

**Cahiers du Groupe
Français de Rhéologie**

Tome V, Numéro 5

Décembre 1980

Rhéologie des couches minces

Colloque du 6 décembre 1979

S O M M A I R E

- Mécanique et thermodynamique de la phase superficielle, par D. MAUGIS, p. 209
- Dynamique des couches monomoléculaires insolubles, par L. TER-MINASSIAN-SARAGA, p. 243
- Rhéologie d'un système lamellaire en couches minces, par D. BOURGOIN, p. 249
- Recherches sur l'origine des propriétés antigrippage des dithiophosphates de zinc, par J. BRIANT et M. MAZE, p. 257
- Mesure de la cohésion des bitumes par pelage, par G. RAMOND et M. PASTOR, p. 269

MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE
DE LA PHASE SUPERFICIELLE (*)

D. MAUGIS - Maître de Recherche au C.N.R.S
LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSEES
58, Boulevard Lefèbvre
75732 PARIS CEDEX 15

RESUME

Rappel des notions de base en physico-chimie des surfaces : forces de Van Der Waals, énergie superficielle, tension superficielle, thermodynamique des surfaces. Une attention particulière est portée au concept de tension superficielle des liquides et des solides, et à l'adsorption sur les solides déformables.

ABSTRACT

Basic knowledge on physical chemistry of surfaces is recalled : Van Der Waals forces, surface energy, surface tension, surface thermodynamics. Special care is taken to the concept of liquid and solid surface tension, and to adsorption on deformable solids.

I - INTRODUCTION

La création d'une nouvelle surface dans un solide ou un liquide s'obtient en rompant les liaisons qui assuraient la cohésion de cette phase condensée (et en réorganisant légèrement les atomes au voisinage de cette surface.). Cela nécessite l'apport d'une certaine énergie (travail + chaleur) par unité d'aire créée. C'est le travail nécessaire pour créer de façon réversible et isotherme une unité d'aire nouvelle que l'on nomme énergie superficielle γ et qui s'exprime en $J \cdot m^{-2}$ ($1 mJ \cdot m^{-2} = 1 \text{ erg} \cdot cm^{-2}$)

Du fait de la dissymétrie des forces d'attraction qui subissent les atomes ou molécules au voisinage de la surface, il se produit une petite variation dans les distances intratomiques ou intermoléculaires, ce qui induit des forces de tension parallèlement à cette surface : c'est la tension superficielle σ qui s'exprime en N/m ($1 mN \cdot m^{-1} = 1 \text{ dyne} \cdot cm^{-1}$).

(*) Communication au Groupe Français de Rhéologie le 6 Décembre 1979

Quand l'aire de la surface ne peut s'accroître que par montée de molécules venues de l'intérieur (cas des liquides) le travail nécessaire est celui qu'il faut fournir pour lutter contre la tension superficielle et l'on a $\gamma \equiv \sigma$. Nous verrons que ce n'est généralement pas le cas pour les solides.

Nous examinerons d'abord l'origine microscopique de ces deux grandeurs γ et σ , que nous étudierons ultérieurement comme des grandeurs intensives au même titre que la pression et la température.

2 - FORCES MOLECULAIRES ET ENERGIE SUPERFICIELLE

2.1 - Les différents types de liaison

On peut classer les liaisons entre atomes en liaisons fortes (dont la rupture correspond à une absorption forte d'énergie de l'ordre d'une centaine de kcal/mole) et en liaisons faibles (quelques kcal/mole).

Parmi les liaisons fortes, on distingue :

- La liaison ionique (ou électrovalente), qui résulte de l'attraction coulombienne entre ions de charges opposées. Elle n'a pas de direction privilégiée dans l'espace, elle assure la cohésion dans les cristaux ioniques comme NaCl.

- La liaison covalente s'effectue par mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons entre atomes pour former des molécules comme H_2 , Cl_2 , N_2 ou des molécules organiques, ou des cristaux covalents comme le diamant, le germanium... Ces liaisons s'effectuent dans des directions privilégiées. Remarquons qu'il existe une gamme presque continue de cas intermédiaires entre la liaison ionique pure et la liaison covalente pure (par exemple, la liaison HCl est 17 % ionique).

- La liaison métallique, due aux électrons de conduction libres de se déplacer entre les ions positifs, assure la cohésion des métaux ou de leurs alliages à l'état solide ou liquide.

Parmi les liaisons faibles, on classe :

- La liaison hydrogène, unissant des molécules par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène appartenant à l'une d'elle. Cette liaison est essentiellement de nature électrostatique : l'atome d'hydrogène constituant le pôle positif de la molécule, polarise et attire la molécule voisine. La petitesse de proton permet une faible distance d'approche (2 à 3 Å), et conduit à une énergie de liaison de l'ordre de 3 à 7 kcal/mole. La liaison hydrogène conduit aux phénomènes d'association moléculaire en phase vapeur, liquide (eau), solide (glace).

- Les forces de Van Der Waals, dues aux interactions électromagnétiques produites par les fluctuations continues dans la distribution des électrons à l'intérieur des molécules. Ce sont ces forces d'attraction entre les molécules d'un gaz réel qui provoquent l'écart à la loi des gaz parfaits $PV = RT$, et dont Van Der Waals fut l'un des premiers à rendre compte par sa célèbre équation :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

Le terme b (le covolume) est dû au volume fini des molécules et à leur imperméabilité. La correction de pression $\frac{a}{V^2}$, provient du fait que la pression P sur les parois est inférieure à la pression réelle au sein du gaz à cause de l'attraction mutuelle des molécules (comme si le volume du gaz se contractait un peu sous l'action des forces d'attraction, et exerçait une pression moindre sur les parois du récipient). C'est cette énergie de liaison (inférieure à 3 kcal/mole) qui est responsable de la cohésion des gaz rares liquides ou solides. Les forces de Van Der Waals déterminent la plupart des propriétés des liquides : viscosité, chaleur de vaporisation, tension superficielle, solubilité dans d'autres liquides ... Ce sont elles également qui interviennent dans la stabilité et la coagulation des colloïdes, dans la physisorption d'une molécule sur une surface.

Il est intéressant de noter que ces forces sont orientées, c'est-à-dire que la force entre deux molécules est ordinairement accompagnée d'un couple, comme dans l'interaction d'un barreau de fer doux et d'un barreau aimanté où l'attraction est accompagnée d'un couple qui fait tourner les deux barreaux jusqu'à ce qu'ils pointent l'un vers l'autre (1). De la même façon ces forces orientent les molécules physisorbées à la surface d'un solide.

Etudions donc plus en détail ces forces de Van Der Waals.

2.2 Forces de Van der Waals entre atomes et molécules

Pour interpréter les forces attractives entre molécules, on a d'abord fait appel à des forces entre dipôles permanents (ou forces d'orientation, Keesom 1912), ou entre dipôle permanent et dipôle induit (forces d'induction, Debye 1920), mais qui ne permettent d'expliquer que le cas des molécules polaires. Il a fallu attendre l'avènement de la mécanique quantique pour reconnaître avec London, en 1930, l'origine physique de ces forces. Il s'agit d'un effet purement quantique : les électrons dans un atome ou une molécule ne sont jamais au repos, même au zéro absolu (énergie résiduelle). Le centre de gravité des électrons se déplace continuellement par rapport au noyau, d'où l'existence d'un moment dipolaire rapidement fluctuant (fréquence de l'ordre de celle des mouvements électroniques, soit 10^{15} à 10^{16} Hertz). Ce moment dipolaire instantané (nul en moyenne) polarise un atome voisin, d'où une force d'attraction. On peut montrer que ces forces résultent du couplage des oscillations de deux molécules voisines, l'énergie passant alternativement d'un oscillateur (fréquence propre ν_0) à l'autre à la fréquence $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0 r^3} \nu_0$. La fréquence ν_0 , correspondant à une bande d'adsorption dans l'U.V., et la polarisabilité de la molécule peuvent se déduire de la courbe de dispersion donnant la variation d'indice de réfraction du solide avec la fréquence, d'où le nom de forces de dispersion donné aux forces de Van Der Waals. Ainsi, entre deux atomes ou deux molécules séparées par une distance r , il existe une énergie potentielle et une force d'attraction données par :

$$W = - \frac{C}{r^6}$$

$$F = \frac{6C}{r^7}$$

$$\text{où } C = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{3\hbar\nu_0 \alpha^2}{4}$$

est la constante de London. (Pour l'hydrogène on a $C = 8,3 \cdot 10^{-48} \text{ eV} \cdot \text{cm}^6$). Ce sont ces forces de dispersion qui prédominent sur celles d'orientation ou d'induction, sauf dans le cas des molécules très polaires. Entre deux molécules différentes l'énergie d'interaction s'écrit :

$$W = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{3\hbar\nu_A \alpha_A \nu_B \alpha_B}{2(\nu_A + \nu_B)} \frac{1}{r^6}$$

et il est facile de voir que dans un mélange l'attraction entre molécules semblables est énergétiquement plus favorable qu'entre molécules dissemblables, (*)

(*) Considérons deux molécules A et deux molécules B. Pour des liaisons du type A - A, B - B, l'énergie est proportionnelle à $\alpha_A^2 \nu_A + \alpha_B^2 \nu_B$. Pour des liaisons du type A - B, A - B, elle est proportionnelle à $4 \frac{\alpha_A \nu_A \alpha_B \nu_B}{\nu_A + \nu_B}$. La différence d'énergie peut se mettre sous la forme :

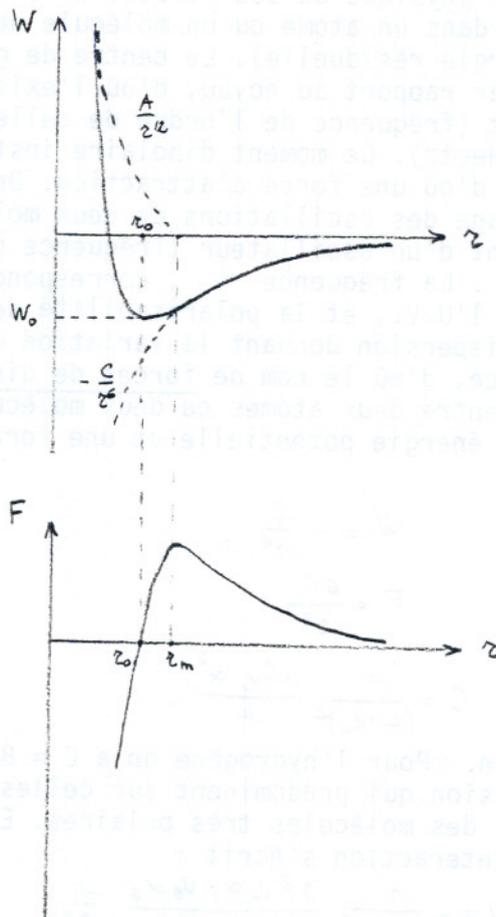
$$\Delta W \sim \frac{\alpha_B^2 \nu_B^2}{\nu_A + \nu_B} \left[\left(\frac{\alpha_A \nu_A}{\alpha_B \nu_B} - 1 \right)^2 + \frac{\nu_A}{\nu_B} \left(\frac{\alpha_A}{\alpha_B} - 1 \right)^2 \right] > 0$$

qui montre que les liaisons A - A, B - B sont plus probables que les liaisons A - B, A - B, et d'autant plus que les molécules A et B sont plus différentes.

et que plus les molécules sont dissemblables plus leur probabilité de mélange est faible. C'est la raison pour laquelle on observe souvent la démixtion de deux liquides en deux phases séparées par une interface.

Bien entendu, cette énergie d'interaction ne tend pas vers l'infini comme $\frac{C}{z^6}$ quand z tend vers zéro, car il y a répulsion quand les nuages atomiques commencent à se recouvrir, et les molécules se comportent comme si elles étaient impénétrables ; la mécanique quantique conduit à une énergie de répulsion en e^{-z/λ_c} , mais pour des raisons de commodités mathématiques, on l'écrit en $1/z^n$ avec $n > 10$. Une des expressions empiriques les plus utilisées pour l'énergie d'interaction entre deux atomes est le potentiel de Lennard-Jones :

L'énergie potentielle (fig. 1)



présente donc un minimum $W_0 = -\frac{C}{2z_0^6}$ à la distance $z_0 = \left(\frac{2D}{C}\right)^{1/2}$ qui définit le rayon de la liaison de Van Der Waals (de l'ordre de 1 à 2 Å). La force d'attraction présente un maximum $F_{\max} = 2,69 \frac{W_0}{z_0}$ pour une distance $z_{\max} = 1,09 z_0$

En supposant additives ces forces de Van Der Waals, de Boer (1936) et Hamaker (1937), ont calculé par simple intégration l'énergie et la force d'attraction entre une sphère et un plan, ou entre deux plans parallèles (demi espaces infinis). Si n est le nombre de molécules par unité de volume, on a entre une sphère de rayon R et un plan distant de d :

$$F = \frac{\pi n^2 C}{6} \frac{R}{d^2} = \frac{A}{6} \frac{R}{d^2}$$

et entre deux plans (par unité d'aire):

$$F = \frac{\pi n^2 C}{6d^3} = \frac{A}{6\pi} \frac{1}{d^3}$$

$A = C^{te}$ de Hamaker du corps

Partant des résultats d'Hamaker, Verwey et Overbeek ont élaboré en 1947 une théorie de la stabilité des colloïdes qui présentait un désaccord avec l'expérience dans le cas des suspensions à grandes particules. Overbeek en a tiré la conclusion que, à grandes distances, la force entre molécules diminue plus rapidement que selon la formule de London en $1/r^7$, probablement par effet de "retardation" des forces.

Forces de Van Der Waals retardées :

Pour calculer son potentiel d'interaction en $1/r^6$ entre deux atomes, London avait supposé que chaque atome répondait instantanément au champ électrique fluctuant de l'autre. Mais à cause de la vitesse finie de la lumière, le champ électrique du premier atome met un certain temps à atteindre le second, et pendant ce temps la distribution de charge dans le premier atome a changé. La fréquence à laquelle varie le moment dipolaire est lié à la fréquence des radiations que peut émettre ou absorber l'atome. Si λ est une longueur d'onde caractéristique du spectre d'absorption du corps (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ pour la plupart des corps), le dipole a changé de signe au bout d'un temps $c/2\lambda$ pendant lequel le champ s'est propagé de $\lambda/2$. Ainsi les formules de London ne peuvent s'appliquer que si $r \ll 500 \text{ \AA}$.

Casimir et Polder (1948) ont calculé cet effet de retardation par les méthodes de l'électrodynamique quantique, et montré que, à grande distance, le potentiel d'interaction entre deux molécules était :

$$W = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{23 \hbar c}{4\pi} \frac{\alpha^2}{r^7}$$

$$= - \frac{C'}{r^7}$$

Casimir (1948), en utilisant l'électrodynamique classique (perturbation des fréquences propres d'une cavité) a montré que l'énergie d'interaction entre deux plaques planes parallèles parfaitement conductrices était par unité de surface

$$W = - \frac{\pi^2 \hbar c}{720} \frac{1}{d^3}$$

d'où une force d'attraction

$$F = \frac{\pi^2 \hbar c}{240 d^4} \quad \text{soit} \quad F = \frac{0,013}{d^4 (\mu\text{m})} \text{ dynes/cm}^2$$

Pour des conducteurs parfaits, cette force est indépendante de la nature des matériaux. A $0,1 \mu$; elle serait de $0,13 \text{ g/cm}^2$.

C'est vers 1950 que furent entreprises les premières mesures des forces d'attraction moléculaires entre corps macroscopiques (Overbeek et Sparnaay, Derjaguyin et Abrikossova) dans le but de déterminer les constantes de Hamaker A et B définies par :

force entre sphère et plan :	}	$F = \frac{A}{6} \frac{R}{d^2}$	non retardée
		$F = \frac{2\pi B}{3} \frac{R}{d^3}$	retardée
force entre plans :	}	$F = \frac{A}{6\pi} \frac{1}{d^3}$	non retardée
		$F = \frac{B}{d^4}$	retardée

Les résultats très précis obtenus par Derjaguyin en 1954 montrèrent une concordance avec les prévisions théoriques basées sur l'hypothèse de l'additivité des forces de London et Casimir. Ils attirèrent l'attention de Lifshitz, qui publia un an plus tard sa théorie des forces de Van Der Waals (2)

2.3 Théorie de Lifshitz des forces de Van der Waals

Lifshitz a suivi une méthode complètement différente des précédentes. Il a directement calculé la force d'attraction entre deux surfaces planes parallèles, en traitant les phases en présence comme des milieux continus au lieu de faire intervenir les propriétés individuelles des atomes. Cette méthode évite l'hypothèse (fausse) de l'additivité des forces faite antérieurement, c'est-à-dire, l'hypothèse que la force entre deux atomes n'est pas affectée par la présence d'autres atomes entre eux.

Sa théorie est basée sur l'existence d'un champ électromagnétique fluctuant lié aux fluctuations thermodynamiques, et s'étendant hors des corps, en partie sous forme d'onde progressive rayonnée (rayonnement thermique), en partie sous forme d'onde stationnaire évanescente (qui subsiste même au zéro absolu et est liée aux oscillations du point zéro du champ électromagnétique). Elle ne fait intervenir que la constante diélectrique imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ des corps, qui représente l'énergie électromagnétique absorbée à chaque fréquence. Rappelons que la constante diélectrique est une quantité complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

et qu'elle est liée à l'indice de réfraction n et à l'absorptivité κ par la relation

$$\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$$

En considérant ε comme une fonction de la variable complexe $\omega + i\xi$ on obtient des relations intégrales entre $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ dites relations de KRAMERS-KRONIG. C'est la constante diélectrique

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega$$

qui contient toutes les informations nécessaires pour la prédiction des forces de Van Der Waals. $\varepsilon(i\xi)$ est une fonction réelle qui décroît de façon monotone de la valeur $\varepsilon(0)$ (constante diélectrique statique) pour $\xi = 0$ à la valeur 1 quand $\xi \rightarrow \infty$

La théorie de Lifshitz regroupe de façon homogène tous les résultats obtenus antérieurement. Dans le cas limite des distances faibles devant les longueurs d'ondes principales du spectre d'absorption optique du corps, mais grandes devant les dimensions atomiques, la force d'interaction par unité d'aire entre deux surfaces 1 et 2 séparées par un milieu 3 d'épaisseur d , est proportionnelle à $1/d^3$ comme dans les formules de London - Hamaker; elle est donnée (3) par

$$F(d) = \frac{\hbar}{8\pi^2 d^3} \int_0^{\infty} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) d\xi = \frac{A}{6\pi d^3}$$

où $\varepsilon_j = \varepsilon_j(i\xi)$ est la permittivité du $j^{\text{ème}}$ milieu pour la fréquence imaginaire $i\xi$. A est la constante de Hamaker pour les forces non retardées. En étudiant l'interaction de deux gaz raréfiés, où les forces dans ce cas sont additives, on retrouve très exactement la formule de London en $1/r^7$ pour la force d'attraction entre deux atomes.

Dans le cas des grandes séparations, l'effet de retardation s'introduit naturellement; la force d'attraction par unité de surface entre deux plaques 1 et 2 séparées par un milieu 3 est proportionnelle à $1/d^4$ et ne dépend que des constantes diélectriques statiques ε_{j0} des milieux j ; elle est donnée par

$$F(d) = \frac{\pi^2 \hbar c}{240 d^4} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{30}}} \left(\frac{\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30}} \right) \left(\frac{\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30}} \right) \varphi(\varepsilon_{10}, \varepsilon_{20}, \varepsilon_{30}) = \frac{B}{d^4}$$

où φ est une fonction variant de 1 à 0,35. B est la constante de Hamaker pour les forces retardées. Pour deux métaux dans le vide ($\varepsilon_{10} = \varepsilon_{20} = \infty$, $\varepsilon_{30} = 1$) on retrouve bien la formule de Casimir. On retrouve aussi très exactement la formule de Casimir et Polder en $1/r^8$ pour la force d'attraction entre deux atomes éloignés.

Il faut remarquer que ces forces, qui sont toujours attractives dans le vide ($\epsilon_3 = 1$), peuvent être répulsives ou changer de signe avec la distance quand $\epsilon_3 \neq 1$. Israëlachvili (1) a proposé la comparaison avec le cas de la pomme de Newton, qui dans l'air est attirée par le centre de la terre, mais dans l'eau en est repoussée (principe d'Archimède). En fait, ces forces répulsives ne peuvent exister que si les milieux 1 et 2 sont différents ; deux phases identiques sont toujours attirées par les forces de Van Der Waals, quel que soit le milieu 3 qui les sépare (par ex. deux bulles d'air dans un liquide s'attirent l'une et l'autre). La raison pour laquelle les particules colloïdales qui devraient s'attirer et coalescer ne le font pas est que ces particules sont entourées de charges électriques qui se repoussent (c'est la théorie DLVO des colloïdes que nous verrons plus loin) ; de même les films liquides minces dans les mousses sont stabilisés par des impuretés ionisées. Il existe donc dans un milieu 3 séparant deux phases voisines 1 et 2 plusieurs types de pression :

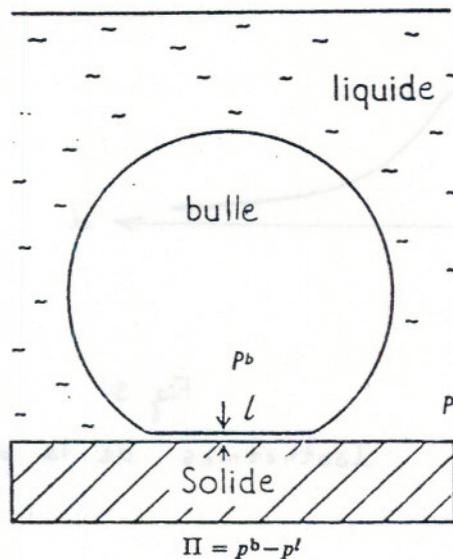
$\pi_A = -F(d)$ la pression électromagnétique due aux interactions de Van Der Waals.

