

Les matériaux et leur surface

par Jean-Paul LANGERON

CECM-CNRS - 15, rue G. Urbain - 94407 Vitry-sur-Seine Cedex

Tout corps a nécessairement un volume fini et est limité par sa «surface». Cette notion est évidente, mais comme pour toutes les notions évidentes, on ne se pose pas de questions sur sa signification véritable. Après avoir travaillé de nombreuses années sur l'étude des surfaces, je me suis trouvé très ennuyé lorsqu'il m'a fallu en donner une définition. N'y arrivant pas par moi-même j'ai eu recours au Dictionnaire de la Langue française de Littré. J'y ai trouvé deux définitions, l'une étymologique et l'autre mathématique.

La définition **mathématique** est celle qui nous est la plus familière : elle correspond à la limite, d'épaisseur nulle, qui sépare l'objet de l'extérieur. Elle est représentée par un trait en géométrie et par une équation en algèbre. Elle devient ainsi indépendante de l'objet qu'elle entoure. La surface d'une bille d'acier devient l'équation d'une sphère.

La définition **étymologique** vient de «sur» et de «face». La surface d'un corps est ce qui est *sur* le corps, *en dehors* du corps. Ceci m'a tout d'abord beaucoup choqué car pour moi la surface était partie du corps. Mais en reprenant le problème à l'envers je me suis posé la question : si la surface ne fait pas partie du corps, qu'est-ce que le corps ? La réponse est alors simple : le corps est la partie homogène dont la composition, la structure et les propriétés sont les mêmes en tous points. Par-dessus, il y a la surface dont la composition, la structure et les propriétés ne sont plus celles du corps. Cette définition est celle qui découle de la **physico-chimie**. On comprend alors aisément la grande ambiguïté qui se cache derrière le mot de surface. La couche appelée surface a une épaisseur qui va dépendre de ce à quoi on la rapporte : composition, structure, telle ou telle propriété... Elle dépend aussi des outils dont on dispose pour l'étudier. Il n'y a guère plus de vingt ans qu'ont pu être développées les études de la surface à l'échelle des atomes. La conception des phénomènes de surface a été totalement renouvelée.

1. L'ÉNERGIE DE SURFACE

Cette propriété est bien connue depuis longtemps, généralement sous le nom de «tension superficielle». La matière condensée (solides ou liquides) est caractérisée par le fait que les atomes, sous l'impulsion d'un certain nombre de forces, s'attirent entre eux. Les atomes situés en surface n'ont pas le même environnement qu'à cœur, leurs liaisons ne sont pas saturées d'un côté, ils ont une énergie supérieure à ceux de cœur. Tout système cherche à minimiser son énergie : ce résultat peut s'obtenir soit en diminuant l'énergie des atomes de surface (par réaction), soit en diminuant leur nombre (il y a minimisation de l'aire entourant le volume occupé par un liquide, il prend la forme d'une goutte).

La tendance à se mettre sous forme de goutte est d'autant plus marquée que l'énergie de surface est elle-même plus élevée, les gouttes de mercure sont plus sphériques que celles de l'eau car l'énergie de surface du mercure est plus élevée. L'addition d'agents tensioactifs, comme le savon, abaisse considérablement l'énergie de surface de l'eau qui peut alors s'étaler beaucoup plus facilement et «mouiller» même les substances grasses. C'est également cet abaissement de la tension superficielle qui permet la formation des bulles de savon : la surface d'une bulle peut croître tant qu'il reste assez d'agent tensioactif pour former une couche monomoléculaire sur toute sa surface. La bulle éclate dès que sa surface n'est plus totalement recouverte. Cette expérience montre bien que les propriétés régies par la tension superficielle sont des phénomènes à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire nanométrique (10^{-9} m). Les mesures du mouillage d'un solide par un liquide constituent une détermination de l'énergie de surface du solide et mettent en évidence les interactions entre le solide et le liquide.

