apparaît l'interface A/B, d'énergie $\gamma_{A/B}$.

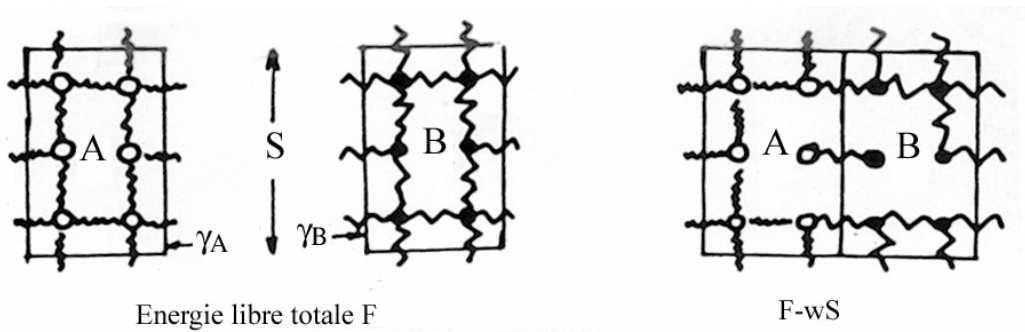


Figure I.2 : Energie d'adhésion de deux corps (Dupré) d'aire en regard S

Exemples :

- A et B sont deux parties d'un même corps solide d'énergie superficielle γ et séparées auparavant (dans le vide) de manière réversible : $w = 2\gamma$.
- A et B sont deux monocristaux de même nature, dont l'énergie de surface γ est supposée peu dépendante de l'orientation cristallographique : $w \sim 2\gamma - \gamma_{JG}$. L'interface constitue en effet un joint de grain, d'énergie γ_{JG} ; cette énergie est fonction croissante de la désorientation cristallographique entre les deux grains (au Ch. IV § 1.1., on décrit la méthode de mesure et on fournit des ordres de grandeur).
- A est un solide S et B un liquide L, initialement en équilibre avec une phase gazeuse, dite « vapeur » V ; on a alors : $\gamma_A = \gamma_{SV}$, $\gamma_B = \gamma_{LV}$, $\gamma_{A/B} = \gamma_{SL}$ et $w = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$.

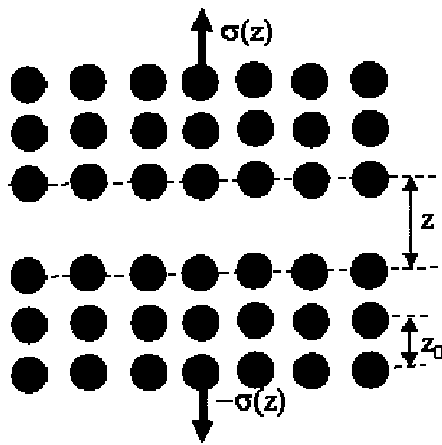
1.3. Relation entre l'énergie superficielle d'un solide et son module d'Young

A côté du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν (cf. § 4.4.a), un solide élastique isotrope possède une énergie superficielle γ .

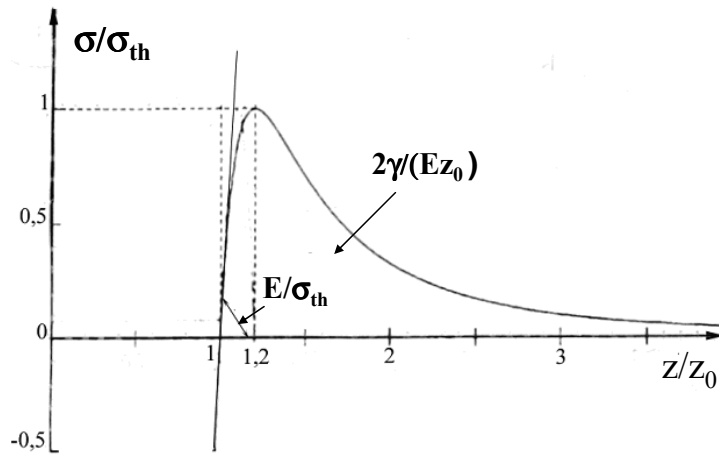
- Le module d'Young et le coefficient de Poisson reflètent le comportement des forces intermoléculaires ou interatomiques pour des petits déplacements réversibles des atomes ou des molécules autour de leur position d'équilibre (cf. Ch. II § 3.2. et Ch. III § 4.3.).