π_{el} , la pression électrostatique due à la répulsion des doubles couches comme nous le verrons plus loin.

π_s , pression due aux interactions stériques entre molécules adsorbées.

La somme de ces pressions qui agissent normalement au milieu 3 est la pression de disjonction : (nommée ainsi par Derjaguin en 1939).

$\pi_D = \pi_A + \pi_{el} + \pi_s$
qui, quand elle est positive s'oppose à l'amincissement du film (fig. 2)



Application aux films de mouillage

Un exemple intéressant de film asymétrique est celui des films de mouillage (4) : le milieu 1 est un solide ou un liquide sur lequel se trouve le film 3 d'épaisseur d , le milieu 2 est la phase vapeur ($\epsilon_2 = 1$). Dans le cas d'un film de liquide pur, la pression de disjonction se réduit à $\pi_A = -F(d)$, et le film est stable si

$$\begin{aligned} \pi_A &> 0 \\ \frac{\partial \pi_A}{\partial d} &< 0 \end{aligned}$$

Si $F(d)$ est une fonction positive, monotone décroissante de d (cf. fig. 3), le

liquide ne mouille pas la surface et il ne se forme pas de film.

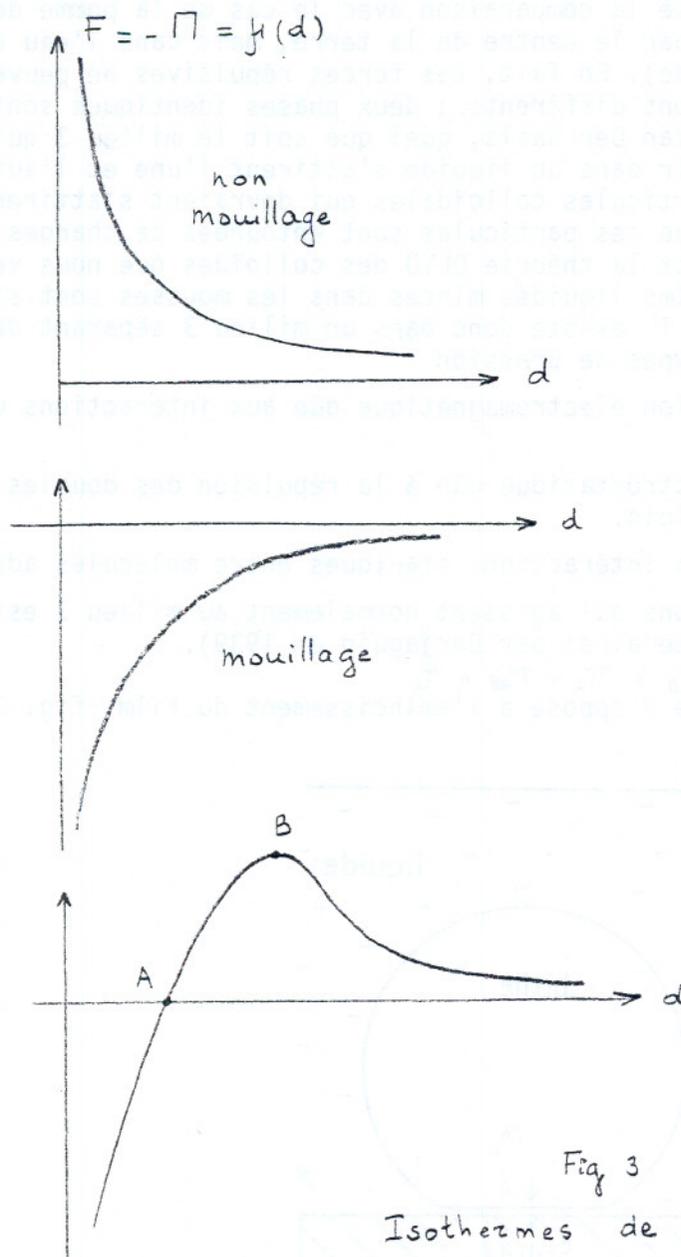


Fig 3

Isothermes de la pression de disjonction

Il peut toutefois y avoir une monocouche (qui elle, ne peut être traitée comme une phase distincte dans la théorie de Lifshitz). Si $F(d)$ est négatif et croissant, le liquide mouille complètement la surface. Si $F(d)$ présente un maximum, il y a mouillage, mais le film ne peut dépasser l'épaisseur d_{\max} correspondant au point A ; au delà il est métastable (de A à B) puis instable.

On montre que $F(d)$ est "l'excès Van Der Waals" du potentiel chimique par unité de volume, $\mu(d)$, dans le film d'épaisseur d . Si μ_e est le potentiel chimique (par unité de volume) dans la phase volumique, celui du film mince sera $\mu = \mu_e + F(d)$. Les potentiels chimiques varient avec la pression en $\text{Log } p$, on

$$\mu = \mu^0 + \frac{kTP}{m} \text{Log } p$$

$$\mu_e = \mu^0 + \frac{kTP}{m} \text{Log } p_{\text{sat}}$$

où m est la masse de la molécule, ρ la densité du liquide, et p_{sat} la pression de vapeur saturante (pour laquelle le gaz se condense en phase liquide volumique). On en déduit :

$$\mu - \mu_e = \frac{kT\rho}{m} \text{Log} \frac{p}{p_{sat}} = F(d) = \begin{cases} \frac{A}{6\pi} \frac{1}{d^3} \\ \frac{B}{d^4} \end{cases}$$

formule qui donne l'épaisseur du film de mouillage en fonction de la pression.

Dans le cas d'un film de mouillage sur une paroi verticale, il faut tenir compte de la variation de pression de la vapeur avec l'altitude (formule barométrique de Boltzman.

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

En général $p(0) = p_{sat}$ (sauf en régime dynamique où l'on abaisse la pression au dessus du liquide : on parle alors de film insaturés), et la formule précédente donne

$$F(d) + \rho g z = 0$$

L'épaisseur variera donc en $1/z^{1/4}$ à la base (forces retardées) puis en $1/z^{1/3}$ (forces non retardées).

Vérifications expérimentales :

La théorie de Lifshitz des forces d'attraction entre solides a été parfaitement vérifiée ces dernières années, tant pour les forces retardées (5 - 7) que pour les forces non retardées^(8,9). La figure 4 montre la force d'attraction entre une plaque et une sphère de silice d'après Rouweler et Overbeek (7).

La figure 5 montre d'après Israelachvili et Tabor (9), la transition entre forces retardées et non retardées pour deux cylindres croisés du mica dont la séparation varie de 20 Å à 0,1 μm (la géométrie des cylindres croisés est semblable à la géométrie sphère-plan, et les forces d'attraction sont en R/d^2 ou en R/d^3)

Israelachvili et Tabor (9) ont également étudié l'action d'une monocouche d'acide stéarique sur les forces de Van Der Waals entre lames de mica : la constante de Hamaker pour des séparations supérieures à 50 Å tend vers celle du mica, et pour des séparations inférieures à 25 Å vers celle de l'acide stéarique. Cela est conforme aux prédictions de Langbein (10,11) : l'effet des couches adsorbées ne prédomine sur celle des substrats que pour des séparations inférieures à l'épaisseur de la couche.

La théorie de Lifshitz des films minces a été vérifiée à 1 % près par Sabiscky et Anderson (12) pour le cas des films d'hélium sur des parois verticales (fig. 6). Des hauteurs de films de 100 m ne sont bien sûr pas observables mais les épaisseurs correspondantes sont obtenues pour des films insaturés ($p_0 < p_{sat}$) pour lesquels on démontre facilement la relation

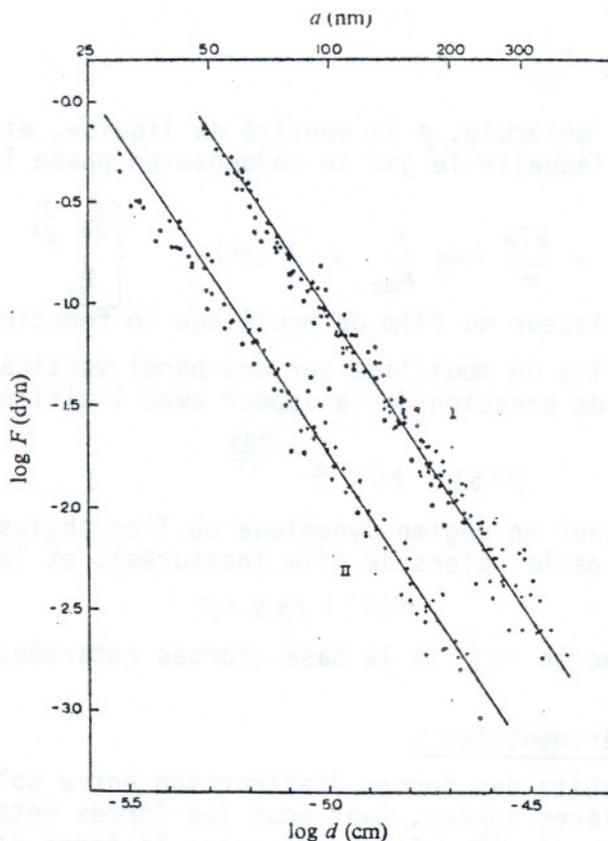
$$F(d) + \rho g \left(z + \frac{kT}{mg} \text{Log} \frac{p_{sat}}{p_0} \right) = 0$$

Cette théorie a été vérifiée avec la même précision par Blake (13) pour la pression de disjonction de films d'alkanes sur l'alumine (fig. 7). De même, Richmond et Al. (14) ont pu prédire, à partir des constantes diélectrique, que le pentane, l'hexane et l'heptane s'étalent sur l'eau, tandis que l'octane et le dodécane ne s'étalent pas, ce que l'expérience vérifie.

2.4. L'ENERGIE SUPERFICIELLE

L'énergie superficielle γ d'un solide (ou d'un liquide) en présence d'une phase gazeuse est définie par le travail γdA nécessaire pour créer de façon réversible et isotherme un élément d'aire dA de surface nouvelle en équilibre avec le milieu. Elle s'exprime en $J.m^{-2}$ (ou en $ergs.cm^{-2}$)

Cette définition appelle un certain nombre de commentaires.



fused silica, $\bar{B} = 1.05 \times 10^{-19}$ erg cm, $R_I = 413.5$ cm, $R_{II} = 83.75$ cm.

FIG. 4.—Attraction between a flat plate and a plano-convex lens of fused silica. The upper line represents the system with the 413.5 cm radius lens, 6 series of measurements are reported. The lower line represents the system with the 83.75 cm radius lens, here 5 series are reported. Crosses indicate forces measured with a standard deviation in the force of 0.5×10^{-3} dyn; for dots the standard deviation is 12×10^{-3} dyn. The lines are drawn with a slope of -3.00 corresponding to eqn (2) and (3); the standard deviation in \bar{B} amounts 0.04×10^{-19} erg cm.

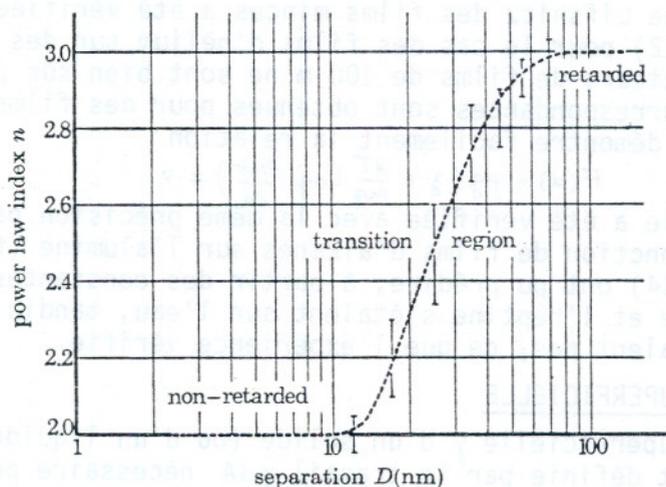


FIGURE 5. Variation of the power law n of the van der Waals law of force between crossed mica cylinders with distance D . The curve is based on the combined results of a number of jump and resonance experiments.

VERIFICATION OF THE LIFSHITZ THEORY...

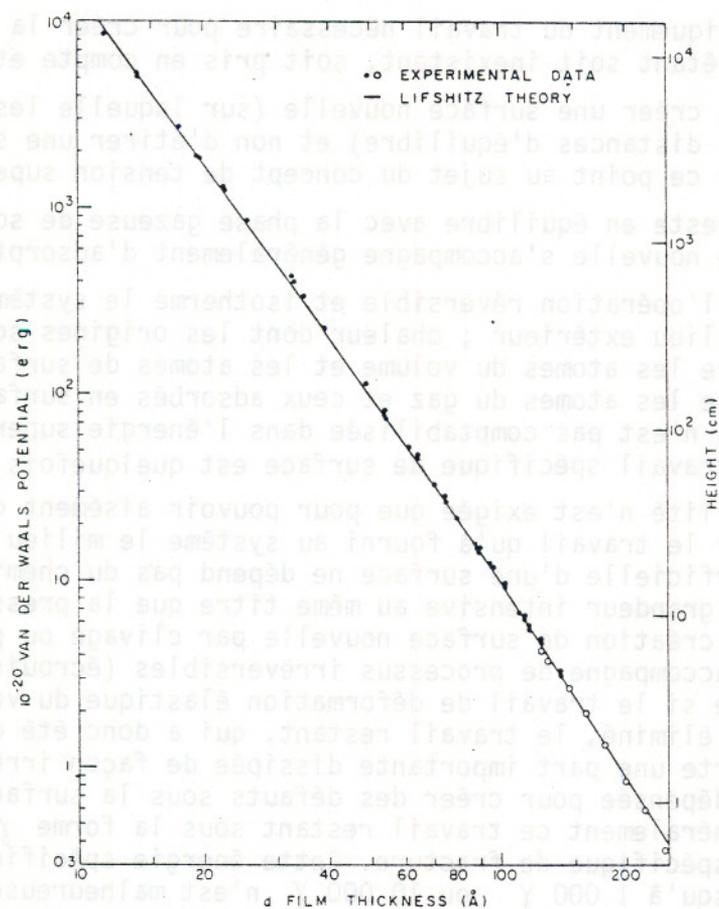


FIG. 6 van der Waals potential of a helium atom on the surface of the helium film which is adsorbed on a srf. cleaved surface as a function of the film thickness at 1.38°K. The data represented by closed and open points are for unsaturated and saturated films, respectively. The solid line represents the theory of Lifshitz.

The Theory and Calculation of van der Waals Forces

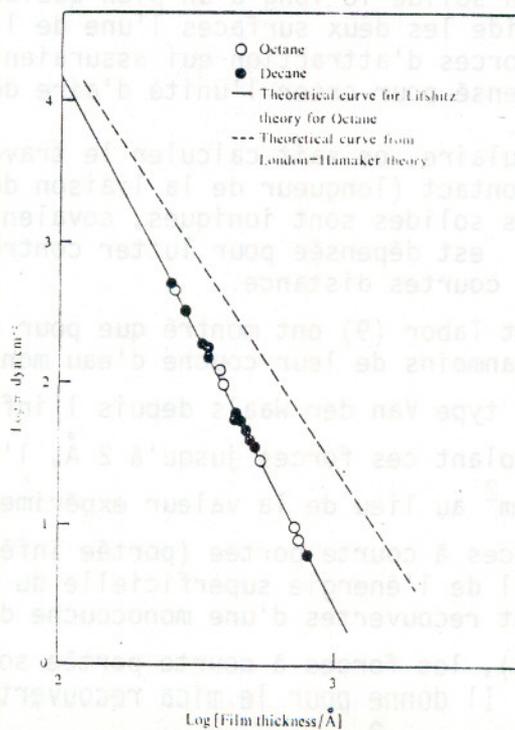


Figure 7 Disjoining pressure vs. film thickness for octane and decane films on a sapphire substrate. The experimental points were kindly supplied by T. Blake of Kodak Research Laboratories

- 1/ Il s'agit uniquement du travail nécessaire pour créer la surface, tout travail de volume étant soit inexistant, soit pris en compte et éliminé.
- 2/ Il s'agit de créer une surface nouvelle (sur laquelle les distances interatomiques sont les distances d'équilibre) et non d'étirer une surface ancienne. Nous reviendrons sur ce point au sujet du concept de tension superficielle.
- 3/ La surface reste en équilibre avec la phase gazeuse de sorte que toute création de surface nouvelle s'accompagne généralement d'adsorption.
- 4/ Au cours de l'opération réversible et isotherme le système échange de la chaleur avec le milieu extérieur ; chaleur dont les origines sont la différence d'entropie entre les atomes du volume et les atomes de surface, et la différence d'entropie entre les atomes du gaz et ceux adsorbés en surface. Mais cette énergie calorifique n'est pas comptabilisée dans l'énergie superficielle. C'est pourquoi le terme travail spécifique de surface est quelquefois préféré.
- 5/ La réversibilité n'est exigée que pour pouvoir aisément définir l'énergie superficielle par le travail qu'a fourni au système le milieu extérieur, mais l'énergie superficielle d'une surface ne dépend pas du chemin suivi pour l'obtenir, c'est une grandeur intensive au même titre que la pression ou la température. Ainsi la création de surface nouvelle par clivage ou par rupture fragile d'un solide s'accompagne de processus irréversibles (écrouissages, pertes visqueuses) ; même si le travail de déformation élastique du volume a été parfaitement évalué et éliminé, le travail restant, qui a donc été dépensé pour créer la surface, comporte une part importante dissipée de façon irréversible sous forme de chaleur ou dépensée pour créer des défauts sous la surface (écrouissage). On écrit alors généralement ce travail restant sous la forme $\gamma_f dA$ et γ_f est nommé énergie spécifique de fracture. Cette énergie spécifique de fracture qui peut valoir jusqu'à 1 000 γ ou 10 000 γ n'est malheureusement pas une caractéristique de la surface et varie avec les conditions expérimentales. Pour les solides viscoélastiques $\gamma_f \rightarrow \gamma$ quand la vitesse de séparation tend vers zéro : on s'approche de la réversibilité ; ce n'est pas le cas pour la déformation plastique des métaux où même à faible vitesse de déformation le mouvement des dislocations dissipe de l'énergie.

Revenons à l'étude microscopique de l'énergie superficielle. Si nous coupons par la pensée un solide le long d'un plan quelconque et que nous cherchons à éloigner dans le vide les deux surfaces l'une de l'autre, il nous faut travailler contre les forces d'attraction qui assureraient la cohésion du solide, le travail ainsi dépensé pour créer l'unité d'aire de surface nouvelle est l'énergie superficielle.

Pour un solide moléculaire, on sait calculer le travail pour séparer les deux surfaces depuis le contact (longueur de la liaison de Van der Waals) jusqu'à l'infini. Mais si les solides sont ioniques, covalents ou métalliques, la majeure partie du travail est dépensée pour lutter contre les liaisons fortes qui sont prédominantes à courtes distances.

Israelachvili et Tabor (9) ont montré que pour deux surfaces propres de mica (recouvertes néanmoins de leur couche d'eau monomoléculaire), les forces d'attraction sont du type Van der Waals depuis l'infini jusqu'à 20 Å. Ils ont calculé qu'en extrapolant ces forces jusqu'à 2 Å, l'énergie superficielle calculée serait de 40 mJ/m² au lieu de la valeur expérimentale de 300 mJ/m². Cela signifie que les forces à courte portée (portée inférieure à 20 Å) sont prédominantes dans le calcul de l'énergie superficielle du mica. Par contre, si les deux surfaces de mica sont recouvertes d'une monocouche d'acide stéarique, (dont l'épaisseur est de 25 Å), les forces à courte portée sont écrantées et le calcul précédent a un sens. Il donne pour le mica recouvert d'acide stéarique une énergie superficielle de 30 mJ/m² proche de la valeur expérimentale (la différence

avec les 40 mJ/m^2 précédents provient de la prise en compte de la constante de Hamaker de l'acide stéarique pour les distances inférieures à 25 \AA , comme il a été dit plus haut).

Pour les métaux, le calcul montre que les forces à courte portée prennent le relais des forces de Van der Waals en dessous de 3 \AA et sont prédominantes dans l'évaluation de l'énergie superficielle. (fig. 7 Bis).

