

# **SURFACES ET INTERFACES**

Cours de Mr Youssef NAIMI

# ENERGIE DE SURFACE D'UN METAL

Augmenter la surface d'un corps solide ou liquide d'un incrément  $\Sigma_s$  revient à déplacer un certain nombre d'atomes de la masse vers la surface. Les atomes situés à la surface étant moins liés que ceux se trouvant dans la masse du corps considéré, cette opération se traduit par une augmentation de l'énergie libre du matériau selon la relation :

$$\Delta G = \lambda_s \Sigma_s \quad (1)$$

Où  $\lambda_s$  représente l'énergie de surface du matériau et  $\Delta G$  l'augmentation d'énergie libre.

Une estimation de l'énergie de surface peut être faite en considérant qu'elle correspond à la différence d'énergie due au nombre de liaisons plus faible des atomes de surface par rapport aux atomes de la masse.

# ENERGIE DE SURFACE D'UN METAL

Si l'on considère le cas d'un métal de structure cubique à faces centrées (cfc), chaque atome idéalement situé dans la masse (c'est-à-dire appartenant à une maille complètement entourée par d'autres mailles) possède 12 voisins proches ( $N_{\text{cfc}} = 12$ ).

Le nombre de proches voisins d'un atome situé sur la surface va quant à lui dépendre de l'orientation cristallographique de la portion de surface qui le contient. Pour la structure cfc, il y a trois arrangements possibles des atomes de surface correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices [100], [110], et [111]. Ces trois cas sont schématisés à la Figure 1.