2. LA RÉACTIVITÉ DES SURFACES

Nous avons précisé que l'autre méthode pour minimiser l'énergie de surface est la saturation des liaisons pendantes par d'autres atomes venant de l'extérieur. Il ne faut pas oublier qu'un corps dit «isolé» est entouré de gaz, généralement d'air. Sa surface est en réalité l'interface entre ce corps et l'air. Une surface n'existe réellement que lorsqu'il n'y a rien de l'autre côté du corps, c'est-à-dire le vide absolu. Celui-ci n'étant jamais atteint, tout corps sera constamment soumis au bombardement des molécules gazeuses qui l'entourent et avec lesquelles il pourra réagir. L'observation d'une surface nécessite que l'arrivée des molécules soit plus lente que les quelques minutes nécessaires à la mesure, c'est-à-dire un vide inférieur à 10^{-7} ou 10^{-9} Pascal. C'est le domaine de l'ultravide.

Cet abaissement de l'énergie superficielle peut se produire, comme dans le cas des agents tensioactifs, par la fixation en surface («adsorption») d'une seule couche d'atomes ou de molécules : une «mono-couche». Les interactions entre atomes ne s'exerçant pas uniquement sur les atomes adjacents (les plus proches voisins), deux à trois plans atomiques peuvent être concernés. C'est l'échelle nanométrique. Mais en plus de la saturation des liaisons pendantes des atomes de surface, il peut exister une affinité entre les espèces adsorbées et les atomes de cœur, la réaction se poursuit entre les molécules du gaz et les atomes du volume, avec la surface comme point de passage obligé. La poursuite de la réaction nécessite la diffusion des atomes dans cette région de surface, qu'il vaudrait mieux appeler «interface». Aux phénomènes d'équilibre se superposent des phénomènes cinétiques qui dépendent à la fois de la température et du temps.

Prenons pour exemple une surface métallique. Par mise à l'air elle se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde. Certains oxydes sont pratiquement imperméables à la diffusion de l'oxygène de sorte que la croissance s'arrête très vite et que l'épaisseur de l'oxyde est limitée à quelques nanomètres : c'est le cas des métaux dits «inoxydables» tels que titane, chrome ou acier inoxydable. D'autres au contraire laissent se poursuivre la diffusion et le métal se ronge progressivement : c'est le cas du fer qui rouille ou de l'uranium dont l'oxyde tombe en poudre. En réalité il est simpliste de ne considérer que l'oxygène de l'air. La structure de l'oxyde et sa perméabilité sont totalement modifiées par des composants à l'état de traces, vapeur d'eau, dioxyde de soufre ou chlorure de sodium. Il s'agit de phénomènes tout à fait semblables à ceux de la catalyse. L'effet catastrophique d'une trace de doigt sur l'oxydation d'un métal est très facile à vérifier.

La surface des corps, au sens où nous l'avons défini précédemment, est ainsi constituée d'un certain nombre de couches dont la nature et l'épaisseur dépendent à la fois du matériau, de son environnement gazeux et de diverses autres conditions. A la surface d'un métal nous avons typiquement l'empilement schématisé sur la figure 1. Le métal est surmonté d'une couche d'oxyde qui réagit avec l'humidité de l'atmosphère pour se transformer en hydroxyde. Celui-ci étant polaire, il est capable de fixer les molécules organiques polaires qui traînent toujours dans l'atmosphère. Les molécules organiques non polaires se font piéger à leur tour par les précédentes. Par-dessus le tout, s'adsorbent de nombreuses molécules gazeuses : dioxygène, eau ainsi que des composés du soufre et du chlore... Ce schéma est absolument général, il s'applique aux oxydes (en oubliant le métal sous-jacent) ou aux polymères organiques (en oubliant l'oxyde). Ce schéma correspond à la stricte réalité ainsi que le montrent les analyses de surfaces, en particulier celles réalisées en spectrométrie d'électrons Auger (figure 2). L'or est un cas particulier puisqu'il ne s'oxyde pas, mais il a une forte affinité pour les molécules organiques et c'est sur elles que se fixent à leur tour les molécules de dioxygène, d'eau ainsi que les composés du soufre et du chlore. Les traces de calcium proviennent d'un mauvais rinçage.