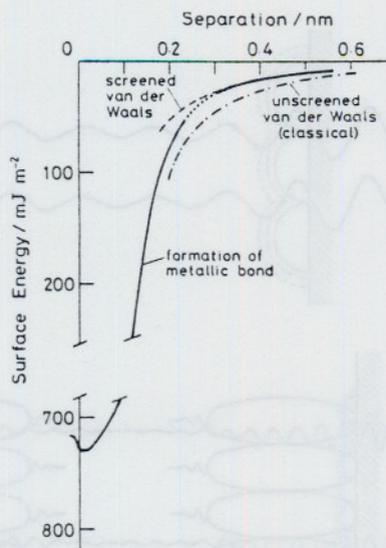


Fig 7 bis. Interaction energy of a "jellium" metal (aluminium) as two parallel clean slabs are gradually brought into atomic contact. For separations greater than 0.6 nm the interaction energy is due to Van der Waals forces, screened to some extent by the electrons overflowing at the free surfaces. The Hamaker constant is three or four times that of a pure Van der Waals solid implying a contribution of about 100 mJ m^{-2} to the free surface energy. At a separation of about 0.2 nm the metallic bond suddenly forms and this contributes about 10 times as much to the free surface energy. Surface energy values for metals are generally of the order of 1000 mJ m^{-2}

d'après Inglesfield (1976)

Ainsi l'énergie superficielle d'un solide reflète la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent. Les métaux et les covalents ont des énergies superficielle élevées (entre $1\ 000$ et $3\ 000 \text{ mJ.m}^{-2}$), les énergies superficielles des cristaux ioniques sont plus faibles (100 à 500 mJ.m^{-2}), celles des cristaux moléculaires plus faibles encore (inférieures à 100 mJ.m^{-2}).

Mais par adsorption, les forces à courte portée sont plus ou moins écrantées et l'énergie superficielle diminue. C'est pourquoi une surface métallique dans l'air, mal dégraissée, aura une énergie superficielle très basse, correspondant à des énergies d'interaction de Van der Waals (fig. 8).

Energie d'adhésion

Quand deux solides A et B sont en contact sur une unité d'aire, il faut pour les séparer fournir les énergies γ_A et γ_B pour créer les unités d'aire de A et B, tandis qu'on recueille une énergie γ_{AB} qui est l'énergie interfaciale et qui correspond à une énergie d'excès stockée à l'interface. On nomme énergie d'adhésion w_{AB} la quantité

$$w_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

c'est la formule de Dupré (1869).

Quand les deux solides A et B ne forment qu'un seul cristal, l'énergie interfaciale γ_{AB} est nulle, et l'énergie $w=2\gamma$ représente l'énergie de cohésion théorique. Quand il s'agit de deux grains A et A d'un même polycristal, l'énergie interfaciale γ_G (énergie de joint de grain) est une fonction de la désorientation du joint. Pour un joint de grain d'orientation quelconque γ_G est de l'ordre du 1/3 de l'énergie superficielle γ_s , et pour un joint de macle, de l'ordre de 1/50.

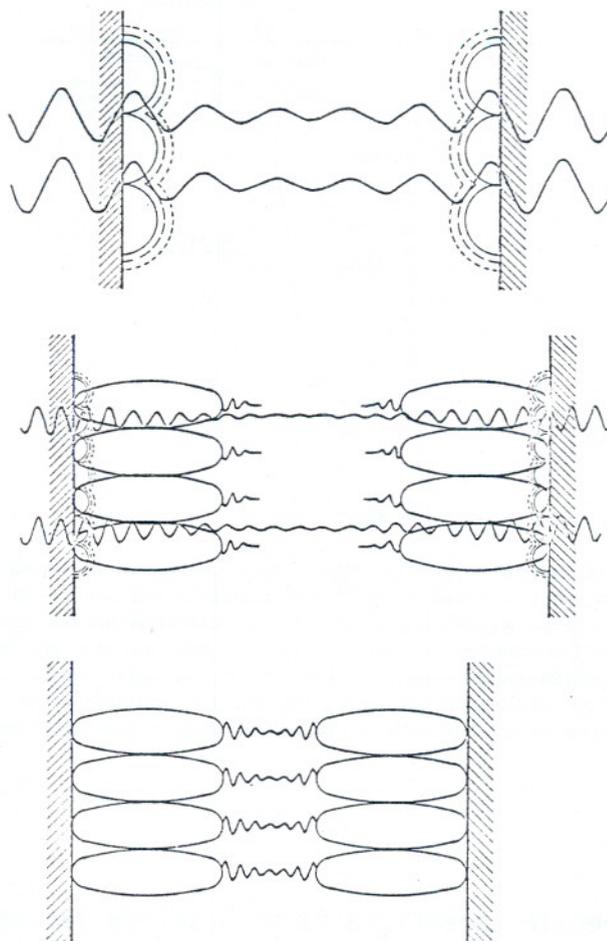


FIG. 8 — Force de Van der Waals entre solides.
Les sinusoides amorties schématisent les interactions électromagnétiques, et les arcs de cercle les forces à courte portée. L'adsorption de molécules, comme l'acide stéarique par exemple, écrante ces forces à courte portée ; mais l'effet des couches adsorbées ne prédomine sur celle des substrats que pour des séparations inférieures à l'épaisseur de la couche.

3. FORCES MOLECULAIRES ET TENSION SUPERFICIELLE

A côté de l'énergie superficielle γ (qui s'exprime en mJ.m^{-2} ou en ergs.cm^{-2}) on peut définir une autre grandeur, purement mécanique, la tension superficielle σ (qui s'exprime en mN.m^{-1} ou en dynes cm^{-1}). Cette grandeur, qui intervient dans les problèmes d'équilibre mécanique des surfaces, est plus délicate à introduire. Dans le cas des liquides ces deux grandeurs sont identiques, mais comme l'avait fait remarquer Gibbs en 1876 la tension superficielle d'un solide peut être très différente de son énergie superficielle.

L'observation des bulles et des lames de savon, la constatation que la surface des liquides a tendance à se contracter, a conduit très tôt au concept de tension superficielle. Comme le rappelle Shuttleworth (15), le concept fut intro-

duit par Cabeo (1629) et établi plus explicitement par Seguer (1751). Des théories expliquant la tension superficielle en terme de forces moléculaires furent avancées par Young (1805), Laplace (1806), Poisson (1830), Wortlington (1884), Bakker (1928), Brown (1947) et Prandtl (1947).

Le concept d'énergie superficielle est plus récent. (Et pour cause, puisque le concept d'énergie lui-même ne fut dégagé qu'au début du 19ème siècle ; le mot "énergie" ayant été proposé par Young en 1807). Ce concept a été introduit par Gauss en 1830. Il eut un tel succès que pendant longtemps la tension superficielle ne fut plus considérée que comme une entité mathématique, ainsi que le rappelle Brown (1947). L'origine physique de cette tension était alors présentée de la façon suivante. Une molécule située au sein du liquide subit de la part des molécules voisines des forces d'attraction dans toutes les directions, tandis qu'une molécule en surface ou en son voisinage, ne subit que des forces dirigées vers l'intérieur du liquide, et dont la résultante est normale à la surface. Il faut donc dépenser du travail pour amener des molécules de l'intérieur du liquide vers la surface, c'est dire que les molécules de surface possèdent une énergie potentielle supérieure à celle du volume. Mais amener des molécules en surface revient à augmenter celle-ci, et l'on peut également dire qu'il faut fournir du travail pour augmenter la surface. Comme tout système a tendance à diminuer son énergie potentielle, la surface d'un liquide tend à être minimale, elle tend donc à se contracter. Tout se passe comme si la surface du liquide était tendue, à la façon d'une membrane de caoutchouc. Mais ce raisonnement ne permet pas de comprendre comment des forces moléculaires agissant normalement à la surface conduisent à des forces tangentielles mettant la surface sous tension.

En réalité, il existe un défaut de raisonnement dans l'explication précédente. Les molécules au voisinage de la surface (on raisonne, bien entendu, sur des moyennes dans le temps à cause de l'agitation moléculaire) ne peuvent être soumises à une force résultante dirigée vers l'intérieur du liquide, sans s'y diriger elle-même. Les couches superficielles auront donc tendance à voir diminuer leur densité, jusqu'au moment où le gradient sera suffisant pour annuler cette tendance. A l'équilibre, les molécules près de la surface seront soumises à un système de force équivalent à zéro, le gradient de pression contrebalançant exactement la dissymétrie des forces d'attraction. Le problème est analogue à celui de la répartition barométrique de Boltzmann : les molécules se distribuent de façon que leur densité soit plus faible dans les régions d'énergie potentielle élevée, mais ici le gradient s'étend sur quelques couches moléculaires seulement (une à trois). Il existe donc au voisinage d'une surface (aussi bien dans la phase condensée que dans la phase vapeur) une zone de transition où la densité varie, et le mérite d'avoir montré qu'un gradient de densité normale à la surface conduit à une tension superficielle est généralement attribué à Bakker (1911).

3.1. Définition mécanique de la tension superficielle d'un liquide

Cette définition qui fait intervenir la pression interne nécessite un bref retour sur la notion de pression dans un fluide.

La pression d'une phase quelconque est une grandeur intensive définie par le travail qu'elle peut fournir au milieu extérieur par une variation de volume : $dW = -p dV$. En thermodynamique elle est définie comme la dérivée de l'énergie libre du système.

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Cette énergie libre comprend non seulement un terme d'énergie cinétique des molécules, mais aussi un terme d'interaction qui correspond à une énergie de liaison ou de cohésion du système. De sorte que la pression dans un fluide contenant n molécules par unité de volume peut s'écrire :

$$p = nkT - p_i$$

où p_i est appelé "pression interne, ou interparticulaire". C'est ce terme correctif $p_i = a/v^2$ qui apparaît dans l'équation de Van der Waals, et la mécanique statique montre qu'il peut s'écrire

$$p_i = \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^{\infty} \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r) r^3 dr$$

où $\varphi(z)$ est le potentiel d'interaction de deux molécules, et $g(z)$, la fonction de distribution radiale, est la densité de probabilité de trouver deux molécules à distance z l'une de l'autre et qui décrit l'ordre local autour d'une molécule.

Une autre façon de concevoir la pression interne est la suivante. Considérons un gaz parfait sur lequel un piston exerce la pression $p = n_0 kT$ et faisons agir les forces d'attraction moléculaires : il va se contracter en recevant du travail, mais en fournissant de la chaleur (l'entropie diminue car le milieu s'organise). La densité n du gaz a augmenté, mais la pression qu'exerce le piston est restée égale à p ; on doit donc écrire maintenant $p = nkT - p_c$. La pression p_c est la surpression qu'il faudrait exercer sur le piston pour maintenir un gaz parfait à cette densité, mais elle n'est pas mesurable par des moyens extérieurs puisque les forces d'attraction moléculaires diminuent la pression exercée sur une paroi quelconque.

Dans un gaz, et dans les conditions TPN, la densité est $n \approx 2,7 \cdot 10^{19}$ molécules cm^{-3} ; dans un liquide la densité est 150 à 500 fois plus élevée, et presque indépendante de la pression appliquée : la pression interne y est donc énorme (de 150 à 500 atmosphères à la pression atmosphérique) et varie très rapidement avec la distance moyenne interparticulaire. C'est elle qui explique la cohésion des liquides et le fait qu'on puisse les tirer.

Au voisinage de la surface, les interactions moléculaires diminuent et deviennent anisotropes, plus faibles perpendiculairement à la surface que parallèlement à elle (fig. 9). La densité varie donc et la pression devient un tenseur de symétrie axiale.

$$p = \begin{vmatrix} p_N & 0 & 0 \\ 0 & p_T & 0 \\ 0 & 0 & p_T \end{vmatrix}$$

$$\text{avec } \begin{cases} p_N(z) = n(z)kT - p_{iN}(z) \\ p_T(z) = n(z)kT - p_{iT}(z) \end{cases}$$

Puisque $p_{iN}(z) < p_{iT}(z)$, il vient $p_T(z) < p_N(z)$. Nous allons voir que cette composante tangentielle est fortement négative et qu'elle est à l'origine de la tension superficielle.

Soient deux phases fluides homogènes : α (liquide) et β (vapeur) séparées par une mince couche d'épaisseur h , anisotrope et inhomogène où la pression est définie par le tenseur précédent, et considérons (fig. 10), une tranche de largeur unité dans la direction y . La force totale exercée dans la direction x par cette tranche est

$$F_T = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} p_T(z) dz$$

Mais si le fluide avait été isotrope, les trois pressions principales auraient été égales à $p_N(z)$ et la force aurait été

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} p_N(z) dz$$

L'anisotropie introduit donc un déficit de force horizontale

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (p_N - p_T) dz$$

Ce déficit est localisé dans la couche, puisque dans les phases adjacentes on a $p_N = p_T$, et l'on définira la tension superficielle par la formule de Bakker :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_T) dz$$

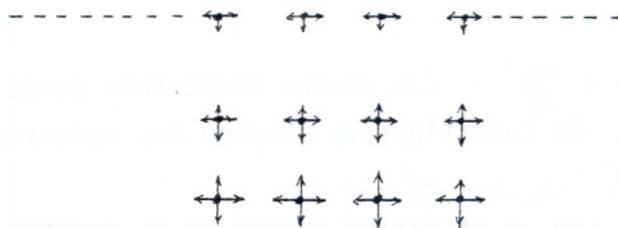


Fig 9

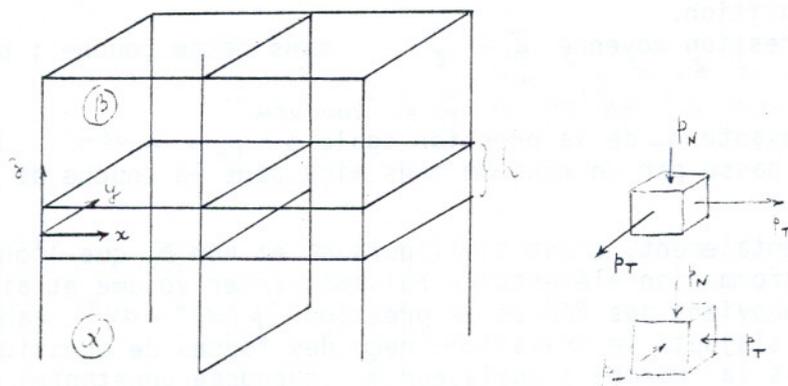


Fig 10

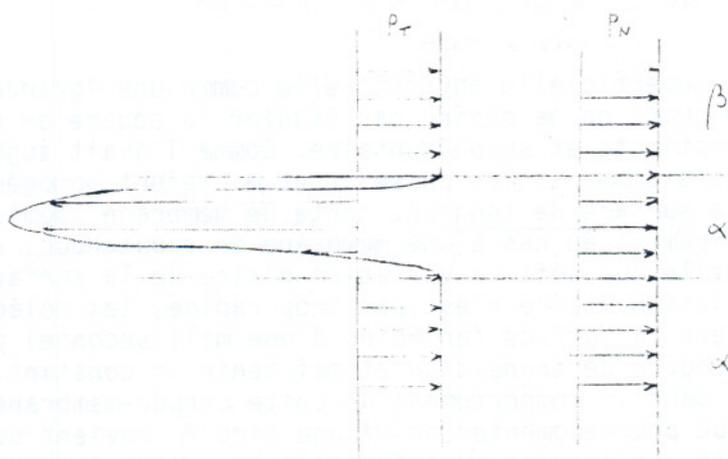


Fig 11

Pour une couche plane, on a $\frac{dp_N}{dz} = 0$ (la couche étant très mince on néglige les effets hydrostatiques) et les conditions de passage des contraintes s'écrivent

$$p_N^\alpha = p_N(z) = p_N^\beta = p$$

(on voit bien dans ce cas que la variation rapide de la densité $n(z)$ est due à la variation de pression interne $p_N(z)$, c'est-à-dire à la variation des forces moléculaires). La formule de Bakker devient

$$\sigma = p h - F_T$$

Bien que l'on puisse concevoir l'existence d'une tension superficielle sans qu'il existe jamais de tension dans la couche de passage (il suffit que l'on ait $F_T < p h$) il se trouve que la quantité $p h$ est le plus souvent négligeable de sorte que la tension superficielle σ représente à peu près la tension ($-F_T$) exercée par la couche de transition.

Evaluons la pression moyenne $\bar{p}_T = \frac{F_T}{h}$ dans cette couche ; prenons $p = 1 \text{ atm.}$, $\sigma = 30 \text{ mN/cm}$ et $h = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$;

il vient $p h = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mN/cm}$ et $\bar{p}_T \approx -200 \text{ atm.}$

Ainsi la composante p_T de la pression, égale à $p_N = 1 \text{ atm.}$ dans les deux phases homogènes passe par un minimum très aigu dans la couche de transition (fig. 11).

Expérimentalement, c'est d'ailleurs σ et non F_T que l'on mesure. Considérons une transformation élémentaire faisant varier volume et aire de surface. Le travail reçu provient des forces de pression $-p(dV^\alpha + dV^\beta)$ dans les phases homogènes, auquel s'ajoute le travail dW^s reçu des forces de pression $p_T(z)$ qui s'exercent dans la tranche d'épaisseur h (supposée constante) et dont la résultante est F_T par unité de largeur. L'épaisseur h étant constante, le travail de $p_N(z)$ est nul et l'on a :

$$\begin{aligned} dW^s &= -F_T dA \\ &= -p h dA + \sigma dA \\ &= -p dV^s + \sigma dA \end{aligned}$$

Au total le travail reçu par le système s'écrit

$$\begin{aligned} dW &= -p(dV^\alpha + dV^\beta + dV^s) + \sigma dA \\ &= -p dV + \sigma dA \end{aligned}$$

Ainsi la tension superficielle apparaît-elle comme une "grandeur d'excès" qu'il faut introduire quand on ne désire pas étudier la couche de passage comme une phase volumique distincte et supplémentaire. Comme l'avait suggéré Young en 1805 tout se passe alors comme si les phases α et β étaient homogènes jusqu'à une surface Σ , dite surface de tension, sorte de membrane soumise à une tension σ . Mais contrairement au cas d'une membrane de caoutchouc, cette tension σ reste constante quelle que soit la variation d'aire de la surface. Cela vient du fait que si la variation d'aire n'est pas trop rapide, les molécules se déplacent de l'intérieur vers la surface (en moins d'une milliseconde) pour rétablir la situation dans la couche de transition et maintenir σ constant. Il y a donc un aspect plasticité, dans le comportement de cette pseudo-membrane. Le travail mécanique σdA effectué pour augmenter de dA une aire A revient donc à créer une nouvelle surface dA , d'énergie superficielle γ , donc à fournir l'énergie γdA ; pour un liquide on aura donc $\sigma = \gamma$

Dans le cas d'une surface courbe, l'équilibre mécanique exige que p^α soit différent de p^β , et la pression normale p_N varie dans la couche de transition. La tension superficielle, donnée par l'équation de Bakker, varie en fait de façon négligeable avec le rayon de courbure R , tant que celui-ci est grand devant l'épaisseur h de la couche de transition. Dans ce cas, il est aisé de

calculer la différence de pression $p^\alpha - p^\beta$ entre les deux phases. Considérons une sphère de rayon R , coupons la en deux et étudions l'équilibre des forces dans une moitié : la tension superficielle σ agissant sur la circonférence du grand cercle est contrebalancée par la surpression $p^\alpha - p^\beta$ agissant sur l'aire du grand cercle

$$\sigma 2\pi R = (p^\alpha - p^\beta) \pi R^2$$

d'où la surpression dans la sphère

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma}{R}$$

C'est la formule de Laplace (1806) appelée formule de Kelvin (1858) par les anglo-saxons. C'est cette surpression qui explique que les petites bulles se vident dans les grosses, contrairement aux ballons de baudruches. De même les petites gouttelettes de brouillard sont comprimées, et la pression de vapeur saturante qui leur fait équilibre est plus élevée que pour les grosses ; elles distillent donc au profit de l'eau plane : c'est pourquoi le brouillard semble souvent flotter à une dizaine de centimètres au-dessus des étangs.

La position de la surface de tension dans la couche de transition est parfaitement définie. Les deux systèmes : couche de transition d'épaisseur h et surface de tension à la cote z_σ au-dessus de l'origine de la couche (prise par exemple à la limite de la phase α) sont équivalents s'ils ont même résultante :

$$F_T = \int_0^h p_T(z) dz = p^\alpha z_\sigma + p^\beta (h - z_\sigma) - \sigma$$

et même moment résultant (par rapport à 0 par exemple)

$$\int_0^h z p_T(z) dz = -\sigma z_\sigma + p^\alpha z_\sigma \left(\frac{z_\sigma}{2}\right) + p^\beta (h - z_\sigma) \left(\frac{h + z_\sigma}{2}\right)$$

On obtient ainsi deux équations

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_0^{z_\sigma} [p^\alpha - p_T(z)] dz + \int_{z_\sigma}^h [p^\beta - p_T(z)] dz \\ \sigma z_\sigma &= \int_0^{z_\sigma} [p^\alpha - p_T(z)] z dz + \int_{z_\sigma}^h [p^\beta - p_T(z)] z dz \end{aligned}$$

qui fixent complètement la valeur de σ et la position de la surface de tension, connaissant l'état microscopique de la couche de transition.

3.2. Tension superficielle des films minces

Considérons (fig. 12) un film mince d'épaisseur h (film de savon par ex.-) en équilibre avec sa vapeur à la pression p^β .