# ENERGIE DE SURFACE D'UN METAL

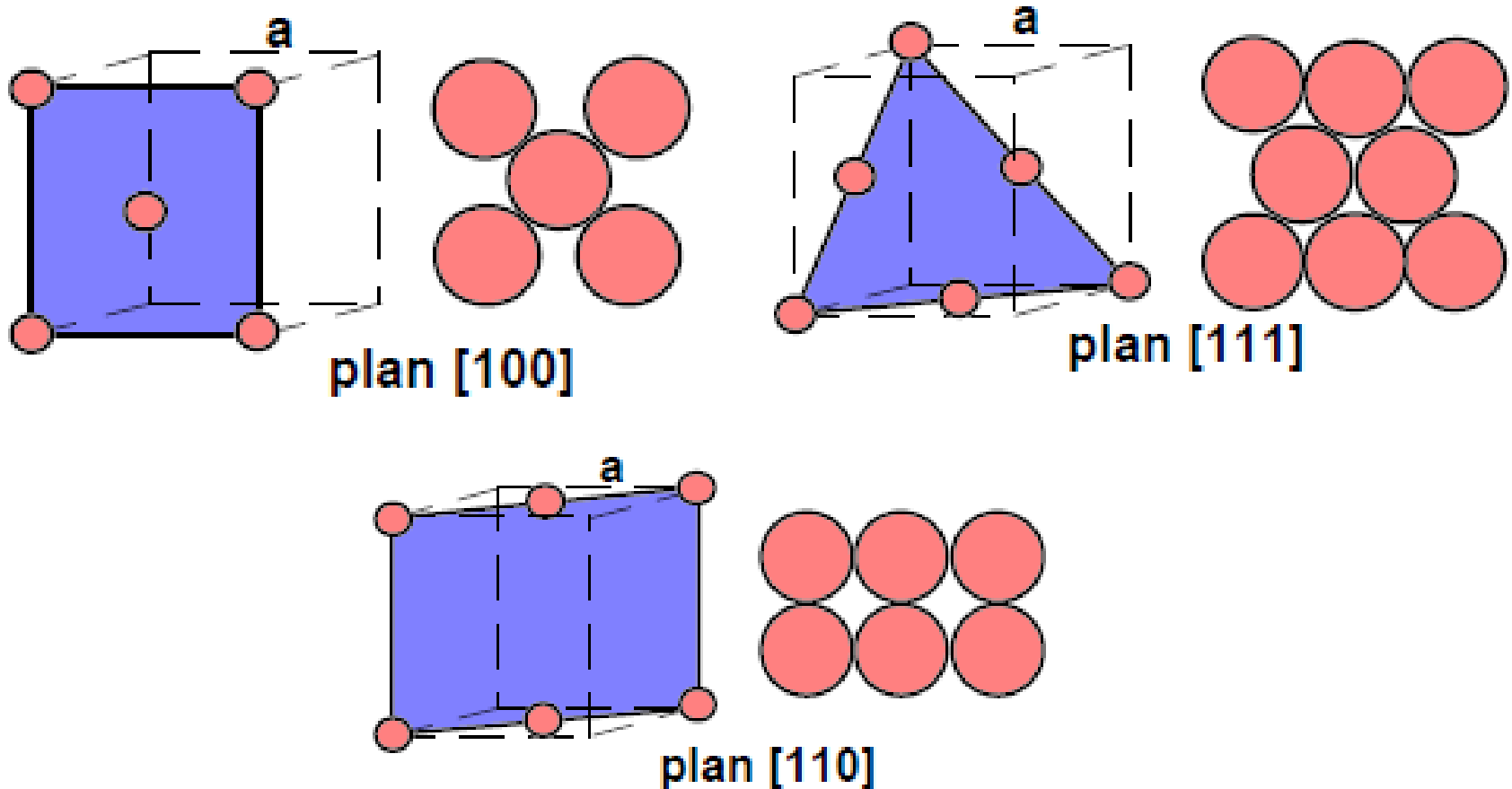


Figure 1 : Arrangements possibles des atomes de surface dans le réseau cfc

# ENERGIE DE SURFACE D'UN METAL

Pour une surface [100] le nombre  $n$  de plus proches voisins d'un atome vaut 6, il est de 8 pour une surface [110], et de 9 pour une surface [111].

Si l'on estime que l'énergie de liaison entre deux atomes est de l'ordre de 500 kJ/mol (énergie de sublimation) et que la taille des atomes est telle que l'on ait une valeur moyenne d'environ  $10^{19}$  atomes/m<sup>2</sup> (soit  $0,17 \cdot 10^{-4}$  mole), on obtient pour l'énergie de surface  $\lambda_s$  :

$$\lambda_s \text{ (en J/m}^2\text{)} = (500 \cdot 10^3) (0,17 \cdot 10^{-4}) (12-n)/12 \quad (2)$$

Soit par exemple pour une surface [111],  $n = 9$  et  $\lambda_s = 2 \text{ J/m}^2$ .

On voit que suivant l'orientation cristalline de la surface, la valeur de  $\lambda_s$  sera telle que  $\lambda_s[111] < \lambda_s[110] < \lambda_s[100]$ .

Les surfaces d'orientation [111] qui présentent la compacité maximale sont donc les plus stables thermodynamiquement.

# ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

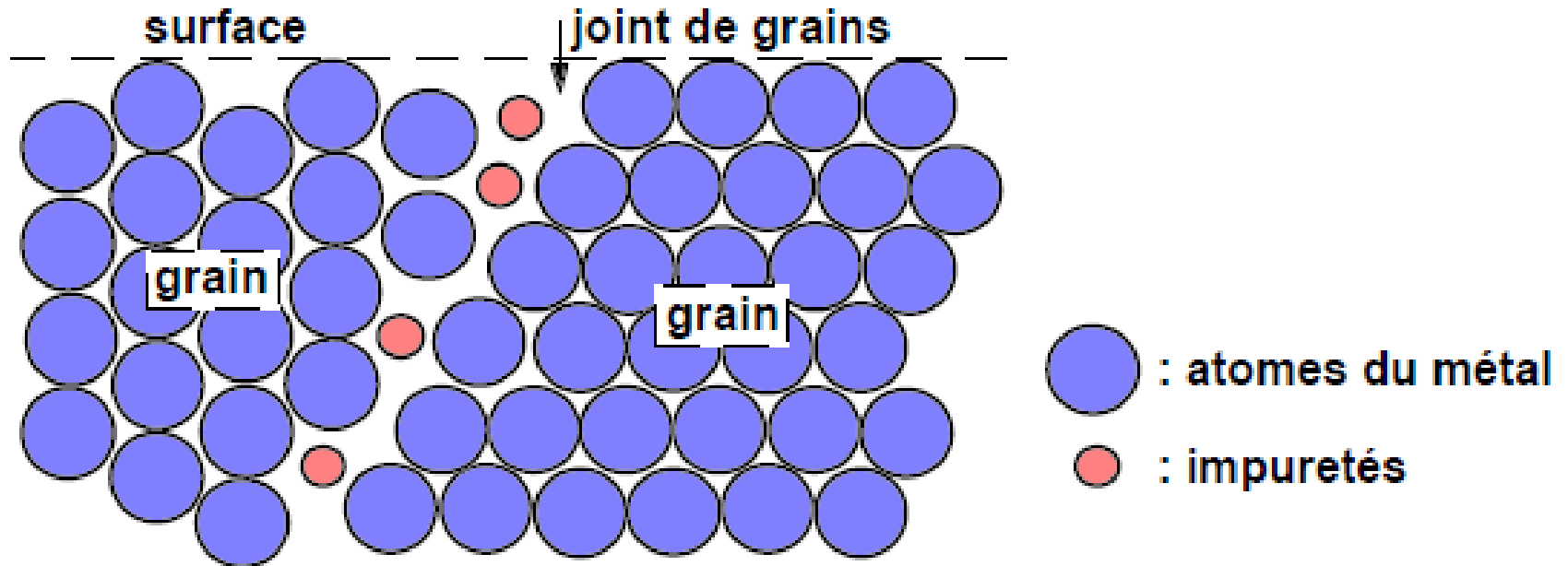
Les joints de grains, interface entre deux grains du matériau, induisent une discontinuité dans l'arrangement cristallin des atomes d'un métal.