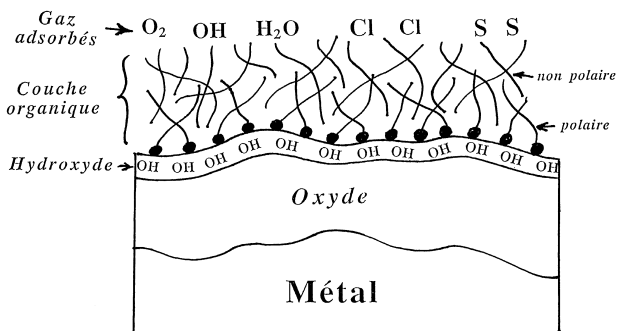


Figure 1 : Représentation schématique d'une surface métallique ayant été exposée à l'atmosphère. Le métal est recouvert d'une couche d'oxyde qui, sous l'influence de la vapeur d'eau, s'hydrolyse et forme un hydroxyde en surface. Des molécules organique, polaires puis non polaires s'accrochent à leur tour. Enfin s'adsorbent un certain nombre de gaz : dioxygène, eau et autres molécules contenant du soufre ou du chlore.

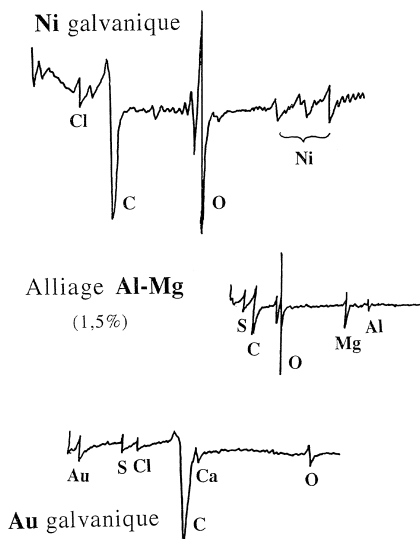


Figure 2 : Les pics observés sur les spectres d'électrons Auger permettent d'identifier la nature des atomes présents à la surface des matériaux. Ici figurent les spectres obtenus sur quelques métaux après leur exposition à l'atmosphère. Le nickel et l'or ont été déposés par voie électrolytique. La couche d'oxyde formée à la surface d'un alliage d'aluminium, à 1,5 % de magnésium, est constituée en majeure partie d'oxyde de magnésium.

Ces couches successives sont de moins en moins liées entre elles lorsque l'on s'éloigne du substrat. Un corps abandonné à l'air a une énergie superficielle très faible et pratiquement indépendante du substrat. Les couches externes «dégageront» le plus facilement, elles ne sont pas «mouillables», elles sont peu réactives, elles ne donnent pas une base solide par l'accrochage d'une colle ou d'un dépôt. Pour de très nombreuses applications il est nécessaire de procéder d'abord par un nettoyage de ces couches. Dans certains cas on peut se contenter d'un simple dégraissage pour retirer les couches organiques, dans d'autres il faut mettre le métal à nu. Il existe pour cela des procédés mécaniques, chimiques ou électrochimiques.

De très grands progrès technologiques ont pu être réalisés par la mise au point de **traitements de surface** qui confèrent à l'objet les propriétés requises pour son usage (aspect, résistance à la corrosion, aptitude au collage...) ou lui permettent de recevoir le **revêtement** adéquat (couches anti-usure, couches optiques...). Ces traitements ont pour objet soit de rendre la surface non réactive (passivation d'un métal) soit de l'activer (ceci est nécessaire pour la métallisation des polymères). Il y a de plus en plus souvent disjonction entre le matériau constitutif de l'objet (conditionné par sa résistance mécanique, sa mise en forme, son poids, son prix...) et la nature des couches superficielles qui lui confèrent ses propriétés d'utilisation.

3. LES SURFACES INTERNES

Les phénomènes superficiels sont liés à la différence d'énergie entre les atomes de surface et les atomes de cœur. Dans un solide, tout atome qui n'a pas le même environnement que celui des autres possède lui aussi une énergie différente. Nous avons considéré que l'intérieur du corps était homogène, que sa composition, sa structure et ses propriétés étaient les mêmes en tous points. Ceci est loin d'être vrai, en particulier pour les échantillons technologiques. Les pièces métalliques sont constituées de petits «grains» (dont l'orientation varie de l'un à l'autre), plus ou moins «écrouis» (présentant des défauts dus à la déformation) et parsemés de «précipités» (petits îlots d'une seconde phase). Les limites de séparation entre grains et/ou précipités sont appelées «interfaces». Comme pour les surfaces leur épaisseur dépendra d'un certain nombre de facteurs et en particulier de la propriété considérée. Ce sont très souvent ces surfaces internes qui confèrent au matériau ses propriétés mécaniques d'usage. La dureté d'un «monocristal» de fer n'a rien à voir avec celle d'un bon acier.