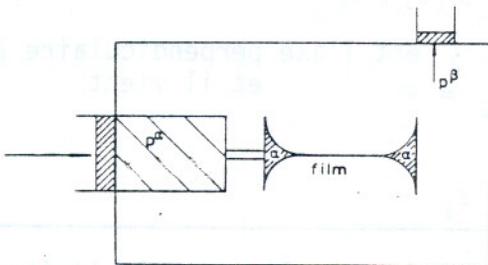


Fig 12

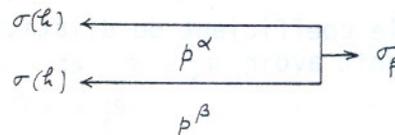


Fig 13

La pression dans le film est p^α , et la différence $\Pi = p^\alpha - p^\beta$ est la pression de disjonction qui s'oppose à l'amincissement du film (et qui peut être considérée comme due à l'interaction entre les deux faces du film). Ce film exerce sur le cadre sur lequel il est placé une tension σ_f , mais cette tension n'est pas égale au double de la tension σ^α du liquide volumique, et cela pour deux raisons.

La première est que la tension superficielle $\sigma(h)$ d'une face d'un film mince n'est pas égale à la tension superficielle σ^α du liquide massif, car cette face est dans le champ des forces de surface de la deuxième face. La différence entre les deux correspond au travail qu'il faut fournir contre la pression de disjonction pour amincir un film épais jusqu'à la valeur h :

$$2\sigma(h) - 2\sigma^\alpha = - \int_{\infty}^h \Pi dh$$

Deuxièmement, la pression de disjonction doit être prise en compte dans l'équilibre mécanique du film (fig. 13)

$$\begin{aligned} \sigma_f &= 2\sigma(h) + \Pi h \\ &= 2\sigma^\alpha - \int_{\infty}^h \Pi dh + \Pi h \end{aligned}$$

d'où

$$\sigma_f = 2\sigma^\alpha + \int_0^h \Pi dh$$

3.3. Tension superficielle des solides

La coupure d'un solide effectuée pour créer une surface libre un certain nombre de liaisons (liaisons pendantes; en anglais dangling bonds); la dissymétrie des interactions provoque, comme pour les liquides, une modification des distances interatomiques limitée à un ou deux plans interatomiques, et de l'ordre de 1 à 2 % (*). Cette variation des distances interatomiques peut s'effectuer perpendiculairement à la surface (relaxation normale) ou parallèlement à elle (relaxation tangentielle). Une sorte de contrainte résiduelle s'établit alors en surface, et conduit à la tension superficielle.

Une façon imagée de voir le phénomène peut être la suivante. Admettons, comme hypothèse, que les distances interatomiques augmentent de façon isotrope au voisinage de la surface, de la même façon donc que pour une augmentation de température. Nous pouvons appliquer dans cette zone les équations de la thermoélasticité

$$\varepsilon_x - \alpha T = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_y - \alpha T = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_z - \alpha T = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]$$

ou α est le coefficient de dilatation. Si z est l'axe perpendiculaire à la surface, on doit avoir $\sigma_z = 0$ et $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$ et il vient

et

$$\varepsilon_z = \alpha T \frac{1+\nu}{1-\nu}$$

$$\sigma_x = \sigma_y = - \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_z$$

(*) Ces valeurs sont loin d'être négligeables. Rappelons que la limite d'élasticité de nombreux métaux correspond à une variation de distance interatomique d'environ 0,1 %.

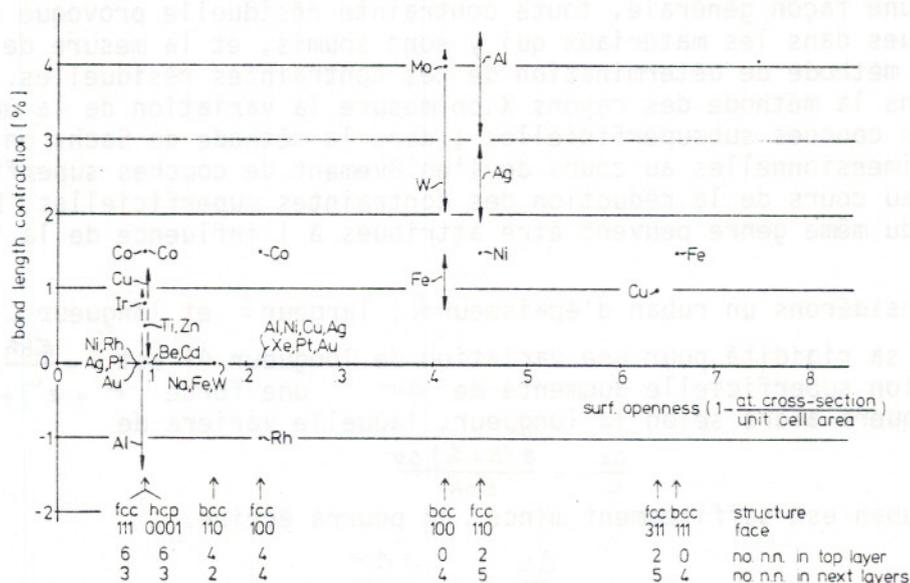
Prenons $E = 13 \cdot 10^{11}$ dynes/cm², $\nu = 1/3$, et supposons que la relaxation normale soit $\varepsilon_z = 2,5\%$; on trouve $\sigma_x = \sigma_y = 2,5 \cdot 10^{10}$ dynes/cm². Supposons que ces contraintes s'étendent sur une épaisseur $\tau = 5 \text{ \AA}$; la contrainte intégrée sera

$$\sigma = \sigma_x \tau = -1250 \text{ dynes/cm}$$

Cette méthode de calcul est celle qui est utilisée pour calculer la compression de surface provoquée par implantation ionique (16), où α est la dilatation provoquée par les ions implantés. On voit que ce calcul fondé sur l'hypothèse d'une relaxation positive et isotrope conduit à une compression et non à une tension superficielle.

En fait, les calculs basés sur l'hypothèse des forces centrales entre premiers et seconds voisins (*) conduisent toujours à une relaxation normale positive (expansion) qui correspond à la relaxation de la force compressive des premiers voisins, mais aussi à la possibilité d'une relaxation tangentielle de signe variable selon les faces cristallines (17). Cette relaxation tangentielle ne peut s'exercer que sur les bords des cristaux ou des marches monoatomiques. Loin de toute arête, la relaxation tangentielle est impossible ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$) et il apparaît des contraintes superficielles qui peuvent être des compressions ou des tensions.

Plutôt qu'une relaxation normale positive, les résultats expérimentaux pour les surfaces métalliques propres (fig. 14, d'après (18)) montrent une tendance à la réduction des distances interatomiques perpendiculairement à la surface (relaxation normale négative) surtout pour les faces peu denses.



Plot of observed bond length contractions between surface atoms and underlying atoms versus surface openness (lack of close-packing) for metals, not including the error bars (uncertainty of 1 to 2% of the bond lengths). The atomic cross section used in defining the surface openness is the geometrical cross section of the bulk muffin-tin sphere. The number of nearest neighbours in the surface plane and in the next layers of a surface atom is indicated for each type of surface. Arrows indicate positions of various crystal faces along horizontal axis.

Fig 14

(*) Rappelons que l'hypothèse erronée des forces centrales entre premiers voisins avait conduit Navier (1821), Cauchy (1827) et Poisson (1828) à la théorie des constantes raréfiées de l'élasticité ne comprenant que 15 constantes élastiques (au lieu de 21) dans le cas général, et une seule au lieu de deux (E et ν) dans le cas des solides isotropes (où ν prenait la valeur $1/4$). La controverse dura plus de 50 ans. L'introduction d'une force attractive des seconds voisins fait que les premiers voisins exercent une force compressive sur l'atome central.

De plus, une relaxation négative se transforme généralement en relaxation positive par adsorption d'atomes étrangers. L'explication généralement admise est que sur les métaux il y a redistribution à la fois des ions et des électrons avec formation d'une couche dipolaire. Sur les faces peu denses, ce nuage électronique a pour effet de contracter le premier plan atomique, et cet effet ne peut être analysé en terme de forces centrales.

En résumé, la création d'une nouvelle surface obtenue en enlevant tous les atomes au-dessus d'une certaine cote z , provoque une modification des distances d'équilibre interatomiques, ce qui entraîne, suivant des mécanismes encore mal compris, des relaxations et des contraintes de surface sur une épaisseur 1 à 3 couches atomiques. Comme pour les liquides, l'intégration de ces contraintes définit une tension superficielle (positive, négative, ou nulle) qui s'exprime en $N.m^{-1}$. Pour les faces cristallines de basse symétrie (symétrie inférieure à l'ordre de 3), les contraintes superficielles sont nécessairement anisotropes et l'on définira la tension superficielle comme la partie isotrope d'un tenseur de rang 2.

Il ne faut donc pas confondre tension superficielle, grandeur tensorielle liée à l'idée de direction sur une surface, et énergie superficielle, grandeur scalaire par essence. Bien entendu, l'énergie superficielle, ainsi d'ailleurs que la tension superficielle peuvent varier suivant l'orientation des faces cristallines.

3.4. Effets mécaniques liés à la tension superficielle des solides

D'une façon générale, toute contrainte résiduelle provoque des déformations élastiques dans les matériaux qui y sont soumis, et la mesure de ces déformations est une méthode de détermination de ces contraintes résiduelles.

Dans la méthode des rayons X on mesure la variation de la maille cristalline dans les couches subsuperficielles ; dans la méthode de Sachs on mesure les variations dimensionnelles au cours de l'enlèvement de couches superficielles, c'est-à-dire au cours de la réduction des contraintes superficielles. Des effets mécaniques du même genre peuvent être attribués à l'influence de la tension superficielle.

Considérons un ruban d'épaisseur h , largeur b et longueur L . D'après la loi de Hooke sa rigidité pour une variation de longueur ΔL est $k = \frac{Eb^2}{L}$. Supposons que la tension superficielle augmente de $\Delta\sigma$, une force $F = 2L(b+h)\Delta\sigma$ s'appliquera alors selon la longueur, laquelle variera de

$$\frac{\Delta L}{L} = - \frac{2(b+h)\Delta\sigma}{Eb^2}$$

Si le ruban est suffisamment mince, on pourra écrire

$$\frac{\Delta L}{L} = - \frac{2\Delta\sigma}{Eh}$$

Prenons, à titre d'exemple numérique $\Delta\sigma = -100 \text{ dynes/cm}$, $E = 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$, $h = 10^{-3} \text{ cm}$ il vient $\frac{\Delta L}{L} = 2 \cdot 10^{-6}$. Cette méthode de l'extensomètre a été utilisée par Beck (19,20) pour étudier le maximum électrocapillaire de l'or. Il attachait un ruban d'or ($E = 8 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$) d'environ $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur à un ressort de rigidité très faible, et mesurait la variation de longueur du ruban plongé dans un électrolyte, en fonction du potentiel. Le ressort étant de rigidité négligeable, ne joue aucun rôle dans le calcul.

Cette analyse peut s'appliquer aux effets dimensionnels observés lors de l'adsorption sur feuillets très minces (solides de grande aire spécifique). Considérons une masse unité d'un milieu poreux constitué d'un ensemble de N feuillets très minces. Son aire totale (aire spécifique) est

$$\Sigma = 2N b L$$

son volume est

$$\frac{1}{\rho} = N b L h$$

où ρ est la densité du milieu poreux. On en déduit l'épaisseur moyenne des feuillets :

$$h = \frac{2}{\rho \Sigma}$$

Si tous ces feuillets sont alignés dans des plans parallèles, les allongements s'ajoutent, d'où

$$\frac{\Delta L}{L} = - \frac{\rho \Sigma}{E} \Delta \sigma$$

formule donnée par Bangham et Maggs (21). Prenons l'exemple d'un graphite exfolié (Grafoil ou Papyex). Il est constitué de lamelles de graphite ($E \approx 10^{11}$ dynes/cm²) d'environ 3 μ m de diamètre ayant leurs plans basaux alignés ; la densité est $\rho \approx 1.9$ g/cm³ l'aire spécifique $\Sigma \approx 20$ m²/g. Il vient $\frac{\Delta L}{L} \approx 2 \cdot 10^{-6} \Delta \sigma$ qui est bien de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales (22).

Supposons au contraire que ces feuillets n'aient aucune orientation préférentielle. L'expansion (ou la contraction) du solide est alors isotrope. Chaque plaquette exerce une force $2b \Delta \sigma$ d'orientation aléatoire. Si $n = N\rho$ est le nombre de plaquettes par unité de volume, un calcul calqué sur la théorie cinétique des gaz montre que la pression exercée est

$$\Delta p = \frac{2}{3} n L \cdot 2b \Delta \sigma$$

$$= \frac{2}{3} \rho \Sigma \Delta \sigma$$

En introduisant la compressibilité $\chi = 3 \frac{1-2\nu}{E} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$

il vient

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{3} \chi \Delta p$$

soit

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{2}{9} \chi \rho \Sigma \Delta \sigma$$

c'est la formule de Yates (23,24), qui s'applique aux milieux microporeux de structures isotrope.

On voit qu'on peut écrire d'une façon générale

$$\frac{\Delta L}{L} = -\lambda \Delta \sigma$$

qui est l'expression de la loi de Bangham (25) (cf. aussi la revue de Séreda et Feldman (26)). En fait, Bangham employait $\Delta \gamma$ au lieu de $\Delta \sigma$. L'énergie superficielle ne pouvant que diminuer par adsorption, la loi de Bangham était alors incapable d'expliquer les contractions (dites contractions anormales) que l'on observe souvent aux premiers stades de l'adsorption (fig. 15 d'après Yates (27)). Nous verrons plus loin que σ et γ peuvent varier différemment par adsorption.

Un autre effet mécanique est l'effet de bilame qui naît quand on modifie la tension superficielle d'une seule des faces d'une lame très mince. Il est utilisé en implantation ionique (16,28) pour déterminer les contraintes superficielles quand l'implantation n'est effectuée que sur une face, pour étudier les contraintes dans les films minces (29,30), ou en électrochimie (31,32). Dans ce dernier cas un film métallique d'environ 1 000 Å est déposé sous vide sur une lame mince de verre (une centaine de microns d'épaisseur). Plongée dans un électrolyte, cette électrode présente une déflexion qui varie avec l'adsorption sur le film métallique.

Soit h , b , L l'épaisseur, la largeur et la longueur de cette lame. La force exercée sur une des faces est $b \Delta \sigma$, et le moment fléchissant est constant et vaut

$$M_f = \frac{1}{2} b h \Delta \sigma$$

La courbure est donnée par

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{M_p}{EI} = \frac{6 \Delta\sigma}{ER^2}$$

La rotation de l'extrémité et la flèche sont respectivement :

$$\alpha = \frac{6L}{ER^2} \Delta\sigma$$

$$\delta = \frac{3L^2}{ER^2} \Delta\sigma$$

Prenons comme exemple une lame de verre ($E = 7,45 \cdot 10^{11}$ dynes/cm²), $L = 12,5$ cm
 $b = 1,5$ cm, $h = 8,5 \cdot 10^{-3}$ cm et $\Delta\sigma = 100$ dynes/cm ; il vient $\delta \approx 8 \mu\text{m}$

Un autre effet, prévu par Lennard-Jones et Dent en 1928, est la variation de pression, donc de maille cristalline sous l'effet de la tension superficielle dans les petits cristaux de l'ordre d'une centaine d'Å. Cet effet est aisément calculable à partir de la loi de Laplace $\Delta p = 2\sigma/R$

En introduisant la compressibilité $\chi = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p}$ il vient :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{R}{2} \Delta p = -\frac{R}{2\chi} \frac{\Delta V}{V} \\ &= -\frac{3}{2} \frac{R}{\chi} \frac{\Delta a}{a} \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{2}{3} \chi \sigma \frac{1}{R}$$

où Δa est la variation de la maille cristalline sous l'action de la tension superficielle. On reconnaît là la méthode de détermination des contraintes résiduelles par rayons X.

L'étude expérimentale de cette contraction de réseau a été effectuée par diffraction électronique par de nombreux auteurs depuis Boswell en 1951. Les difficultés d'interprétation sont telles qu'il a fallu attendre 1968 pour avoir une preuve expérimentale solide de cette variation de maille cristalline.

Boswell (33) avait observé une contraction de réseau pour des particules de LiF, NaCl, NaBr, et KCl, mais ses résultats avaient été critiqués par Berry (1962), Libowitz et al (1955) et Rymer (1957). Nicholson (1955) avait trouvé une contraction pour MgO et NaCl, tandis qu'aucun effet n'était observé par Rymer et al (1952) pour NaCl, KCl, CsI, par Brunauer et al (1956) pour CaO, par Harrison et al (1957) pour NaCl. Halliday et al (1954) avaient observé une dilatation pour LiF.

En 1964, de Planta et al (34) obtiennent pour Ag une importante variation relative $\frac{\Delta a}{a}$ (voisine de celle de Berry en 1952 : 2,7 % pour des particules de 31 Å). Cette variation, linéaire en $1/R$, conduit à $\sigma \approx 6\,000$ mN/m. Wasserman et Vermaak (35) ont montré que cette valeur, trop importante, provenait du choix du pic (111) de diffraction dont la position est entachée d'erreur par l'existence du fond continu. Des résultats précis ont été obtenus par Vermaak et al pour l'or (36 - 38), pour l'argent (35), le cuivre et le platine (39).

	T	σ (mN/m)	γ (mJ/m ²)
Au	50°C	1175 ± 93	1370
Ag	55°C	1415 ± 300	1520
Cu	48°C	0 ± 450	1720
Pt	65°C	2574 ± 400	2100

Pour l'or, cette tension superficielle décroît linéairement avec les températures croissantes, passant de 1175 mN/m à 50°C à 410 mN/m à 985°C (37).

D'autres méthodes, plus physiques, comme la résonance ferromagnétique (RFM) permettent également de déterminer les contraintes internes dues à la tension superficielle dans les films ferromagnétiques minces (20 à 1 000 Å). Ici aussi, l'adsorption fait considérablement varier les contraintes résiduelles : l'adsorption d'une monocouche d'oxygène, par exemple, relaxe presque complètement les contraintes dans les films de nickel (40).

4. RELATION ENTRE ENERGIE SUPERFICIELLE ET TENSION SUPERFICIELLE

La distinction, pour les solides, entre le travail γdA pour créer un élément d'aire nouvelle, et le travail σdA pour étirer complètement une surface avait été clairement faite par Gibbs en 1876. Dans le premier cas, la surface conserve sa structure d'équilibre, dans le second cas, l'aire par atome augmente. La relation entre les deux grandeurs σ et γ a été établie par Shuttleworth (15).

4.1 Formule de Shuttleworth (1950)

Considérons, fig 16, un cristal que l'on clive selon un plan d'aire A et d'énergie superficielle γ , puis dont on étire élastiquement les deux moitiés d'une quantité dA_{el} . Le travail (d'excès) fourni est $2\gamma A + 2\sigma dA_{el}$. Mais on peut d'abord étirer le cristal, puis le cliver.

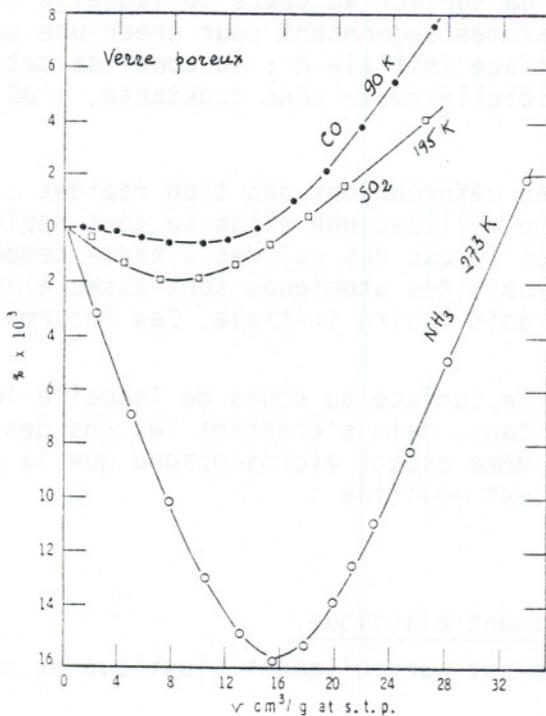


Fig 15

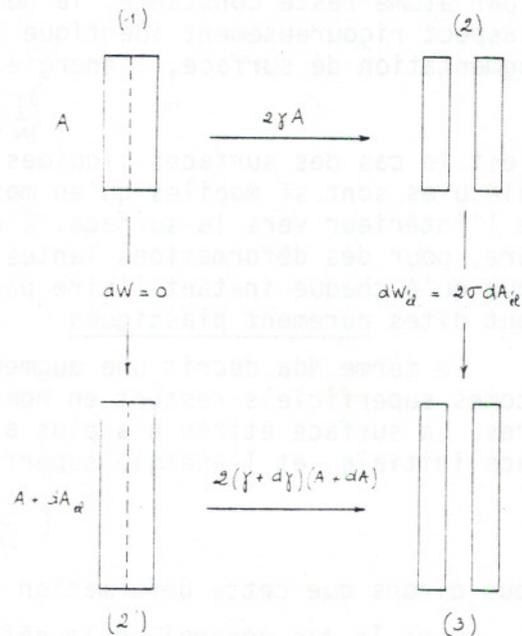


Fig 16

Si $\gamma + d\gamma$ est l'énergie superficielle de la face ainsi étirée, le travail fourni est $2(\gamma + d\gamma)(A + dA)$. (On ne compte que les travaux d'excès relatifs à la face clivée). On a donc

$$\text{soit} \quad 2\gamma A + 2\sigma dA_{cl} = 2(\gamma + d\gamma)(A + dA)$$

$$\sigma = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA_{cl}}$$

qui est la formule de Shuttleworth.