Du fait de "l'ouverture" qu'ils représentent dans la structure cristalline, ils constituent des lieux privilégiés pour la ségrégation des impuretés contenues dans l'alliage (phosphore, soufre...) ou la précipitation des composés définis tels que par exemple les carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  dans les aciers inoxydables.

Une représentation schématique en est donnée à la Figure 2.

De même que ceux de la surface, les atomes du métal situés aux joints de grains sont moins "liés" que ceux contenus à l'intérieur d'un grain.

# ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS



*Figure 2 : Joint de grains avec présence d'une ségrégation intergranulaire*

# ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

La relation (1) permet toujours de calculer l'augmentation d'énergie qui en résulte, mais il faut y remplacer l'énergie de surface  $\lambda_s$  par l'énergie de joint de grains  $\lambda_{gb}$ .

L'énergie de joint de grains  $\lambda_{gb}$  augmente aussi avec la différence d'orientation des deux grains mais reste toujours inférieure à l'énergie de surface.

L'énergie plus élevée des atomes situés aux joints de grains en font des sites de réaction privilégiés lors de l'attaque chimique ou électrochimique du matériau par un réactif approprié.

Cette propriété est utilisée en métallographie pour mettre en évidence la structure granulaire du matériau (détermination de la "taille de grain").



# ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATERIAU

## *Chaleur d'adsorption*

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide a pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre  $\Delta G_{ads}$  peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (3)$$

Il faut que  $\Delta G_{ads}$  soit négative.  $\Delta S_{ads}$  étant toujours négative, il s'en suit que  $\Delta H_{ads}$  est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption  $Q_{ads}$  est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie  $\Delta H_{ads}$  soit :

$$Q_{ads} = - \Delta H_{ads} \quad (4)$$

La valeur de  $Q_{ads}$  nous permet de distinguer deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

# ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATERIAU

## *Adsorption physique*

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

## *Adsorption chimique*

Elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ/mol) et par le fait qu'elle implique des liaisons fortes. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée.

# *Adsorption chimique*

Lors du processus, les molécules de gaz diatomiques tels que l'oxygène ou l'hydrogène sont dissociées selon la réaction :



Cette adsorption chimique dissociative est une étape préliminaire nécessaire à la diffusion sous forme atomique de l'hydrogène dans les alliages métalliques.

Cette diffusion d'hydrogène peut ensuite conduire à une fragilisation du matériau (phénomène de fragilisation par l'hydrogène) ou jouer un rôle important dans les mécanismes de corrosion sous contrainte en milieu aqueux.

# ***INTERFACE METAL ELECTROLYTE***

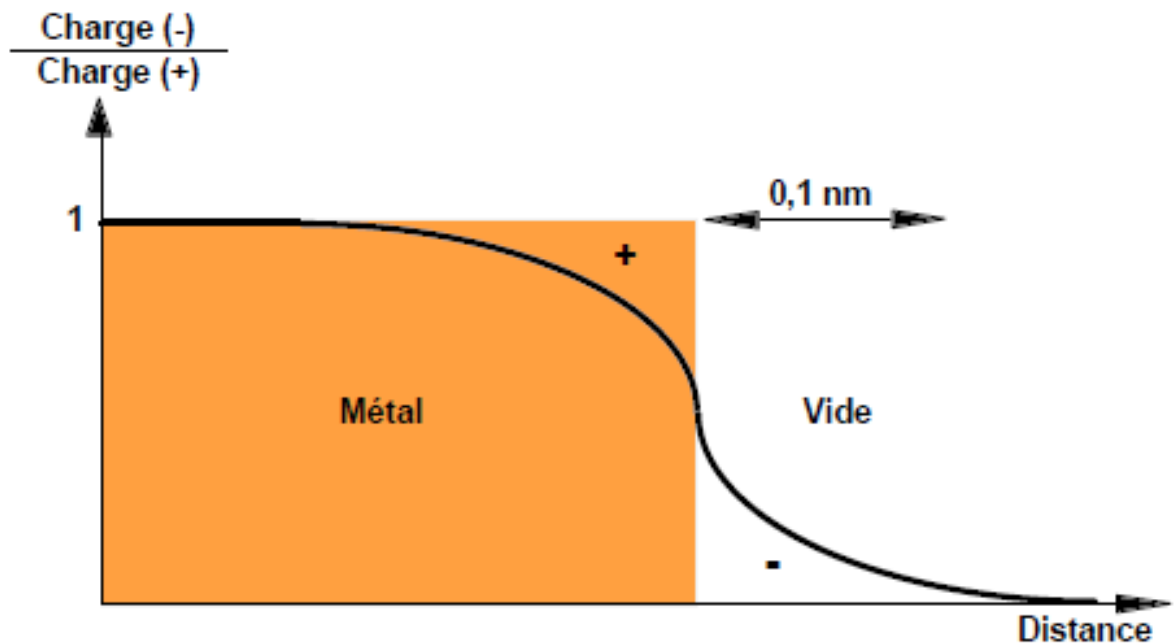
La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cet interface, conditionnée par les phénomènes d'adsorption, de ségrégation, et le phénomène de corrosion par lui même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal - solution.