4. LES SÉGRÉGATIONS

Le cas le plus simple de surfaces internes est celui des joints de grains présents dans les métaux puisque, de part et d'autre, la composition et la structure sont les

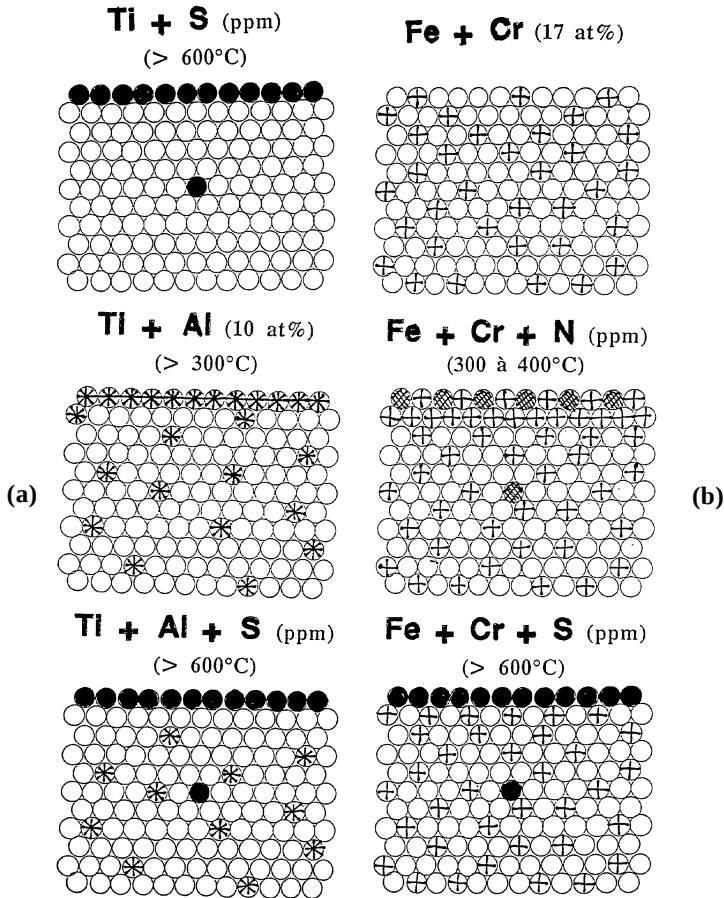
mêmes, seule diffère l'orientation. La zone de désordre cristallographique est d'environ quelques plans atomiques (< 1 nm). Ceci est largement suffisant pour créer une variation d'énergie notable entre l'intérieur du grain et sa surface, elle est d'autant plus forte que la désorientation est elle-même plus élevée.

Un atome d'impureté, présent en solution solide homogène dans le métal, y provoque une déformation du réseau cristallin. Les distorsions du réseau qui existent dans les joints de grains constituent des sites préférentiels pour accueillir ces impuretés. Il y a tendance à enrichissement en impuretés dans les joints de grains : c'est le phénomène de «ségrégation». La ségrégation est d'autant plus marquée que la différence d'énergie entre le site de cœur et celui du joint est plus forte, c'est-à-dire que l'impureté est moins soluble. La ségrégation peut conduire à la formation d'une «mono-couche» d'impureté aux joints, même pour des teneurs ne dépassant pas quelques parties par million ($1 \text{ ppm} = 10^6$) à cœur. C'est le cas du soufre ou du carbone dans la plupart des métaux. De telles mono-couches modifient totalement le comportement des joints de grains : ils peuvent soit en augmenter la cohésion soit en provoquer la fragilité. Dans un certain nombre de cas la ségrégation qui se produit à chaud peut entraîner une précipitation préférentielle aux joints de grains lors du refroidissement (carbure de molybdène).

Pour chaque impureté dans un métal, il existe un coefficient de ségrégation à l'équilibre (rapport entre les concentrations dans le joint et à cœur). Ce coefficient diminue lorsque la température augmente car l'énergie des sites de cœur croît plus vite que celle des sites de joint. Mais l'équilibre ne peut être atteint que lorsque la température est suffisante pour permettre la diffusion des atomes d'impureté vers les joints. La ségrégation est conditionnée non seulement par l'équilibre mais aussi par la cinétique.