4.2 Contrainte superficielle σ mesurée dans un étirement réversible quelconque

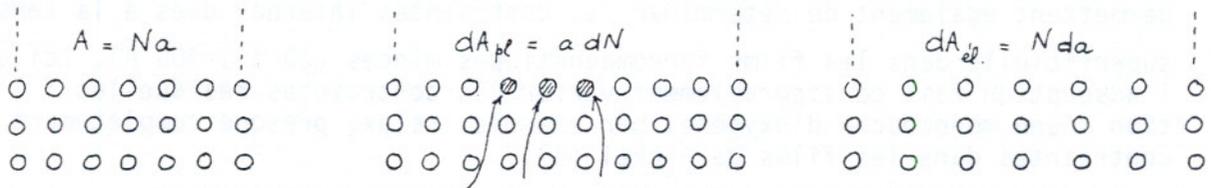


Fig 17

Considérons une aire A d'une surface, contenant N atomes. Si a est l'aire par atome, on a :

$$A = Na$$

$$dA = adN + Nda$$

Le terme adN décrit une augmentation de surface au cours de laquelle l'aire a par atome reste constante, le nombre d'atomes augmentant pour créer une surface d'aspect rigoureusement identique à la surface initiale A ; au cours de cette augmentation de surface, l'énergie superficielle reste donc constante, d'où

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial N}\right)_a = 0$$

C'est le cas des surfaces liquides pour des déformations pas trop rapides : les molécules sont si mobiles qu'en moins d'une milliseconde elles se sont déplacées de l'intérieur vers la surface. C'est aussi le cas des solides à haute température, pour des déformations lentes : les mobilités atomiques sont assez élevées pour qu'à chaque instant l'aire par atome soit l'aire initiale. Ces déformations sont dites purement plastiques.

Le terme Nda décrit une augmentation de surface au cours de laquelle les atomes superficiels restent en nombre constant, mais s'écartent les uns des autres. La surface étirée n'a plus alors le même aspect microscopique que la surface initiale, et l'énergie superficielle est modifiée :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial a}\right)_N \neq 0$$

Nous dirons que cette déformation est purement élastique.

Dans le cas général où la déformation est partiellement élastique et partiellement plastique, nous poserons

$$\frac{dA}{A} = \epsilon = \epsilon_{pl} + \epsilon_{el}$$

$$\text{avec} \quad \epsilon_{pl} = \frac{adN}{Na} \quad \epsilon_{el} = \frac{Nda}{Na}$$

et les différents travaux seront définis par

$$dW_{pe} = \gamma dA_{pe}$$

$$dW_{el} = \sigma dA_{el}$$

$$dW = g dA$$

Le travail écrit $2\sigma dA_{el}$ dans la figure 16 devient dans le cas général $2g dA$
On a donc

$$\gamma A + g dA = (\gamma + d\gamma)(A + dA)$$

soit

$$g dA = \gamma dA + A d\gamma$$

La différentielle $d\gamma$ s'écrit

$$d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a}\right)_N da$$

puisque $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial N}\right)_a = 0$. Il vient alors

$$\begin{aligned} g dA &= \gamma a dN + \gamma N da + Na \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a}\right)_N da \\ &= \gamma a dN + \left(\gamma + a \frac{\partial \gamma}{\partial a}\right)_N N da \end{aligned}$$

On reconnaît entre parenthèse la tension superficielle σ , d'où

$$g dA = \gamma a dN + \sigma N da$$

soit, après division des deux membres par A

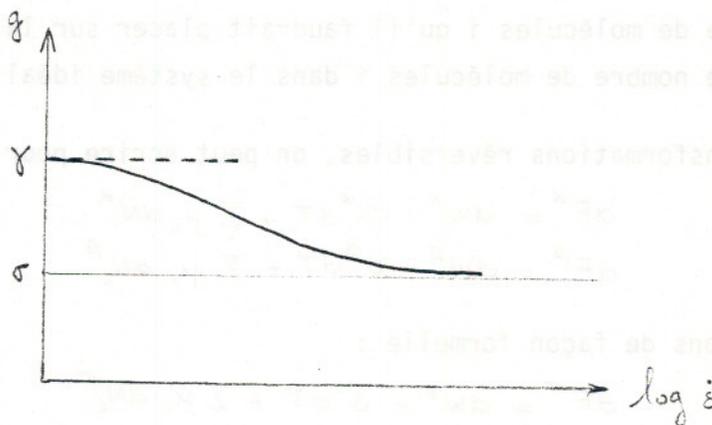
$$g = \frac{\varepsilon_{pe}}{\varepsilon} \gamma + \frac{\varepsilon_{el}}{\varepsilon} \sigma$$

formule donnée par Couchman et al (41). La contrainte superficielle mesurée est suivant le cas γ ou σ :

$$g_{pe} = \gamma$$

$$g_{el} = \sigma$$

On peut représenter (fig. 18) de façon qualitative, la variation de la contrainte mesurée g avec la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ (42). Pour des vitesses de déformation infiniment lentes $g = g_{p1} = \gamma$, tandis que pour des déformations très rapides aucun réarrangement de l'intérieur vers l'extérieur ne se produit (même pour des liquides) et $g = g_{e1} = \sigma$



5. THERMODYNAMIQUE DES SURFACES

5.1. Surface de division et adsorption :

Considérons (fig.19) le système constitué d'une phase condensée α (solide ou liquide) et d'une phase vapeur β en contact l'une avec l'autre. Les concentrations des constituants varient de c^α à c^β en passant par une zone de transition, comme indiqué sur la figure 19.

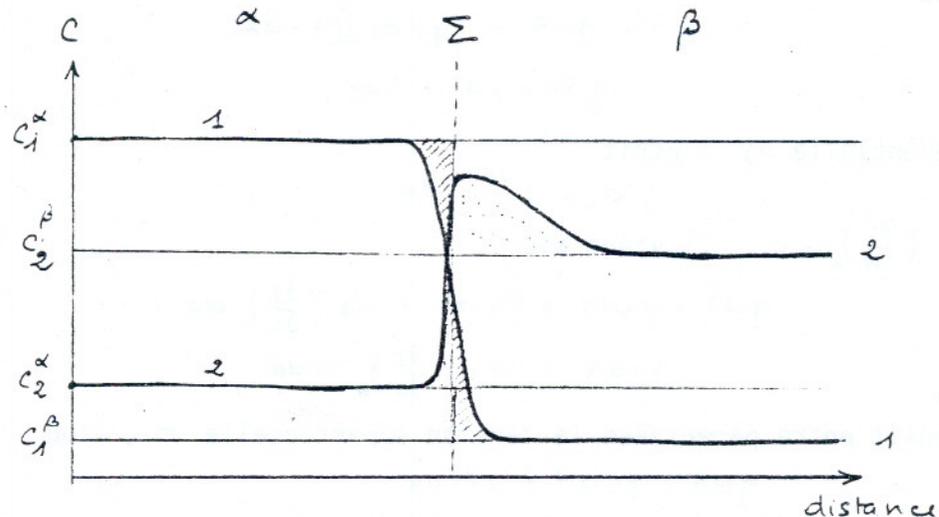


Fig 19

Considérons une surface de division Σ placée quelque part dans cette zone de transition. Toutes les grandeurs thermodynamiques extensives du système, comme F , peuvent s'écrire sous la forme

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma$$

où F^α et F^β sont les énergies libres des volumes V^α et V^β des phases α et β supposées homogènes jusqu'à la surface de division Σ ; F^σ est donc l'énergie libre d'excès du système réel par rapport au système idéal dans lequel les deux phases α et β présenteraient une discontinuité brutale au niveau de Σ .

De la même façon, le nombre total de molécules i du système peut s'écrire

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma$$

N_i^σ est le nombre de molécules i qu'il faudrait placer sur la surface de division Σ pour que le nombre de molécules i dans le système idéal et dans le système réel coïncident.

Pour des transformations réversibles, on peut écrire pour les phases α et β :

$$\begin{aligned} dF^\alpha &= dW^\alpha - S^\alpha dT + \sum_i \mu_i dN_i^\alpha \\ dF^\beta &= dW^\beta - S^\beta dT + \sum_i \mu_i dN_i^\beta \end{aligned}$$

Par analogie, posons de façon formelle :

$$dF^\sigma = dW^\sigma - S^\sigma dT + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma$$

Augmentons de dA l'aire de surface de division (fig.20) par une transformation réversible isotherme ($dT = 0$), à volume constant ($dW^\alpha = dW^\beta = 0$) le nombre N_i

de molécules i restant constant.

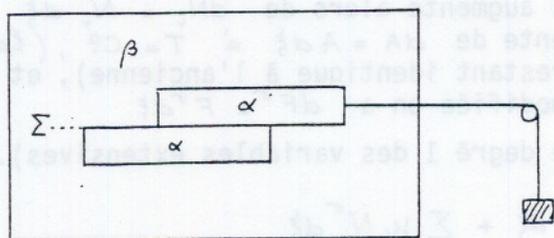


Fig. 20

Le travail reçu par le système dans cette transformation est $g dA$ pour un étirement quelconque (γdA pour un étirement plastique, ou un clivage idéal, σdA pour un étirement élastique). Il est égal à la variation dF d'énergie libre du système

$$\begin{aligned} g dA &= dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^\sigma \\ &= dW^\sigma + \sum \mu_i (dN_i^\alpha + dN_i^\beta + dN_i^\sigma) \\ &= dW^\sigma \end{aligned}$$

Le terme dW^σ introduit de façon formelle, vaut donc $g dA$, et l'on écrira pour la phase superficielle :

$$dF^\sigma = g dA - S^\sigma dT + \sum \mu_i dN_i^\sigma$$

Si A est l'aire de la surface de division on pose

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A}$$

C'est l'adsorption du constituant i à la surface de division, qui s'exprime en atomes / m^2 ou en moles / m^2 (Γ_i peut être négatif ou positif). Remarquons tout de suite que Γ_i peut varier non seulement à $A = C^a$ par variation de N_i^σ , mais aussi à $N_i^\sigma = C^b$ par variation de l'aire A . On peut écrire

$$\left(\frac{\partial N_i^\sigma}{\partial A} \right)_{\mu_i} = \Gamma_i + A \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial A} \right)_{\mu_i}$$

Dans le cas d'une adsorption sur une surface indéformable, d'une augmentation plastique d'aire (ou de clivage) - ainsi que d'une augmentation élastique quand l'adsorption n'est pas localisée sur des sites bien définis de la surface, on a $\left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial A} \right)_{\mu_i} = 0$, soit

$$\left(\frac{\partial N_i^\sigma}{\partial A} \right)_{\mu_i} = \Gamma_i$$

Dans le cas d'une augmentation élastique d'aire, à nombre d'atomes adsorbés constant (adsorption localisée, ou en site), on a

$$\left(\frac{\partial N_i^\sigma}{\partial A} \right)_{\mu_i} = \Gamma_i + A \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial A} \right)_{\mu_i} = 0$$

5.2. Etirement plastique - Formule d'adsorption de Gibbs

Pour un étirement plastique $g = \gamma$, et il vient

$$dF^\sigma = \gamma dA - S^\sigma dT + \sum \mu_i dN_i^\sigma$$

Le nombre de molécules i adsorbées augmente alors de $dN_i^\sigma = N_i^\sigma d\xi$ quand la surface de division augmente de $dA = A d\xi$ à $T = C^a$, (la structure de la nouvelle surface restant identique à l'ancienne), et puisque seule la quantité de matière est modifiée on a $dF^\sigma = F^\sigma d\xi$

(F^σ est une fonction homogène de degré 1 des variables extensives). D'où

$$F^\sigma d\xi = \gamma A d\xi + \sum \mu_i N_i^\sigma d\xi$$

soit

$$F^\sigma = \gamma A + \sum \mu_i N_i^\sigma$$

ou encore, en divisant par A

$$\gamma = f^\sigma - \sum \mu_i \Gamma_i$$

en posant $f^\sigma = \frac{F^\sigma}{A}$ l'énergie libre superficielle spécifique (*).

Pour un système à un composant, il est toujours possible de choisir la surface de division pour que $\Gamma = 0$, de sorte que l'énergie superficielle et l'énergie libre superficielle spécifique sont identiques ; mais pour un système à plusieurs composants on a $\sum \Gamma_i \mu_i \neq 0$ et l'énergie superficielle ne s'identifie pas à l'énergie libre superficielle spécifique.

Par convention on suppose toujours que la surface de division est telle que l'adsorption du constituant le plus abondant y soit nulle.

En différenciant l'expression :

$$F^\sigma = \gamma A + \sum \mu_i N_i^\sigma$$

on obtient

$$dF^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dN_i^\sigma + \sum N_i^\sigma d\mu_i$$

qui comparé à

$$dF^\sigma = \gamma dA - S^\sigma dT + \sum \mu_i dN_i^\sigma$$

conduit à une relation du type Gibbs-Duhem :

$$A d\gamma + S^\sigma dT + \sum N_i^\sigma d\mu_i = 0$$

Divisons par A , il vient

$$d\gamma = -s^\sigma dT - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

C'est la célèbre formule d'adsorption de Gibbs, qui lie l'adsorption à la réduction d'énergie superficielle ; s^σ est l'entropie superficielle spécifique.

Faisons $dT = 0$; nous obtenons l'isotherme d'adsorption de Gibbs :

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}}$$

Cette formule s'applique aussi bien à l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide qu'à la ségrégation d'une impureté de l'intérieur d'un solide vers sa surface.

(*) L'expression $dF = -P dV^\alpha - P dV^\beta + \gamma dA - S dT + \sum \mu_i dN_i$ conduit, pour une augmentation d'aire dA , à volume et température constants, dans un système fermé ($dN_i = 0$) à $\left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V^\alpha, V^\beta, T} = \gamma$. Il ne faut donc pas confondre $\left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V, T} = \gamma$ et $\left(\frac{\partial F^\sigma}{\partial A} \right) = \frac{F^\sigma}{A} = f^\sigma$.

5.3. Étirement réversible quelconque - Formule de Gibbs - Eriksson

Considérons un système en équilibre dont l'aire de la surface de division est A . Cette surface peut être considérée comme ayant été créée par clivage ou par étirement purement plastique, et son énergie libre est :

$$F^\sigma = \gamma A + \sum \mu_i N_i^\sigma$$

Augmentons cette aire de dA par un étirement réversible quelconque. On a vu que la variation d'énergie libre de la phase superficielle était :

$$dF^\sigma = g dA - S^\sigma dT + \sum \mu_i dN_i^\sigma$$

En différenciant la première expression, et en la comparant à la seconde on obtient une équation du type Gibbs-Duhem :

$$A d\gamma = - S^\sigma dT - \sum N_i^\sigma d\mu_i + (g - \gamma) dA$$

ou encore, en divisant par A

$$d\gamma = - \frac{S^\sigma}{A} dT - \sum \Gamma_i d\mu_i + (g - \gamma) \frac{dA}{A}$$

C'est l'équation de Gibbs-Eriksson (43,44).

Cette formule se réduit à celle de Gibbs pour $dA = 0$ (adsorption sur des surfaces indéformables) ou pour $g = \gamma$ (étirement purement plastique). Dans le cas d'un étirement purement élastique ($g = \sigma$), isotherme ($dT = 0$) et à potentiel chimique constant ($d\mu_i = 0$) on retrouve bien la formule de Shuttleworth

$$\begin{aligned} \sigma &= \gamma + A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial A_{el}} \right)_{T, \mu_i} \\ &= \left[\frac{\partial (\gamma A)}{\partial A_{el}} \right]_{T, \mu_i} \end{aligned}$$

L'équation de Gibbs-Eriksson fait donc apparaître la variable supplémentaire $d\varepsilon = \frac{dA}{A}$, ce qui contrairement à l'équation de Gibbs permet d'étudier l'adsorption sur des surfaces susceptibles de se dilater (ou de se contracter) par adsorption ou par variation de température.

Pour simplifier les notations, étudions le cas d'un système à deux constituants (avec $\Gamma_1 = 0$). Par dérivation de l'équation de Gibbs-Eriksson, on obtient les équations classiques

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_2, \varepsilon} = - \frac{S^\sigma}{A}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T, \varepsilon} = - \Gamma_2$$

et par dérivation de l'équation de Shuttleworth

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\mu_2, \varepsilon} = - \frac{S^\sigma}{A} - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{T, \mu_2}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_{T, \varepsilon} = - \Gamma_2 - \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varepsilon} \right)_{T, \mu_2}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{T, \mu_2} = \sigma - \gamma + \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varepsilon^2} \right)_{T, \mu_2}$$

Étudions le cas où l'aire du solide n'est pas imposée, mais peut varier (élastiquement) avec la température ou l'adsorption : $A = A(T, \mu_2)$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\mu_2} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \mu_2} \right)_T d\mu_2$$

Il n'y a plus que deux variables indépendantes (T, μ_2)

Il vient

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T = -\Gamma_2 + (\sigma - \gamma) \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu_2}\right)_T$$

et

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_{T, \varepsilon} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \mu_2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu_2}\right)_T$$

$$= -\left[\Gamma_2 + \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \mu_2}\right] + \left[\sigma - \gamma - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T, \mu_2}\right] \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu_2}\right)_T$$

$$= \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T - \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \mu_2} - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T, \mu_2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu_2}\right)_T$$

On voit donc qu'en général σ et γ varient différemment par adsorption. Pour une adsorption localisée on a

$$\left[\Gamma_2 + \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \mu_2}\right] = 0$$

et le terme résiduel peut probablement être invoqué pour expliquer les contractions observées.

5.4. Surface de division et surface de tension

Les surfaces de tension et de division ont été introduites pour n'avoir affaire qu'à des phases homogènes et éliminer les couches de transition où varient rapidement la densité et la composition. Pour que le système idéal ainsi obtenu se comporte comme le système réel on a vu qu'il fallait affecter une tension superficielle σ à la surface de tension et des adsorptions Γ_i à la surface de division. Il semblerait logique d'identifier la surface de division à la surface de tension dont la position est fixée mathématiquement à l'intérieur de la zone de transition. Malheureusement cela introduit des adsorptions $\Gamma_i \neq 0$ même pour des corps purs, ce qui est peu satisfaisant. Comme la position de la surface de division peut être assez arbitraire (on peut montrer que son déplacement ne modifie que les adsorptions Γ_i et non pas $\sum \Gamma_i \mu_i$ elle peut être rendue distincte de la surface de tension, et on choisit généralement de la placer de façon que l'adsorption Γ_1 du constituant le plus abondant soit nulle. On peut d'ailleurs s'affranchir complètement de la position de la surface de division en utilisant l'adsorption relative. Par rapport au constituant 1 par exemple, on écrira

$$\Gamma_{i,1} = \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_1^\alpha - n_1^\beta}$$

où les n^α et n^β sont les concentrations au sein des phases α et β , et les Γ_i et Γ_1 , définis par rapport à une surface de division quelconque ; $\Gamma_{i,1}$ est alors indépendant du choix de cette surface (Si $\Gamma_1 = 0$ on retombe sur la définition précédente).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.N. ISRAELACHVILI
Contemp. Phys. 15, 159 - 177 (1974)
- 2 - E.M. LIFSHITZ.
Sov. Phys. J E T P 2, 73 - 83 (1956)
- 3 - I.E. DZYALOSHINSKII, E.M. LIFSHITZ, L.P. PITAEVSKII
Sov. Phys. Uspekhi 4, 153 - 176 (1961)
- 4 - I.E. DZYALOSHINSKII, E.M. LIFSHITZ, L.P. PITAEVSKII
Sov. Phys. J E T P, 10, 161 - 170 (1960)
- 5 - D.V. DERYAGIN, I.I. ABRIKOSSOVA, E.M. LIFSHITZ
Quat. Rev. 10, 295 - 329 (1956)
- 6 - W. BLACK, J.G.V. de JONGH, J. TH. OVERBEEK, M.J. SPARNAAY
Trans. Faraday Soc. 56, 1597 - 1608 (1960)
- 7 - G.C.J. ROUWELER, J. TH. OVERBEEK
Trans. Faraday Soc. 67, 2117 - 2121 (1971)
- 8 - D. TABOR, R.H.S. WINTERTON. Proc. Roy. Soc.
Proc. Roy. Soc. A 312, 435 - 450 (1969)
- 9 - J.N. ISRAELACHVILI, D. TABOR
Proc. Roy. Soc. A 331, 19 - 38 (1972)
- 10 - D. LANGBEIN
J. Phys. Chem. Solids 32, 1657 - 1667 (1971)
- 11 - D. LANGBEIN
J. Adhesion 6, 1 - 13 (1974)
- 12 - E.S. SABISKY, C.H. ANDERSON
Phys. Rev. A 7, 790 - 806 (1973)
- 13 - T.D. BLAKE
J.C.S. Faraday Trans I, 2, 192 - 208 (1975)
- 14 - P. RICHMOND, B.W. NINHAM
J. Colloid. Interface Sci. 45, 69 - 80 (1973)
- 15 - R. SHUTTLEWORTH
Proc. Phys. Soc. A 63, 444 - 457 (1950)
- 16 - E.P. EER NISSE
Appel. Phys. Letters 18, 581 - 583 (1971)
- 17 - J. FRIEDEL
Ann. Phys. 1, 257 - 307 (1976)
- 18 - M.A. VAN HOVE
Surface Sci. 81, 1 - 7 (1979)
- 19 - T.R. BECK
J. Phys. Chem. 73, 466 - 468 (1969)
- 20 - K.F. LIN, T.R. BECK
J. Electrochem. Soc. 123, 1145 - 1151 (1976)
- 21 - D.H. BANGHAM, F.A.P. MAGGS
Conference on the ultra-fine structure of Coals and cokes, 118 (1943)
(Londres : Bristish Coal Utilization Research Association Commitee)
- 22 - J.G. DASH, J. SUZANNE, H. SHECHTER, R.E. PEIERLS
Surface Sci, 60, 411 - 424 (1976)