- 2γ est, comme on vient de le voir, le travail nécessaire par unité d'aire pour « couper » les liaisons le long d'un plan imaginaire et pour séparer réversiblement les deux parties du solide.

L'énergie superficielle caractérise donc la nature des liaisons qui assurent la cohésion du solide à travers ce plan imaginaire. Ainsi les métaux et les solides covalents ont une énergie superficielle élevée (1 à 3 J.m⁻²), les cristaux ioniques une énergie superficielle moyenne (0,1 à 0,5 J.m⁻²), les cristaux moléculaires et les polymères une faible énergie superficielle ($\gamma < 0,1$ J.m⁻²).



a) *Expérience idéalisée de séparation d'un cristal cubique en deux*



b) *Evolution de la contrainte d'écartement σ avec la distance z entre les deux demi-solides*

Figure I.3 : *Contrainte d'interaction entre deux demi-espaces pour une interaction du type Lennard-Jones*

Un modèle simple permet de préciser les relations entre E et γ . On suppose que la force d'interaction entre deux atomes constitutifs d'un corps simple cristallin (selon un réseau cubique simple, Figure I.3a) dérive d'un potentiel de Lennard-Jones : la force \mathbf{F} (On note en caractères gras les vecteurs et les tenseurs) s'exerçant entre deux atomes est dirigée selon la droite joignant leur centre et dérive du potentiel U selon la formule $\mathbf{F} = -dU/dr$, où r est la distance entre les centres des atomes et $U(r)$ vaut :

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{D}{r^{12}}$$

C est appelée *constante de London* : elle caractérise les forces d'attraction à longue distance ;

D caractérise les forces de répulsion à courte portée et s'opposant à l'interpénétration des atomes.

Par une série de quatre intégrations successives, on obtient la contrainte qui s'exerce entre deux demi-espaces séparés par la distance z :

$$\sigma(z) = \frac{A_H}{6\pi z_0^3} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^3 - \left(\frac{z_0}{z} \right)^9 \right] \quad (I.2)$$

z_0 est la distance inter-atomique d'équilibre (égale au paramètre de la maille cristalline) pour laquelle $\sigma = 0$

A_H est appelé *constante de Hamaker* (cf. Ch. V § 4.3.).

L'évolution de σ avec z est représentée sur la figure I.3b. La courbe passe, pour $z = 3^{1/6} z_0$, par un maximum nommé *contrainte théorique* : $\sigma_{th} = A_H / (9\sqrt{3}\pi z_0^3)$ ou contrainte de rupture σ_R dont la valeur est extrêmement élevée si on la compare à la limite élastique R_e par exemple (cf. Ch II § 4.1.b). La partie de la courbe à gauche du maximum près de l'origine représente le domaine de la déformation élastique du matériau et la pente en $z = z_0$ est proportionnelle au module d'Young E . La partie à droite du maximum correspond à deux demi-espaces en interaction et on peut dire qu'elle représente le domaine de l'adhésion. L'aire sous la courbe depuis $z = z_0$ jusqu'à l'infini est proportionnelle à 2γ , et l'on voit que, pour créer des surfaces nouvelles, il faut lutter d'abord contre les forces élastiques, puis contre les forces d'adhésion. Il existe une relation entre le module d'Young E et γ . En effet, on déduit de (I.2) :

$$2\gamma = \int_{z_0}^{\infty} \sigma(z) dz = \frac{A_H}{16\pi z_0^2} \quad \text{et} \quad E = z_0 \frac{d\sigma}{dz} (z = z_0) = \frac{A_H}{\pi z_0^3}$$

L'élimination de A_H entre ces deux équations donne une estimation de γ et σ_{th} :

$$\gamma = \frac{z_0}{32} E \quad \text{et} \quad \sigma_{th} = \sigma_R = \frac{E}{9\sqrt{3}} \approx 0,064E \quad (I.3)$$

Application numérique et discussion des conséquences et limites de ce modèle

On considère le cas du fer : le paramètre cristallin vaut $z_0 \sim 0,25$ nm et le module d'Young $E=210$ GPa. La relation (I.3) donne : $\gamma=1,6$ J.m⁻², ce qui est du bon ordre de grandeur : $\gamma(\text{Fe})=2,1$ J.m⁻² à 1380 °C (cf. Ch. IV § 1.3.).