Le phénomène se complique lorsqu'il existe plusieurs impuretés en compétition. C'est la cinétique de diffusion qui conditionne le premier enrichissement, mais cette impureté peut être déplacée par une autre plus énergétique, bien que plus lente. Le nombre de sites possibles étant limité, il existe une véritable compétition entre impuretés.

Dans un alliage, les impuretés ségréguées n'ont pas la même affinité pour tous les éléments. Elles peuvent provoquer, à leur voisinage, l'enrichissement de l'un des composés de l'alliage : on parle alors de «co-ségrégation». C'est le cas du soufre et du titane dans les alliages Ti-Al (TA6V) ou de l'azote et du chrome dans les alliages Fe-Cr. Un autre type d'interaction qui intervient dans les alliages est dû à la modification de l'énergie d'une impureté dans les sites de cœur par suite de la présence d'un élément d'addition. Tous ces phénomènes se retrouvent dans la fragilisation par revenu des aciers (type SAE 3140). L'impureté responsable de la fragilisation est le phosphore, mais son comportement est modifié par la présence de carbone ou de chrome.

**Figure 3**

a - *Exemple du titane.* Dans le titane, quelques atomes de soufre pour 10^6 atomes de titane (ppma) suffisent pour que, lors de recuits à plus de 600°C , il se forme en surface une mono-couche complète d'atomes de soufre. Dans un alliage Ti-Al (10 % atomique Al), une mono-couche d'aluminium se forme dès 300°C . Mais pour des recuits à plus de 600°C , l'aluminium est remplacé par le soufre, plus énergétique. L'affinité du soufre pour le titane étant supérieure à celle qu'il a pour l'aluminium, cet élément est chassé de la seconde couche atomique.

b - *Exemple d'un acier inoxydable.* Les atomes de fer et de chrome étant de diamètre très voisin, il n'y a pratiquement pas de ségrégation dans un alliage Fe-Cr (17 % atomique Cr). A 300°C , l'azote contenu à une teneur de quelques ppma ségrège, entraînant une très forte co-ségrégation du chrome. A 400°C , azote et chrome se redissolvent. A 600°C , il y a ségrégation d'une mono-couche de soufre, avec légère co-ségrégation du chrome.

La ségrégation dans les joints de grains n'est pas affectée par l'atmosphère qui environne le matériau, elle peut s'observer, après rupture sous ultravide, dans le cas où il y a fragilisation des joints de grains. L'ultravide est nécessaire pour que la composition initialement présente au joint ne soit pas modifiée par exposition à l'atmosphère.

La ségrégation peut également se produire à la surface externe du matériau puisque nous avons vu que les atomes qui y sont présents présentent, eux aussi, une différence d'énergie vis-à-vis des sites de cœur. Les phénomènes de ségrégation en surface sont très semblables à ceux qui affectent les joints de grains, pour autant qu'ils ne soient pas modifiés par la présence d'une atmosphère, c'est-à-dire qu'ils soient étudiés sous ultravide. L'observation est alors directe, elle peut se faire de façon continue, en fonction du temps et de la température de traitement. La figure 3 rassemble quelques résultats.

CONCLUSION

Les atomes présents en surface et aux interfaces ont des énergies supérieures à celles des atomes de cœur. Afin de minimiser l'énergie correspondante, les joints de grains s'enrichissent en certaines impuretés ou éléments d'alliage (c'est le phénomène de ségrégation) alors que la surface externe réagit avec l'atmosphère à laquelle elle est exposée. Il s'ensuit un changement de composition qui se traduit par des propriétés et des réactivités totalement différentes de celles que l'on pourrait attendre du matériau massif. La composition des surfaces dépend de tous les traitements thermiques, mécaniques et chimiques qu'a subi le matériau : c'est l'une des causes de sa «mémoire».

Les propriétés des matériaux, et donc leur qualité, dépendent très fortement de la composition et de la structure des couches superficielles. Le vieux rêve qui consiste à dissocier les propriétés exigées de la surface de celles relatives au matériau de base est devenu réalité. Les problèmes dus à l'adhérence d'un dépôt ou d'un revêtement, bien que toujours présents, ont été en grande partie résolus. Ceci a été rendu possible par une amélioration des procédés et une maîtrise de plus en plus parfaite du traitement préalable des surfaces. Le tout a été, bien sûr, conditionné par la mise au point de méthodes performantes pour l'analyse des surfaces.