- 23 - D.J.C. YATES
Proc. Phys. Soc. B 65, 80 - 81 (1952)
- 24 - D.J.C. YATES
Proc. Roy. Soc. A 224, 526 - 544 (1954)
- 25 - D.H. BANGHAM, N. FAKHOURY, A.F. MOHAMED
Proc. Roy. Soc. A 147, 152 - 175 (1934)
- 26 - P.J. SEREDA, R.F. FELDMAN
in the Solid Gas Interface vol.2 (E.A. Flood, ed.) Dekker, N.Y. 1967, p. 729 - 764
- 27 - D.J.C. YATES,
Advances in Catalysis vol.9 (D.D. Eley, ed). Academic Press. N.Y. 1956 p. 481
- 28 - N.E.W. HARTLEY
J. Vacuum Sci. Techn. 12, 485 - 489 (1975)
- 29 - G.G. STONEY
Proc. Roy. Soc. A 82, 172 - 175 (1909)
- 30 - J.D. WILCOCK, D.S. CAMPBELL
Thime Solid Films 3, 3 - 12 (1969)
- 31 - R.A. FREDLEIN, A. DAMJANOVIC, J.O'M BOCKRIS
Surface Sci. 25, 261 - 264 (1971)
- 32 - R.A. FREDLEIN, J.O'M BOCKRIS
Surface Sci 46, 641 - 652 (1974)
- 33 - F.W.C. BOSWELL
Proc. Phys. Soc. A 64, 465 - 476 (1951)
- 34 - T. DE PLANTA, R.GHEZ, F. PIUZ
Helv. Phys. Acta 37, 74 - 76 (1964)
- 35 - H.J. WASSERMAN, J.S VERMAAK
Surface Sci. 22, 164 - 172 (1970)
- 36 - C.W. MAYS, J.S. VERMAAK, D. KUHLMANN - WILSDORF
Surface Sci. 12, 134 - 140 (1968)
- 37 - J.S. VERMAAK, D. KUHLMANN - WILSDORF
J. Phys. Chem. 72, 4150 - 4154 (1968)
- 38 - J.S. VERMAAK, D. KUHLMANN - WILSDORF
The structure and chemistry of solid surfaces ed; G.A. SOMORJAI (Wiley N.Y
1969 75 - 1 à 75 - 14
- 39 - H.J. WASSERMAN, J.S. VERMAAK
Surface Sci. 32, 168 - 174 (1972)
- 40 - M.M.P JANSSEN F.M.R
J. Appl. Phys. 41, 384 - 402 (1970)
- 41 - P.R. COUCHMAN, W.A. JESSER, D. KUHLMANN-WILSDORF, JP HIRTH
Surface Sci. 33, 429 - 436 (1972)
- 42 - J.S. VERMAAK, C.W. MAYS, D. KUHLMANN - WILSDORF
Surface Sci. 12, 128 - 133 (1968)
- 43 - J.C. ERIKSSON
Surface Sci. 14, 221 - 246 (1969)
- 44 - P.R. COUCHMAN, D.H. EVERETT, W.A. JESSER
J. Colloid interface Sci. 52, 410 - 411 (1975)

DYNAMIQUE DES COUCHES MONOMOLECULAIRES INSOLUBLES.

Lisbeth TER-MINASSIAN-SARAGA

Physico-Chimie des Surfaces et des Membranes, C.N.R.S.,
UER Biomédicale, 45 rue des Saints-Pères, 75270 Paris cedex 06.

Le thème de mon exposé a été traité dans les publications (1) et (2) citées dans la liste des références.

Les propriétés dynamiques des couches monomoléculaires ou monocouches, soit solubles, soit insolubles, peuvent être étudiées de nombreuses manières (3-15). Les méthodes sont basées sur la compression ou l'expansion de la surface couverte par la monocouche effectuée de façon continue (4,8) ou périodique (3,5-7,9-15).

Lorsque ces déformations de la couche sont effectuées dans le plan de la surface, on constate l'apparition simultanée d'une part, d'ondes de surface longitudinales et d'autre part de mouvements à l'intérieur du support fluide. En principe, une monocouche insoluble homogène devrait avoir un comportement élastique. Cependant, dans le cas de certaines monocouches insolubles (15) ou solubles (3) on a noté un comportement viscoélastique. Dans le premier cas, le comportement a été imputé à la nature hétérogène de la monocouche comportant des domaines ou agrégats moléculaires dont les molécules s'échangeraient avec des vitesses limitées.

Dans notre cas, nous étudions la propagation ou l'étalement d'une légère perturbation de la pression superficielle du film, perturbation obtenue en comprimant la monocouche insoluble (8,11) d'une façon continue dans une cuve de Langmuir peu profonde. Ainsi, la pression superficielle augmente en fonction du temps en chaque point de la monocouche et varie avec la position du point. Cette situation est différente de l'étalement d'une monocouche à partir d'un cristal (16,17).

Dans la référence (1), ces couches étudiées sont constituées par la dipalmitoyl-lécithine (DPL). Cette couche se comporte comme une couche parfaitement élastique dans les conditions de nos expériences.

Dans la référence (2), sont traitées les couches viscoélastiques formées d'une protéine extraite de la myéline, l'apoprotéine A du protéolipide de Folch-Lees, soit pure, soit mélangée à un phospholipide naturel, le phosphatidylinositolmonophosphate de sodium PI ou L.

Le mode de propagation de la perturbation de pression de la monocouche n'est pas identique en tout point pour les deux types de monocouches : élastique ou viscoélastique.

Pour les deux couches en cours de compression, le déplacement de leurs molécules crée une distribution des vitesses moléculaires qui est couplée avec le mouvement dissipatif (visqueux) du support liquide sous-jacent. Dans le cas des couches viscoélastiques, seulement, une dissipation supplémentaire d'énergie a lieu dans le plan de la monocouche. Pour notre couche viscoélastique, un modèle de Maxwell avec une seule constante de relaxation rend compte des résultats d'une manière semi-quantitative. Enfin, pour les deux couches, élastique ou viscoélastique, nous avons élaboré un formalisme qui rend compte de la propagation d'un signal mécanique de compression dans un "canal" large, à deux dimensions, lorsque le signal (ou la perturbation) est localisé à une extrémité du "canal". Notre "canal" est analogue à un tube sonore et notre perturbation, une onde longitudinale de compression, est analogue à un son à deux dimensions. Notre méthode expérimentale, décrite en (1) et (2), permet de détecter l'effet du signal à diverses distances à son point d'origine*. On trouve alors que la vitesse des molécules dans la couche en cours de compression décroît lorsqu'on s'éloigne de la source de perturbation mécanique.

* Souvent, de telles mesures ne sont pas faites pour les systèmes élastiques ou viscoélastiques à trois dimensions. Dans notre système bidimensionnel l'effet du frottement avec les phases volumiques est très important, alors qu'il peut être négligeable dans le cas des objets macroscopiques. Le cas des fibres ou films minces est intermédiaire entre le cas de notre film et celui d'objets macroscopiques.

Cette décroissance avec la distance est linéaire pour les molécules des couches élastiques et plus rapide pour celles des couches viscoélastiques. Mais pour les deux types de couches un formalisme de type "diffusion" ou propagation de la chaleur est applicable à la propagation des vitesses moléculaires, ces vitesses remplaçant la concentration ou la température respectivement. Nous déduisons aussi une constante de diffusion des vitesses, D_u qui est le paramètre principal pour la propagation de l'onde longitudinale. Pour les couches élastiques

$$D_u = \frac{E_0 h}{\mu^4} \quad \{1\}$$

où E , h , μ sont le module élastique de la monocouche, l'épaisseur du liquide support et la viscosité de celui-ci. Le paramètre D_u qui détermine la propagation de l'onde de compression dépend à la fois de la propriété du film E et des propriétés du liquide support h et μ .

Dans le cas des monocouches viscoélastiques en cours de compression, la propagation des vitesses moléculaires u suit une loi plus complexe régie par un paramètre β tel que :

$$\beta^2 = \frac{1}{D_u \theta} = \frac{4\mu}{E\theta h} \quad \{2\}$$

où D_u est le même que pour le cas {1} et θ est la constante de relaxation de la pression de la monocouche viscoélastique. Par conséquent, le paramètre β caractéristique des monocouches viscoélastiques dépend simultanément du module élastique E_0 et de la constante de relaxation de la monocouche et des paramètres μ et h du support liquide (géométrie et viscosité).

Notre système A + PI (protéine + phospholipide) est intéressant du point de vue biologique.

Les membranes biologiques sont constituées de phospholipides et de protéines. Ce sont des systèmes viscoélastiques à deux dimensions comme les monocouches. L'état des membranes biologiques

est dynamique tant du point de vue de leur composition chimique que mécanique. Nous avons trouvé que les mélanges A + PI étaient élastiques ou viscoélastiques lorsque respectivement ils contenaient un excès de PI ou de A. Par conséquent notre modèle permettrait d'établir les raisons d'une évolution du comportement mécanique des membranes biologiques dépendant de l'évolution de leur composition chimique.

De plus, notre système : support liquide + monocouche mixte de protéine et phospholipide est un modèle de film aqueux liquide lubrifiant, comportant une telle monocouche, comme par exemple dans le cas des films lubrifiants de larmes recouvrant l'œil ou de liquide alvéolaire tapissant les alvéoles du poumon.

REFERENCES

- (1) D.S. DIMITROV, I. PANAIOTOV, P. RICHMOND, L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Colloid Interface Sci.*, 65, 483, 1978.
- (2) I. PANAIOTOV, D.S. DIMITROV, L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Colloid Interface Sci.*, 72, 49, 1979.
- (3) J. LUCASSEN, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2221, 2230, 1968.
- (4) F. VAN VOORST VADER, Th. ERKENS, M. VAN DEN TEMPEL, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1170, 1964.
- (5) R.S. HANSEN, J.A. MANN, *J. Appl. Phys.*, 35, 152, 1964.
- (6) D. TIESSEN, A. SCHELUDKO, *Kolloid-Z*, 218, 139, 1967.
- (7) D. PLATIKANOV, I. PANAIOTOV, *Ann. Univ. Sofia, Fac. Chim.*, 59, 219, 1964/1965.
- (8) I. PANAIOTOV, Thèse, Université de Sofia (Bulgarie), Sofia, 1973.
- (9) J. LUCASSEN, M. VAN DEN TEMPEL, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1283, 1972.
- (10) J. LUCASSEN, G.T. BARNES, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 68, 2129, 1972.
- (11) I. PANAIOTOV, I.B. IVANOV, *Ann. Univ. Sofia, Fac. Chim.*, 62, 121, 1967/1968.
- (12) J. LUCASSEN, R. HANSEN, *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 319, 1967.
- (13) R.E. ZELAZO, J.R. MELCHER, *Phys. Fluids*, 17, 61, 1974.

- (14) I. PANAIOTOV, M. IVANOVA, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chim., 66, 1971/1972.
- (15) F.A. VEER, M. VAN DEN TEMPEL, J. Colloid Interface Sci., 42, 418, 1973.
- (16) J. AHMAD, R.S. HANSEN, J. Colloid Interface Sci., 38, 601, 1972.
- (17) P. JOOS, J. PINTENS, J. Colloid Interface Sci., 60, 507, 1977.

RHEOLOGIE D'UN SYSTEME LAMELLAIRE EN COUCHES MINCES^(x)

par D. BOURGOIN, chercheur au C.N.R.S.^(xx)

RESUME

A température ordinaire, le système eau-lécithine naturelle, contenant entre 5 et 45% d'eau a une structure lamellaire, perturbée çà et là par des défauts. La plupart des molécules de ce système sont à l'état liquide, mais les mélanges ont la consistance d'une pâte. Leurs propriétés rhéologiques sont estimées à l'aide d'un rhéogoniomètre de Weissenberg. Elles dépendent de l'histoire des échantillons ; on définit un traitement mécanique les amenant à être stationnaires. Malgré cela elles apparaissent comme complexes car des phénomènes secondaires se manifestent si le cisaillement ou sa vitesse dépasse certaines valeurs. En fonction de la teneur en eau des échantillons ces propriétés rhéologiques, en corrélation étroite avec la densité des défauts de structure, présentent des discontinuités.

ABSTRACT

At room temperature, the system, water-natural lecithin, with a water content between 5 and 45% has a lamellar structure disturbed here and there by defects. Most molecules of this system are in a liquid state, but the mixtures have the consistency of a paste. Their rheological properties have been determined with a Weissenberg rheogoniometer. They depend on the sample history ; a mechanical treatment has been defined which brings them into a steady state. Nevertheless they are complex because secondary phenomena appear when the shear or its rate oversteps defined limits. As a function of water content these rheological properties, in tight correlation with density of structure defects show discontinuities.

(x) Communication au Groupe Français de Rhéologie le jeudi 6 décembre 1979.

(xx) Laboratoire de Biophysique, CHU Pitié-Salpêtrière, 91 bd de l'Hôpital, 75634 Paris Cedex 13.

1. INTRODUCTION

Entre les corps solides composés de substances amorphes ou cristallisées et les liquides ordinaires, il existe des corps intermédiaires, composés de substances organisées possédant à la fois des caractères de solides et de liquides. C'est le cas des mélanges du système eau-lécithine de jaune d'oeuf dont la teneur en eau est comprise entre 5 et 45% à la température ordinaire. En effet, dans ces mélanges, les molécules de lécithine sont disposées pour la plupart en bicouches régulièrement séparées par des feuillets contenant l'eau (Fig. 1).

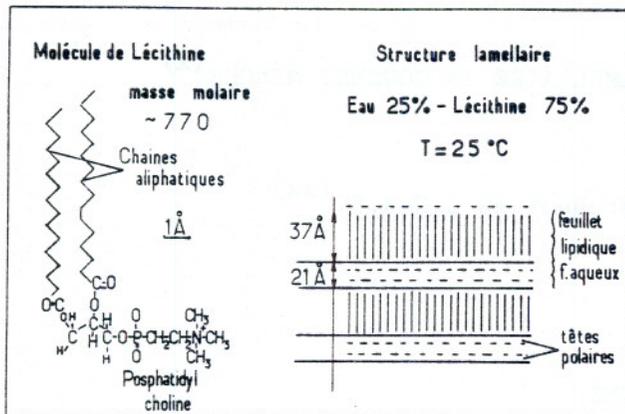


Fig. 1 - à gauche : molécule de lécithine de jaune d'oeuf de poule ; en fait le groupement phosphatidylcholine est dans une position perpendiculaire à celle des chaînes aliphatiques
- à droite : exemple de structure lamellaire pour un mélange contenant 75% de lécithine et 25% d'eau à 25°C.

langes d'un tel système telles qu'elles apparaissent si l'on soumet ceux-ci à des vitesses de cisaillement simple constantes ou sinusoidales.

2. TECHNIQUE D'ETUDE

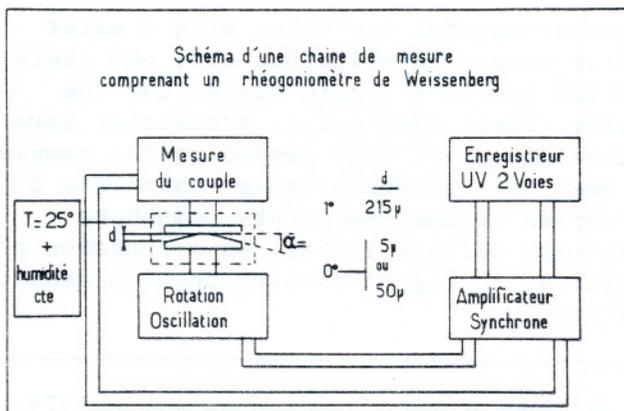


Fig. 2 - Schéma de la chaîne de mesure d'un rhéogoniomètre de Weissenberg. Un amplificateur synchrone est inséré entre la sortie du rhéogoniomètre et l'enregistreur U.V.

Les techniques spectroscopiques montrent que les molécules d'eau sont dans leur ensemble d'autant plus mobiles que la teneur en eau de ces mélanges est plus grande et qu'il en est de même des segments aliphatiques des molécules de lécithine. Seules les têtes polaires de ces molécules et les molécules d'eau qui leur sont le plus attachées sont arrangées avec une certaine régularité dans ces feuillets (1).

L'épaisseur des bicouches de lécithine diminue légèrement à mesure que la teneur en eau s'accroît, tandis qu'au contraire l'épaisseur des feuillets d'eau lui est directement proportionnelle (2).

D'un point de vue mécanique ces mélanges apparaissent comme ayant la consistance d'une pâte.

Notre propos au cours de cet exposé est de s'intéresser aux propriétés rhéologiques des mé-

Les échantillons, préalablement homogénéisés, sont déposés sous la forme d'une petite pastille entre les plateaux d'un rhéogoniomètre de Weissenberg. Généralement l'un des plateaux est plan, l'autre conique, mais quelques expériences ont été effectuées en utilisant deux plateaux plans (Fig. 2).

Dans le premier cas, si la déformation est homogène dans l'entrefer, il en est de même de la vitesse de cisaillement ; dans le second cas, la vitesse de cisaillement varie de zéro au centre jusqu'à une valeur maximale sur le

pourtour des plateaux. L'avantage de la configuration plane est de pouvoir faire varier à volonté l'épaisseur de l'échantillon dans le sens d'un amincissement.

3. RESULTATS

Les propriétés rhéologiques d'un tel système ne sont pas simples en ce sens qu'elles dépendent de l'histoire de l'échantillon. Mais on montre qu'il est possible de définir un traitement qui, moyennant certaines précautions, permet d'amener l'échantillon dans un état tel que ses propriétés rhéologiques, sous vitesses de cisaillement constantes, deviennent indépendantes du temps (3).

En effet, si l'on soumet pour la première fois un échantillon d'un mélange de ce système à une vitesse de cisaillement constante mais inférieure à $0,5 \text{ s}^{-1}$, l'effort qui se développe au sein de l'échantillon passe par une valeur maximale avant de décroître lentement jusqu'à une valeur constante (Fig. 3).

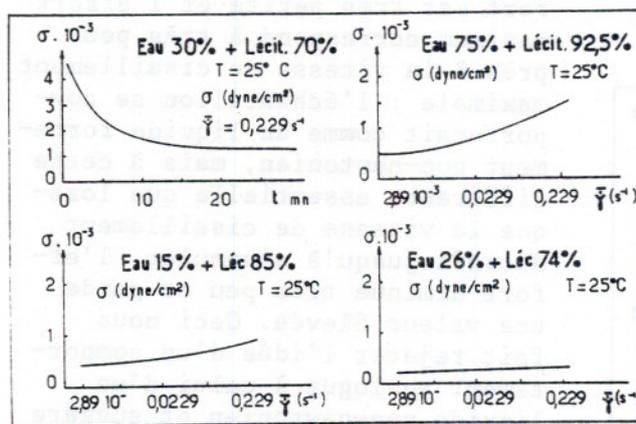


Fig. 3 - En haut et à gauche : variation de l'effort en fonction du temps sous vitesse de cisaillement constante.

Les autres graphiques représentent les variations de l'effort "constant" en fonction de la vitesse de cisaillement pour divers mélanges.

tillon, ils ont pour résultat d'éjecter une partie de celui-ci hors de l'entrefer des plateaux.

Ceci étant pris en considération, on n'utilise que des vitesses de cisaillement inférieures à $0,5 \text{ s}^{-1}$ et l'on établit des diagrammes "effort-vitesse de cisaillement". La forme de ceux-ci conduit à penser qu'il existe un seuil de plasticité pour tous les mélanges du système, seuil dont la valeur dépend de la teneur en eau de ceux-ci (Fig. 3 et 4).

Ce seuil de plasticité est l'indice que ces échantillons doivent se comporter comme des solides vis à vis de déformations suffisamment petites. La vérification de ce point a été faite en utilisant une méthode d'oscillation.