## ***Double couche électrique***

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction.

# ***Double couche électrique***

Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (Figure 3).



*Figure 3 : Double couche électrique à la surface d'un métal*

# ***Double couche électrique***

A la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend entre autres des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte.

# *Double couche électrique*

La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère d'hydratation). Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi des molécules d'eau.

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la Figure 4.

# Double couche électrique

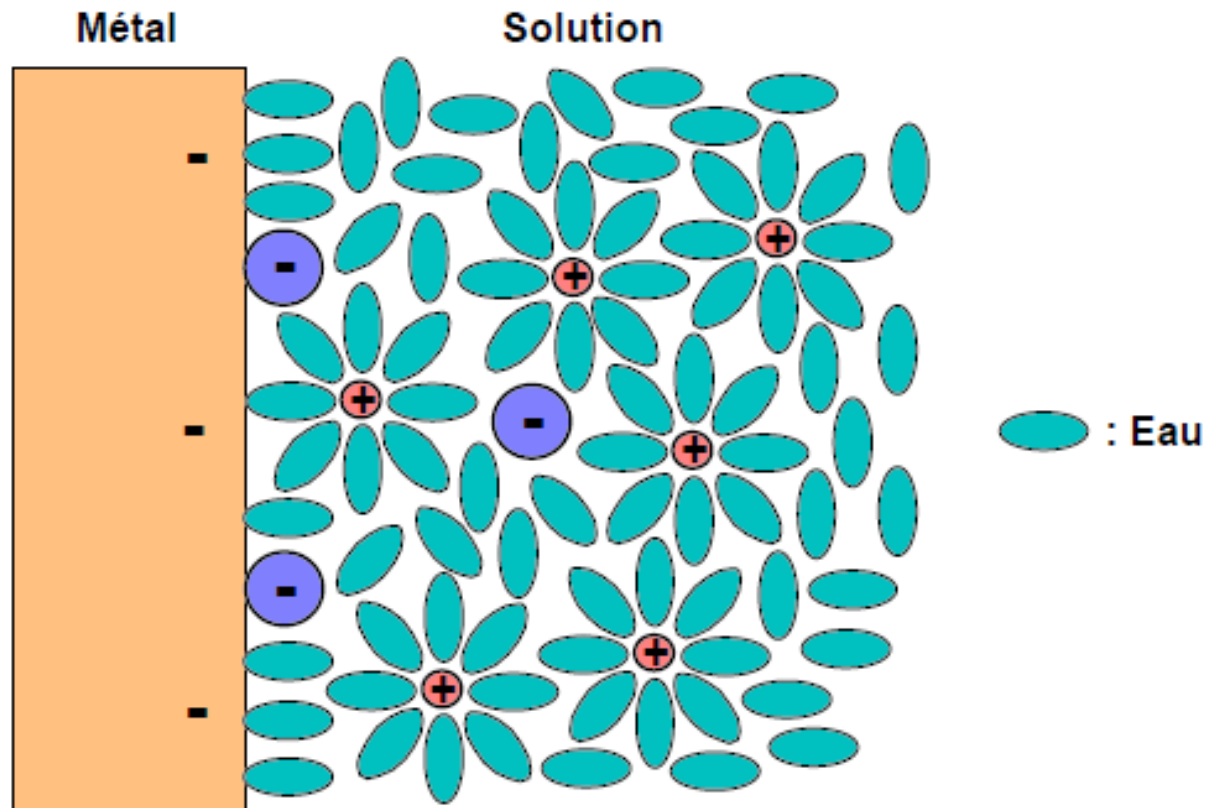


Figure 4 : Double couche schématique à l'interface métal - solution



# *Double couche électrique*

La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère d'hydratation). Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi des molécules d'eau.

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la Figure 4.