Comme la distance z_0 dépend assez peu de la nature des métaux, la relation (I.3) suggère que l'énergie superficielle des métaux est proportionnelle à leur module d'Young E , et, de manière plus générale, à toute grandeur témoignant de leur cohésion : température absolue de fusion T_F , enthalpie de fusion, dureté H (cf. Ch. III § 4.5.)...

La figure I.4 montre que l'énergie superficielle tend effectivement à augmenter quand on considère des métaux de module d'Young croissant, mais les points représentés ne sont pas alignés sur une droite passant par l'origine : le modèle ne décrit que très approximativement les forces de cohésion dans les métaux qui ne correspondent pas à des forces centrales : la *liaison métallique* est assurée par la mise en commun entre tous les atomes du réseau cristallin (qui sont en fait ionisés) des électrons de valence et doit être décrite par la mécanique quantique (cf. Ch. III § 2.1.). On verra au Ch. V § 3.3. comment avec certains dispositifs modernes on peut mesurer directement ces forces d'attraction et, en particulier, mesurer la constante de Hamaker A_H relative à diverses combinaisons de corps solides séparés par le vide ou divers milieux fluides.

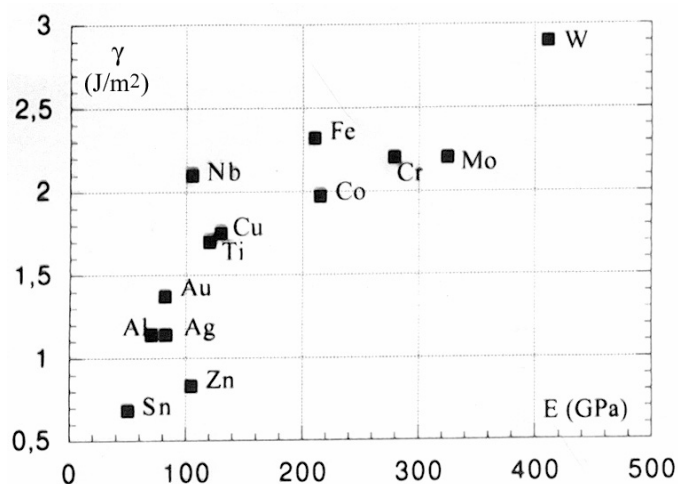


Figure I.4 : Corrélation entre l'énergie superficielle γ (près du point de fusion) de divers métaux et leur module d'Young E (à 20°C)

2. Tension superficielle s

2.1. Définition

L'origine physique de la tension superficielle d'un solide ou d'un liquide est le *déficit de forces de cohésion en surface* (Figure I. 5) ; d'où la

Définition : *Perturbation des contraintes internes de cohésion entre les éléments constitutifs de la surface, par rapport à leurs homologues relatives aux éléments constitutifs du volume.*

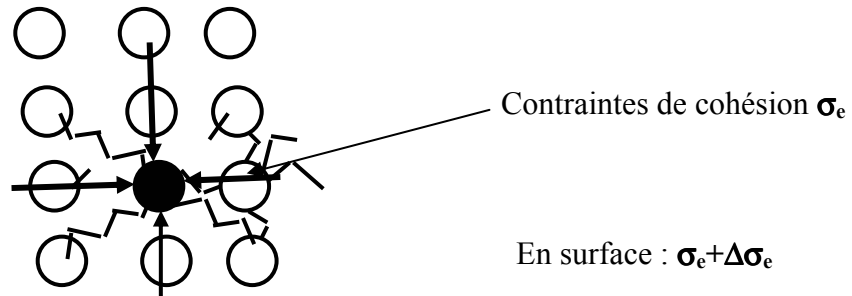


Figure I.5 : *Origine de la tension superficielle*

La tension superficielle est un *tenseur plan* : on le note :

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} a & d \\ c & b \end{pmatrix} \quad (\text{I.4})$$

L'unité des composantes a , b , c , d est le N.m^{-1} . Le tenseur plan \mathbf{s} (noté en caractère gras) décrit les forces par unité de longueur s'exerçant le long d'une ligne coupant la surface (cf. Ch. II § 1.3.). La surface est généralement *en traction* ($a > 0$; $b > 0$), d'où le terme de *tension superficielle*.