L'échantillon étant amené comme précédemment à un état stationnaire vis à vis d'une vitesse de cisaillement continue inférieure à $0,5 \text{ s}^{-1}$, on le soumet à une série de déformations sinusoïdales dont les amplitudes sont de plus en plus petites. Les diagrammes effort-déformation ont généralement l'allure représentée sur la figure 5. On voit immédiatement que la relation entre ces deux grandeurs n'est pas linéaire. Une analyse plus fine permet de distinguer trois intervalles de variation à savoir :

Arrivé à ce point, on interrompt le cisaillement pendant quelques instants. Lorsque l'on soumet à nouveau l'échantillon à un cisaillement à vitesse constante l'on doit considérer deux cas :

a) la vitesse de cisaillement est inférieure à $0,5 \text{ s}^{-1}$, on obtient immédiatement un effort constant en fonction de cette vitesse de cisaillement.

b) la vitesse de cisaillement est supérieure à $0,5 \text{ s}^{-1}$: l'effort qui se développe dans l'échantillon croît au cours du temps et cette croissance est d'autant plus importante que la vitesse de cisaillement est plus grande. Mais, de plus, des phénomènes complexes prennent naissance au sein de l'échan-

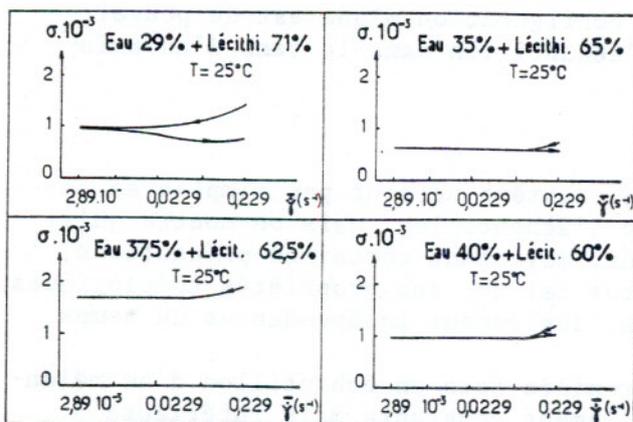


Fig. 4 - Variation de l'effort "constant" en fonction de la vitesse de cisaillement pour divers mélanges (suite de la figure 3).

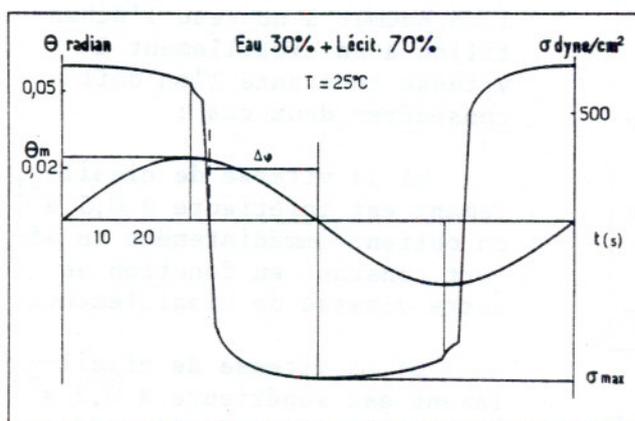


Fig. 5 - Variations de la déformation (courbe 1) et de l'effort (courbe 2) en fonction du temps. La petite portion de la courbe des efforts venant juste après le passage par la déformation maximale correspond à une relaxation des efforts ; la portion suivante presque rectiligne et fortement inclinée représente le comportement de solide du mélange, tandis que la dernière portion à variation lente représente l'écoulement du mélange.

des diagrammes effort-déformation en adoptant comme vitesse de déformation la valeur moyenne de celle-ci dans l'intervalle de temps correspondant.

Nous avons exposé ci-dessus les raisons qui nous amènent à penser que les grandes déformations induisent des glissements entre surfaces solides. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons établi les diagrammes "effort-déformation" sous l'effet de divers degrés de polissage des plateaux et de l'épaisseur de l'échantillon.

a) lorsque la déformation est maximum, la vitesse de déformation est nulle et les efforts se relaxent.

b) dès que la vitesse de cisaillement atteint un ordre de grandeur non négligeable, l'effort varie très rapidement et change de signe ; on suppose que cela tient au caractère solide de l'échantillon dans ces conditions.

c) de part et d'autre de la vitesse de cisaillement apparente maximale, la variation de l'effort est très petite et l'effort maximum correspond à très peu près à la vitesse de cisaillement maximale : l'échantillon se comporterait comme un liquide fortement non-newtonien, mais à cette différence essentielle que lorsque la vitesse de cisaillement décroît jusqu'à s'annuler, l'effort diminue très peu et garde une valeur élevée. Ceci nous fait rejeter l'idée d'un comportement analogue à celui d'un liquide non-newtonien et suggère plutôt un glissement entre surfaces solides.

Ce caractère non linéaire entre l'effort et la déformation s'estompe pour pratiquement disparaître lorsque les déformations sont inférieures à 1%. Les échantillons ont alors un comportement très proche de celui d'un solide de Hooke. Nous avons représenté sur la figure 6 les variations du coefficient d'élasticité et du déphasage en fonction de l'amplitude des déformations. Le coefficient d'élasticité de cisaillement est calculé à partir de la portion rectiligne

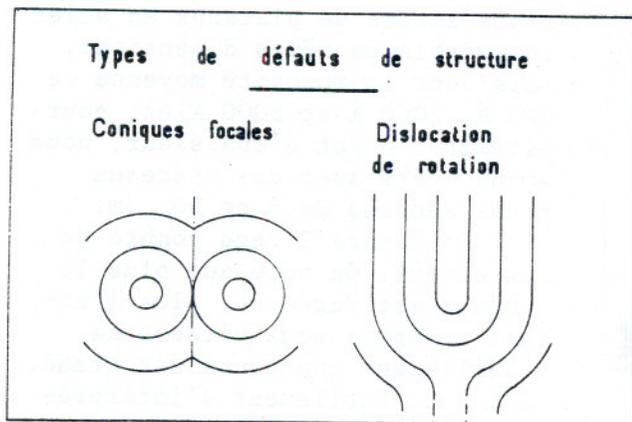


Fig. 8 - Divers types de défauts de structure rencontrés dans les systèmes lamellaires. Un feuillet lipidique et un feuillet aqueux remplissent l'espace entre deux surfaces parallèles.

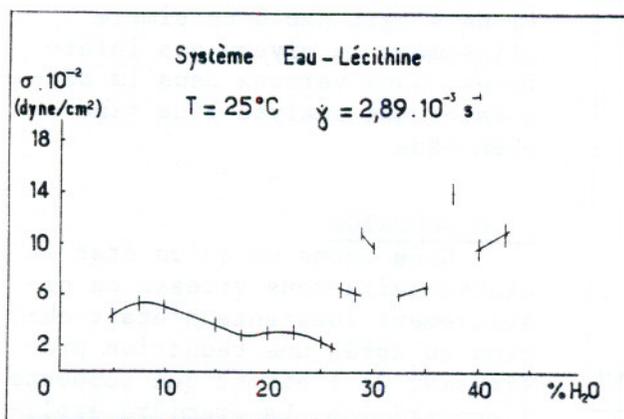


Fig. 9 - Variation de l'effort en fonction de la teneur en eau pour une vitesse de cisaillement de $2,89 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On note plusieurs discontinuités notamment vers 26-27%, 30%, 37%.

se principalement constituée de défauts. La figure 10 donne la différence d'aspect entre des échantillons dont la teneur en eau les situe de part et d'autre de 26-27% d'eau.

D'ailleurs des propriétés autres que rhéologiques présentent aussi des anomalies dans cette zone de teneur en eau comme par exemple la permittivité en hyperfréquence (Fig. 11).

Revenons maintenant au phénomène de glissement lui-même. Il nous a été possible d'observer sous microscope polarisant comment se modifient les défauts de structure durant le cisaillement. La plupart d'entre eux ne sont pas déformés de façon perceptible et se déplacent beaucoup moins que la lamelle couvre-objet que l'on fait glisser, mais quelques uns sont fixés sur celle-ci et sont à l'origine de la création chacun d'une ligne de défauts qui s'allonge à mesure que l'on déplace la lamelle couvre-objet, mais qui régresse si l'on

entre lame et lamelle. On observe effectivement non seulement des plages noires, ce qui indique un arrangement des plans lipidiques parallèlement aux plans des lames de verre, mais aussi de nombreux filaments brillants. Ceux-ci s'interprètent, dans le cas de systèmes lamellaires, comme des lignes de désordre et tiennent au fait que les feuilletts constitutifs de la structure lamellaire ne s'étendent pas dans l'espace sous forme de plans parfaits mais subissent par endroit des repliements ou des embranchements (Fig. 8). Il en résulte un système de liaisons tridimensionnelles, si bien que la déformation de l'échantillon entraîne la mise sous tension de ce système de liaisons et c'est lui qui confère à l'échantillon ses propriétés de solide.

De plus nous avons un autre argument en faveur du rôle joué par ces défauts de structure. En effet, en faisant varier la teneur en eau des mélanges (Fig. 9), on note que le seuil de plasticité s'élève fortement entre 26 et 27% d'eau alors que toutes les autres propriétés moléculaires dans cette région varient de façon continue. Or ce qui est remarquable entre les échantillons à 26 et à 27% d'eau c'est leur différence de turbidité : les premiers sont presque transparents tandis que les seconds sont troubles tellement la densité des défauts est grande. Les mélanges dont la teneur en eau est supérieure à 27% apparaissent donc comme étant le résultat d'une démixion entre une phase dont la structure est régulière et une pha-

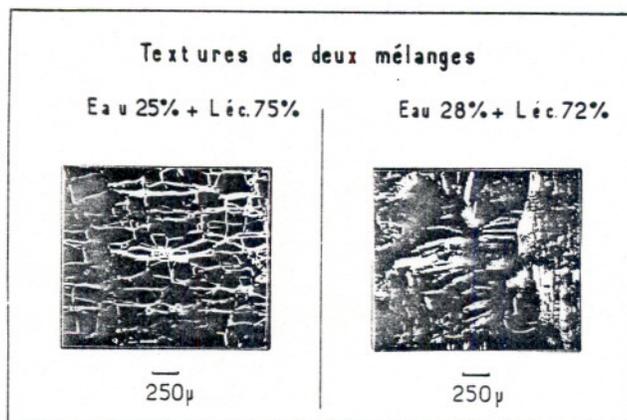


Fig. 10 - Différences de textures entre deux mélanges dont les teneurs en eau 25 et 28% les situent de part et d'autre de la discontinuité dans les propriétés rhéologiques située entre 26 et 27% d'eau.

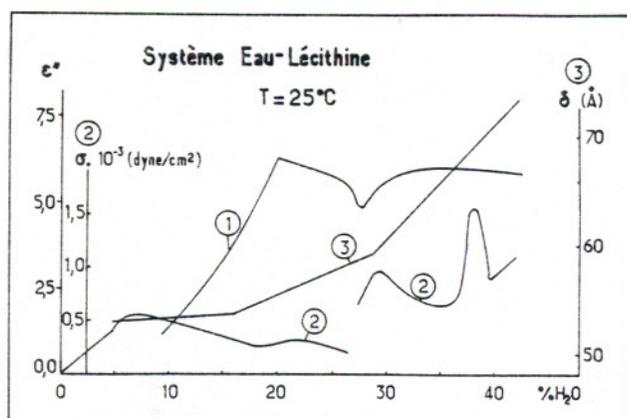


Fig. 11 - Rapprochement des variations de l'absorption diélectrique mesurée à 5 GHz, de celles de l'effort et de celles de l'espacement périodique des feuilletés en fonction de la teneur en eau des mélanges. Noter la corrélation entre les propriétés rhéologiques et les propriétés diélectriques.

ramène la lamelle vers sa position initiale. C'est un peu comme si l'on déroulait un fil dont l'une des extrémités serait attachée au réseau des défauts non déformables et l'autre à la lamelle. Ainsi le fait que l'effort transmis par l'échantillon est d'autant plus important que son épaisseur est petite et que par ailleurs cet effort dépend peu de la vitesse de cisaillement pourrait s'expliquer par un accroissement du nombre des défauts de structure adhérant aux surfaces des plateaux.

5. CONCLUSIONS

L'état du système eau-lécithine dont les propriétés à l'échelle moléculaire sont relativement simples (structure lamellaire aux paramètres spatiaux connus avec une bonne précision) nous montre combien il faut être prudent dans l'évaluation des déformations réelles à partir de conditions géométriques bien définies, du fait de la présence possible de phénomènes liés aux interfaces pouvant influencer à la fois la cinématique des déformations, la structure de l'échantillon et dans le cas où celui-ci est hétérogène à l'échelle moléculaire aussi sa composition.

Une caractérisation complète de ces phénomènes demande donc beaucoup de précautions dans l'analyse des mesures qui peuvent être effectuées sur de tels systèmes et celles-ci doivent approcher les phénomènes par des voies différentes si l'on veut avoir une représentation aussi exacte que possible de l'influence de divers paramètres macroscopiques auxquels on soumet ces systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. SEELIG, Deuterium magnetic resonance theory and application to lipid membranes. *Quarterly Rev. Biophys.* 10, 1977, 353-418.
- (2) B. LUNBERG et L. SJOBLOM, An X-ray and vapour pressure study of hydrated egg lecithin. *Acta Academia Aboensis Série B*, 33, 1973, 1-8.
- (3) D. BOURGOIN, Comportement en écoulement simple et en régime oscillant du système eau-lécithine. *Industrie Minérale* 4, 1977, 235-240.

RECHERCHES SUR L'ORIGINE DES PROPRIETES ANTIGRIPPAGES
DES DITHIOPHOSPHATES DE ZINC*

J. BRIANT et M. MAZE**

RESUME

Ce travail a été entrepris dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'action des additifs lubrifiants anti-usure et particulièrement les relations existant entre l'adsorption et leurs caractéristiques "antigrippage".

L'adsorption des additifs sur acier a été réalisée par des tests d'immersion à différentes températures (de 100° à 230°C) avec des mélanges d'huiles contenant des aryl et des alkyl dithiophosphates de zinc (DTP Zn). La machine AMSLER a été utilisée pour les tests de frottement. Les films déposés furent analysés par fluorescence X. Ces études ont montré que l'épaisseur du film (plusieurs centaines de monocouches) augmente avec la température de l'huile et la concentration en DTP Zn. La décomposition thermique du DTP Zn et la température de surface semblent influencer particulièrement les réactions constituant le film de surface. Une bonne corrélation a été trouvée entre les résultats statiques des tests d'immersion et les propriétés "antigrippage".

ABSTRACT

This work was undertaken in an attempt to understand the mode of action of antiwear lubricating oil additives and particularly the relationship between adsorption and antiseizure characteristics.

The adsorption of oil additives on steel has been realized by immersion tests at several temperatures (from 100°C to 230°C) with oil blends containing aryl, or alkyl zinc dithiophosphate (DTP Zn). AMSLER machine test is used for the dynamic friction experiments. Analytical tool for analysing of surface coatings is X-Ray fluorescence. These studies show that the surface film thickness (several hundred monolayers) increase with oil temperature and concentration of DTP Zn in bulk. Both thermal decomposition of DTP Zn and surface temperature appear to influence the reactions responsible of the surface coatings. Surface analysis on specimen obtained from dynamic friction and static immersion tests have been compared and the results show a good correlation between adsorption and antiseizure properties.

* Communication au Groupe Français de Rhéologie, 6 décembre 1979

** Institut Français du Pétrole - Rueil Malmaison

Depuis plusieurs années l'Institut Français du Pétrole s'est intéressé à l'étude du mécanisme d'action des additifs pour lubrifiants. Les travaux qui sont ici exposés entrent dans le cadre de ces études. Ils constituent aussi une partie de la thèse d'Ingénieur Docteur de Michel MAZE préparée dans les laboratoires de l'I.F.P. Ils portent sur les dithiophosphates de zinc très utilisés en lubrification.

Deux types d'études ont été réalisées :

- a - Une étude de "l'adsorption" des dithiophosphates en statique, sur des éprouvettes métalliques immergées dans des solutions d'additifs. Nous décrivons la méthode expérimentale et les résultats obtenus.
- b - Une étude du comportement de ces mêmes produits en frottement sur machine AMSLER. Nous essaierons de faire la conjonction entre ces résultats et les précédents.

Mais auparavant nous allons faire un rappel bibliographique très bref des études essentielles réalisées en ce domaine.

1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les dithiophosphates de zinc ont été étudiés et lancés sur le marché comme additifs lubrifiants juste avant la dernière guerre par la Société Dupont de Nemours (1). Ils confèrent aux huiles auxquelles ils sont ajoutés des propriétés antioxydantes et anticorrosion, antiusure et antigrippage (2).

Les dithiophosphates protègent les surfaces métalliques par les films qu'ils créent à leur surface.

Les auteurs ont tous conclu à l'épaisseur importante du film formé et au fait qu'il y avait réaction chimique entre la surface et les dithiophosphates, ou, plus exactement les produits de décomposition issus des dithiophosphates (3) (4) (5).

L'importance de la stabilité thermique (6) a aussi été discutée, mais avec des conclusions diverses sur le rôle de celle-ci.

Les études des couches formées à la surface des métaux ont été réalisées en utilisant différentes méthodes physiques : fluorescence X, radiotraceurs (7) (8) (9) (10).

Les essais que nous avons réalisés confirment la plupart des résultats obtenus par ces différents auteurs. Ils permettent de voir plus clair sur l'effet de la stabilité thermique des dithiophosphates.

2. ETUDES EN STATIQUE DE L'"ADSORPTION" DES DITHIOPHOSPHATES DE Zn

Les essais ont été réalisés avec des dithiophosphates de Zn préparés à l'Institut Français du Pétrole. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.

Le dithiophosphate étudié était dissous dans du squalane et des éprouvettes métalliques étaient immergées dans ces solutions portées à différentes températures. Les éprouvettes étaient ensuite soumises à une analyse de surface dont nous discuterons les résultats (fig. 1).

2.1 - Conditions expérimentales

Les températures des solutions d'additifs ont varié.

Les expériences "d'adsorption" ont été faites à 100°C, 140°C, 180°C, 220°C.

Le temps d'immersion adopté a été de 4 heures pour les séries d'expériences.

Les concentrations d'additifs ont varié de 0 à la concentration maximale de solubilité.

Les éprouvettes utilisées étaient des disques de 45 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur.

2.2 - Analyse du film

Après traitement thermique les échantillons sont rincés à l'heptane chaud, puis soumis à une analyse de surface.

Différentes techniques ont été essayées dans ce but - en particulier l'E.S.-C.A. et la spectrométrie AUGER. Mais les films obtenus avec les dithiophosphates

étaient tellement épais que la méthode qui s'est révélée la plus efficace fut la fluorescence X.

Cette méthode permet de doser les éléments phosphore, soufre, zinc situés en surface. Elle a été rendue quantitative par étalonnage à l'aide de films déposés par évaporation d'une quantité déterminée de solution en milieu heptane.

2.3 - Résultats des expériences

Le premier résultat des expériences fut de démontrer que le terme "adsorption" est ici impropre. En effet les éléments fixés en surface se trouvent dans des proportions différentes de celles dans la molécule d'origine. On n'a donc pas affaire à une adsorption proprement dite, mais à la fixation d'éléments de molécule qui réagissent chimiquement avec la surface et qui forment un film dont la composition doit être discutée.

Ces réactions sont sensibles aux paramètres habituels : temps, concentration, température, nature du produit.

2.3.1 - Effet du temps d'immersion

Dans des conditions données la quantité des éléments fixés s'accroît avec le temps suivant une courbe à peu près asymptotique. La figure 2 donne les résultats obtenus avec les dithiophosphates de Zn. L'allure des courbes correspond bien à une réaction chimique.

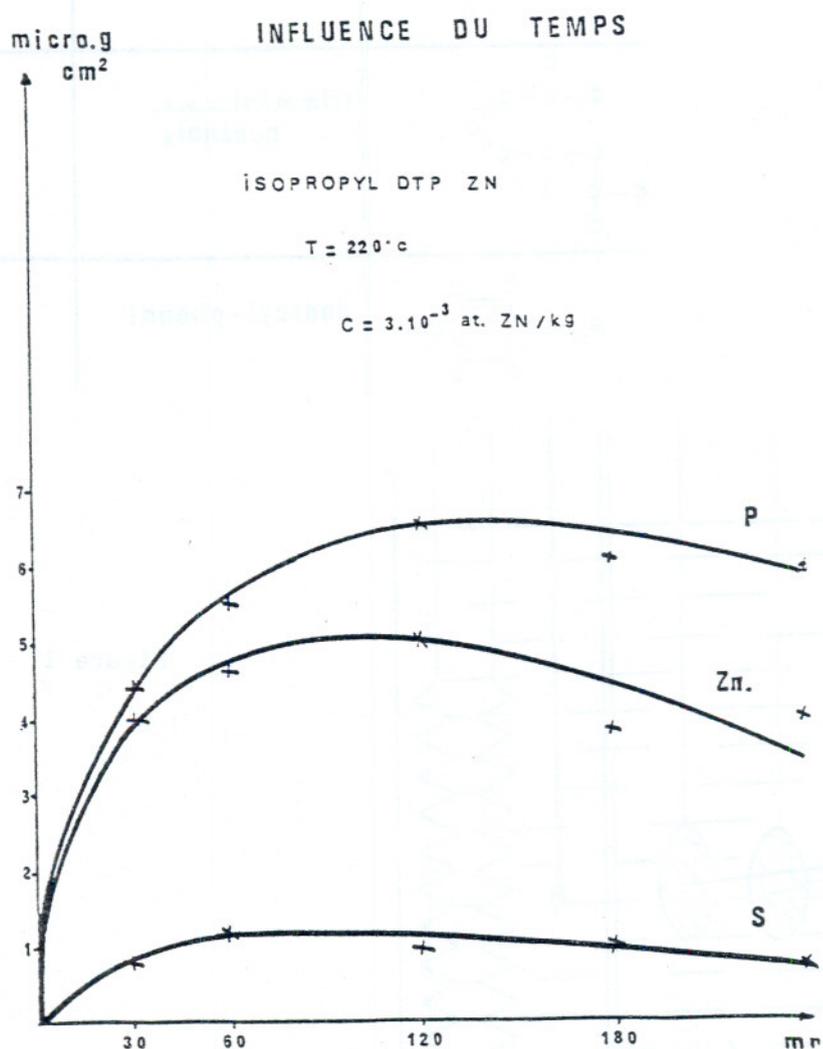


Figure 2

L'effet du temps dépend beaucoup de la température. A 225°C les quantités fixées en début d'expérience s'accroissent quatre fois plus vite qu'à 180°C. A 100°C et 140°C les quantités fixées au bout de 8 h sont très faibles.