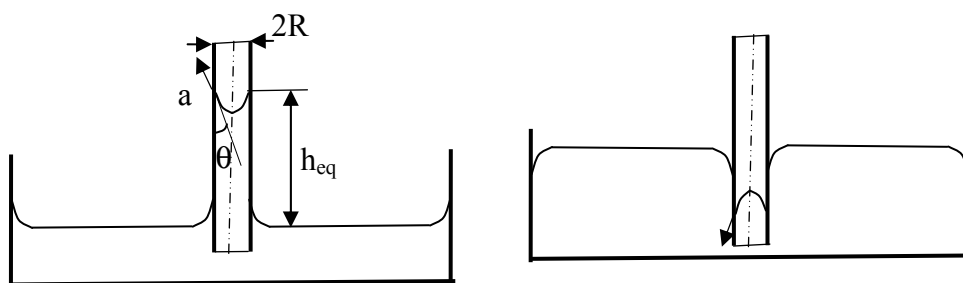
A noter que, malheureusement, certains auteurs utilisent le terme de tension superficielle pour désigner l'énergie superficielle γ , introduisant ainsi une confusion regrettable. Cet état de choses tient à une généralisation abusive de résultats relatifs aux liquides, comme on le verra au Ch. II § 3.1.. Les anglo-saxons utilisent le terme beaucoup plus explicite de *surface stress* pour désigner \mathbf{s} .

Analyse physique élémentaire : Si on considère un élément constitutif du corps en un point donné, on appelle contraintes de cohésion l'état de contrainte qu'il faut appliquer en ce point pour maintenir les éléments voisins dans leur position si on ôte l'élément considéré. Ces contraintes de cohésion sont l'opposées de la résultante au point considéré des forces de liaison de l'élément avec les éléments voisins et peuvent être représentées par un tenseur des contraintes tridimensionnel. Le tenseur des contraintes usuel est la perturbation de ces contraintes de cohésion induite par le chargement mécanique appliqué au corps. A la surface du corps, les forces de liaison non saturées du fait de l'existence de la surface renforcent les contraintes de cohésion entre les éléments superficiels, parallèlement à la surface, d'où la *mise en tension* des éléments correspondants.

Une méthode de mesure (surface de solide) est la diffraction des rayons X ou des électrons dans un petit solide cristallin (effet Young-Laplace, cf. Ch. IV § 2.).

2.2. Mise en évidence pour les liquides

La démonstration expérimentale la plus simple de l'existence de ces forces est le phénomène d'*ascension capillaire* d'un liquide qui mouille la paroi d'un capillaire de très petit rayon R : il montre en effet que le ménisque est siège de forces capables d'équilibrer le poids de la colonne de liquide (Figure I.6a). La *dépression capillaire* correspond au cas de liquides mouillant mal la paroi du capillaire (Figure I.6b). On y reviendra plus loin (Ch. IV § 1.4.) après avoir montré que la tension superficielle d'un liquide est un tenseur isotrope ($a=b>0$; $c=d=0$) (Ch. II § 3.1.). Ce phénomène illustre bien la définition de corps liquide comme corps ayant un volume invariable, mais sans forme propre : dans cette expérience, sa forme est imposée par sa masse volumique, la pesanteur, les parois qui le contiennent et sa tension superficielle.



a) Ascension capillaire d'un liquide qui mouille bien la paroi du capillaire fin ($\theta < 90^\circ$)

b) Dépression capillaire d'un liquide qui mouille mal la paroi du capillaire fin ($\theta > 90^\circ$)

Figure I.6 : Mise en évidence de la tension superficielle des liquides

3. Thermodynamique du contact et de la rupture

3.1. Présentation du problème

a) Objectifs

L'approche qui va être suivie est celle qui est actuellement adoptée pour formuler les lois de comportement en volume des matériaux, à savoir :

- Ecriture du premier principe de la thermodynamique
- Expression de son invariance dans un mouvement de translation ou de rotation uniforme (principe de relativité galiléen, valable pour les phénomènes non relativistes), qui permet d'en déduire les équations mécaniques et l'équation de l'énergie
- Expression du second principe, définition des variables d'état effectives du système, ce qui définit les variations possibles d'énergie libre du système et fournit les équations à l'équilibre du système
- Choix des grandeurs dissipatives et de leur mode de dissipation à partir d'une fonction dissipation et déduction de la loi de comportement du système en évolution réelle.