On remarque sur ces courbes qu'après un certain temps il existe une tendance à une régression du Zn et du S comme si une partie de la couche superficielle avait tendance à se dissoudre. Ceci a été souvent observé, mais non élucidé.

2.3.2 - Effet de la concentration

Dans les conditions des expériences à des températures égales ou supérieures à 180°C, pour des immersions de 4 h, les quantités de Zn, P et S ne dépendent pas de la concentration si celle-ci dépasse 0,5% en poids. On a déjà atteint l'assymptote en fonction du temps.

La figure 3 montre l'influence de la concentration pour des valeurs inférieures.

On remarquera que ces résultats correspondent bien à des réactions chimiques de vitesses modérées.

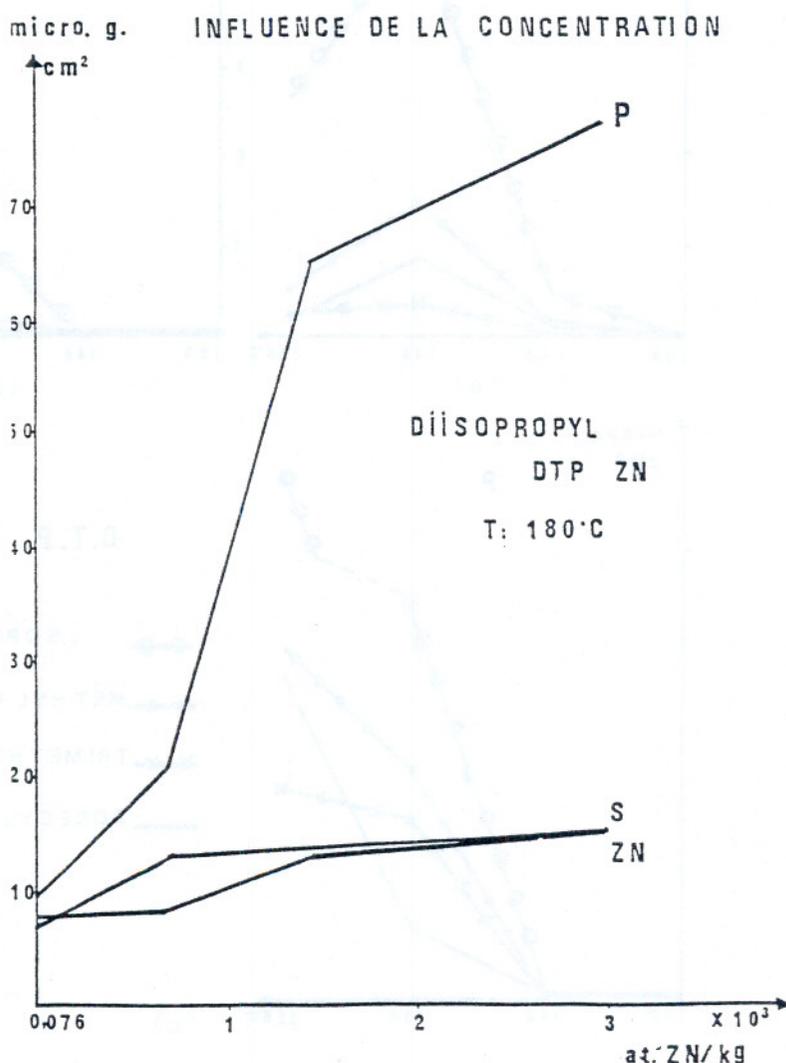


Figure 3

2.3.3 - Effet de la température et de la composition

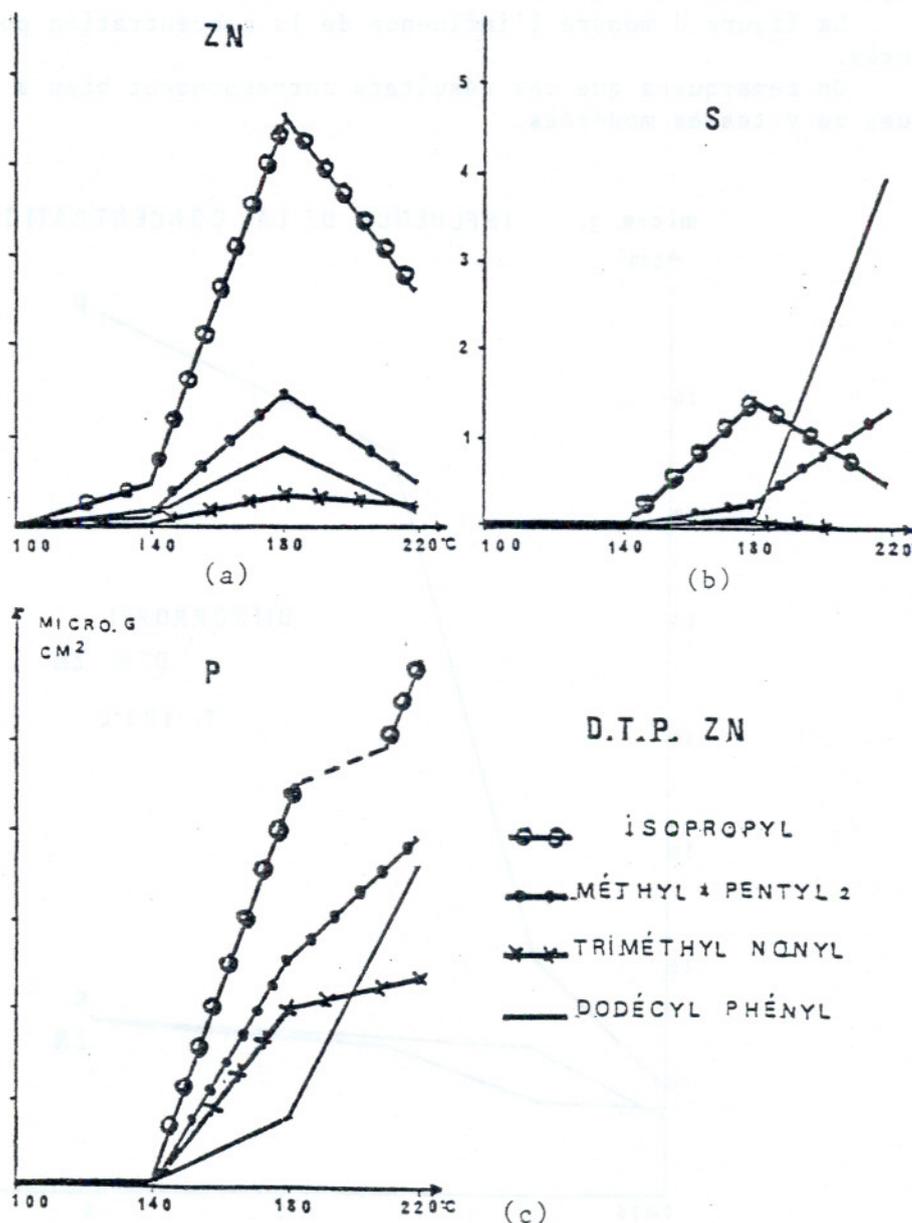
L'effet de la température est primordial, mais il dépend de la nature du produit, car nous l'avons constaté la fixation de produit ne s'opère qu'à une température supérieure à la température de décomposition.

Des essais ont été faits au microcalorimètre différentiel "thermoanalyse" sur la température de décomposition de ces produits, en solution ou au contact de poudre de fer. (En ce cas la décomposition commence environ 10°C plus bas.)

Il a été remarqué que l'adsorption ou plutôt les réactions chimiques avec la surface commencent légèrement au-dessous de la température de décomposition.

Le tableau 1 donne les températures de décomposition des dithiophosphates étudiés.

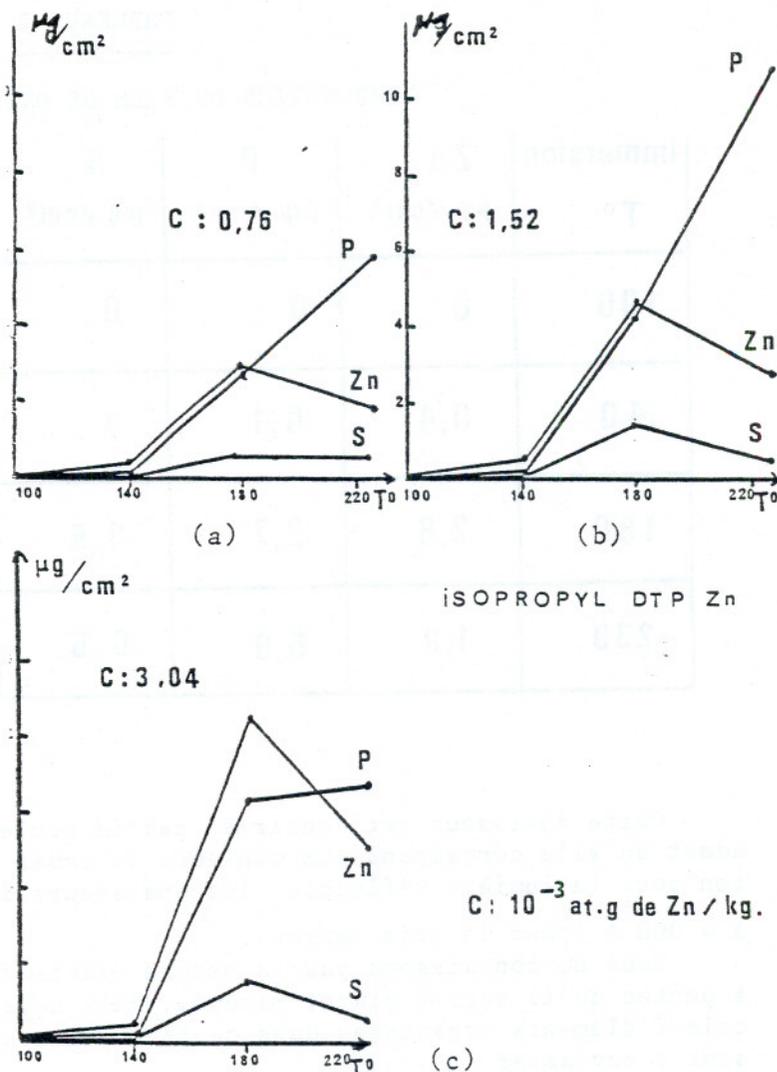
Figure 4



Les figures 4a, 4b, 4c montrent que la réactivité des produits se classe dans le même ordre que les températures de décomposition (on remarque encore une diminution du zinc après une certaine température, et parfois aussi du soufre).

Les figures 5a, 5b, 5c donnent aussi l'influence de la température à différentes concentrations pour l'isopropyl dithiophosphate de Zn. Les résultats varient assez peu avec la concentration dans la gamme étudiée.

Figure 5



Le film formé présente deux caractéristiques importantes : sa composition qui diffère au point de vue proportion de celle du dithiophosphate de départ - son épaisseur qui dépasse certainement plusieurs centaines de \AA .

Le tableau 2 donne les compositions du film obtenu à différentes températures à partir de la solution de diisopropyl DTP Zn à la concentration

$0,76 \cdot 10^{-3}$ at g de Zn par kg.

Les rapports des différents éléments dans le film sont à comparer à ceux du DTP Zn de départ : Zn = 1 ; P = 0,95 ; S = 1,96.

Cette composition du film montre que ce n'est certainement pas le dithiophosphate non décomposé qui s'adsorbe. Les épaisseurs déterminées pour les films, à partir des analyses de surface conduisent aux mêmes conclusions.

Compte tenu de leur densité $1 \mu\text{g}$ de soufre correspond à environ 5 nm (50 \AA) d'épaisseur, $1 \mu\text{g}$ de Phosphore à environ 4,5 nm (45 \AA) $1 \mu\text{g}$ de zinc à environ 1,5 nm (15 \AA), et encore ne tient-on pas compte des atomes avec lesquels ils sont liés.

Dans ces conditions le phosphore fixé à la surface par l'Isopropyl DTP Zn pour l'échantillon traité à 200°C correspond à lui seul à une épaisseur de 350 \AA . Ces résultats du même ordre que ceux trouvés dans la littérature correspondent à une centaine de couches d'atomes.

Sous forme de phosphates l'épaisseur de la couche de produits phosphorés serait encore à multiplier par quatre ou cinq.

TABLEAU 2

COMPOSITION DU FILM DE DIISOPROPYL DTP Zn

immersion T°	Zn µg./cm ²	P µg./cm ²	S µg./cm ²	Rapport			observation
				Zn	P	S	
100	0	0	0				
140	0,4	0,1	0	1	0,2	0	
180	2,8	2,7	0,5	1	1	0,4	de pyrophosphate
230	1,8	5,9	0,5	1	3,3	0,3	"

Cette épaisseur est confirmée par la couleur prise par les plaques. Si on admet qu'elle correspond aux couleurs de lames minces, suivant l'échelle de Newton pour la lumière réfléchie, les épaisseurs seraient de l'ordre de 1 500 (bleu) à 4 000 Å (pour le gris marron).

Nous ne connaissons pas la nature exacte du film formé. Nous avons tendance à penser qu'il serait plutôt minéral, mais nous n'avons pu prouver l'absence totale d'éléments organiques dans ce film. Sur ce point d'autres types d'analyses sont à envisager.

Nous allons maintenant décrire les essais réalisés à la machine Amsler et les confronter aux résultats des analyses.

3 - ESSAIS MECANIQUES SUR DITHIOPHOSPHATES

Des essais mécaniques avaient déjà été réalisés à l'I.F.P. avec ces additifs sur une machine à engrenages FZG et dans ce cas les alkyldithiophosphates s'étaient révélés les plus efficaces [14].

Nous avons fait d'autres tests à l'aide d'une machine Amsler légèrement modifiée.

Dans cette machine les éprouvettes sont des disques de 45 mm de diamètre et de 10 mm de large (fig. 6).

Le disque inférieur est en fonte à chemise de cylindre de moteur et l'autre en acier 100 C6 trempé (dureté HV¹⁰ 750).

Les galets durant l'expérience glissent l'un sur l'autre. Le galet inférieur tourne à 1000 tr/min, le galet supérieur à 900 tr/min. Les déplacements au contact sont en sens inverse et la vitesse de glissement est de 4,50 m/s environ.

Pendant le fonctionnement, l'huile contenant l'additif est injectée constamment sur les galets, à une température de 100°C et à un débit de 50 cc/min.

Les éprouvettes en rotation sont soumises à une charge que l'on accroît progressivement jusqu'à parvenir au grippage. Celui-ci est mis en évidence par un accroissement important du couple de frottement qui est enregistré durant l'expérience et de la température des éprouvettes (fig. 7).

Un pyromètre à infrarouge a été monté sur la machine Amsler pour faire ces mesures. Il convient de noter que la température mesurée est celle du film d'huile et de l'éprouvette au voisinage du contact, mais non exactement la tem-

pérature au point de contact.

Figure 6

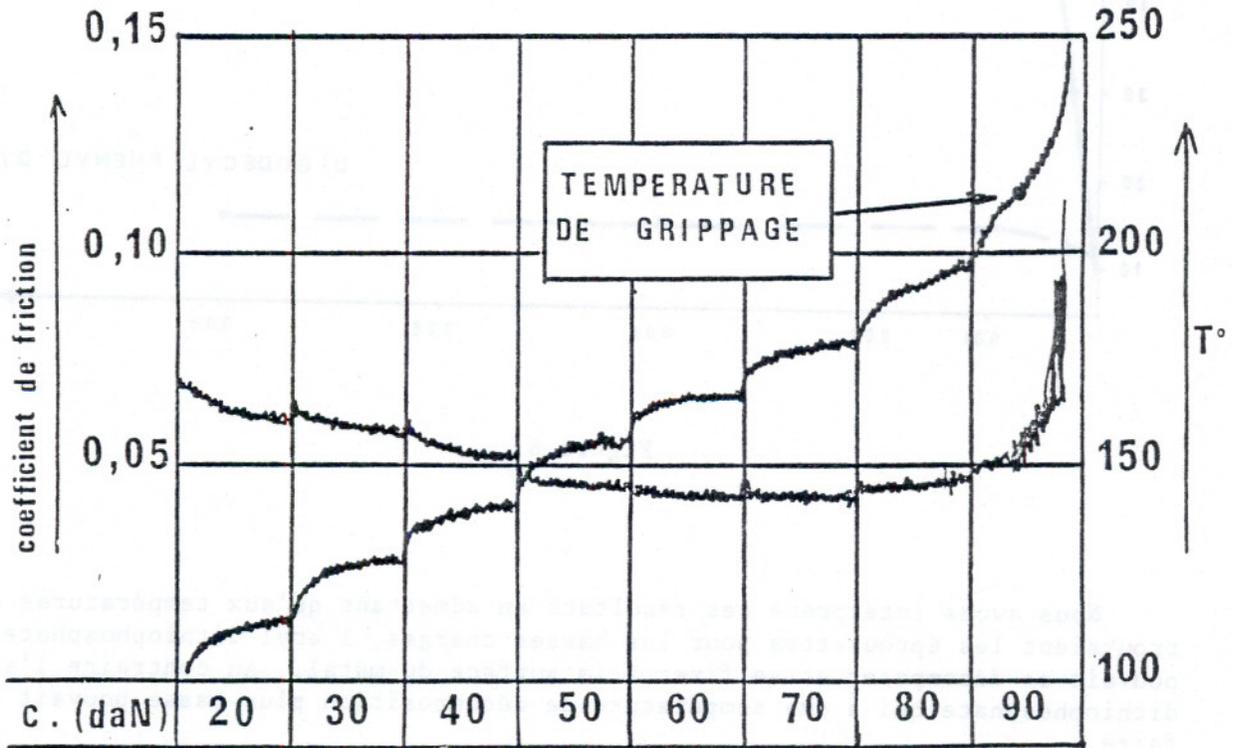
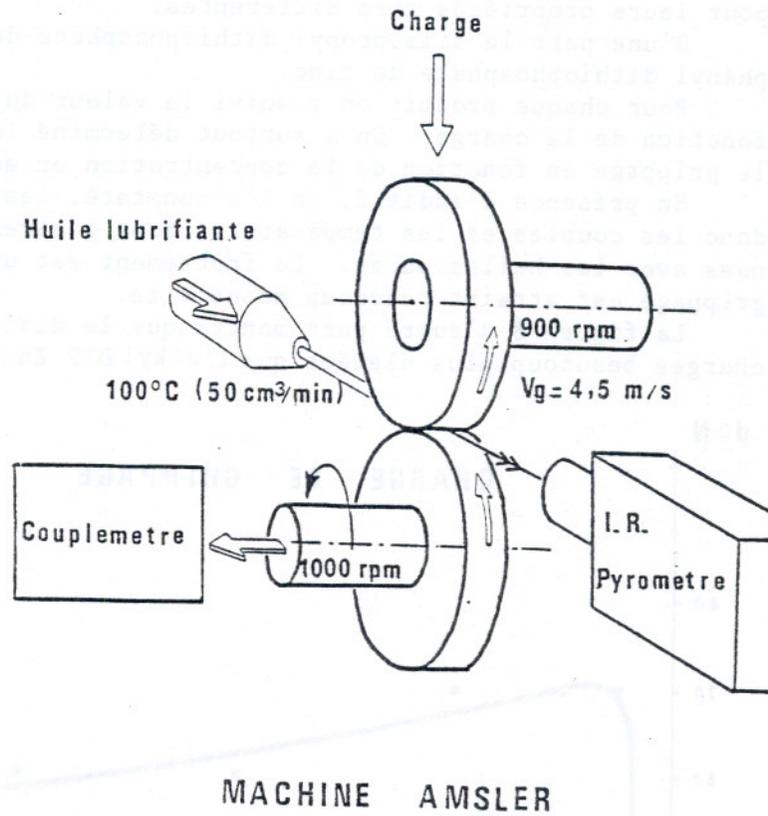


Figure 7

3.1 - Résultats des tests de la machine Amsler

Les produits utilisés pour les essais à la machine Amsler ont été choisis pour leurs propriétés très différentes.

D'une part le diisopropyl dithiophosphate de Zn. D'autre part le dodécyl phényl dithiophosphate de zinc.

Pour chaque produit on a suivi la valeur du couple et des températures en fonction de la charge. On a surtout déterminé la charge à laquelle se produit le grippage en fonction de la concentration en additif.

En présence d'additif, on l'a constaté, les coefficients de frottement, et donc les couples et les températures sont légèrement supérieures à celles obtenues avec les huiles pures. Le frottement est un peu plus élevé. Par contre le grippage est atteint beaucoup moins vite.

La figure 8 d'autre part montre que le dialkyl dithiophosphate permet des charges beaucoup plus élevées que l'alkyl DTP Zn dans nos conditions d'essais

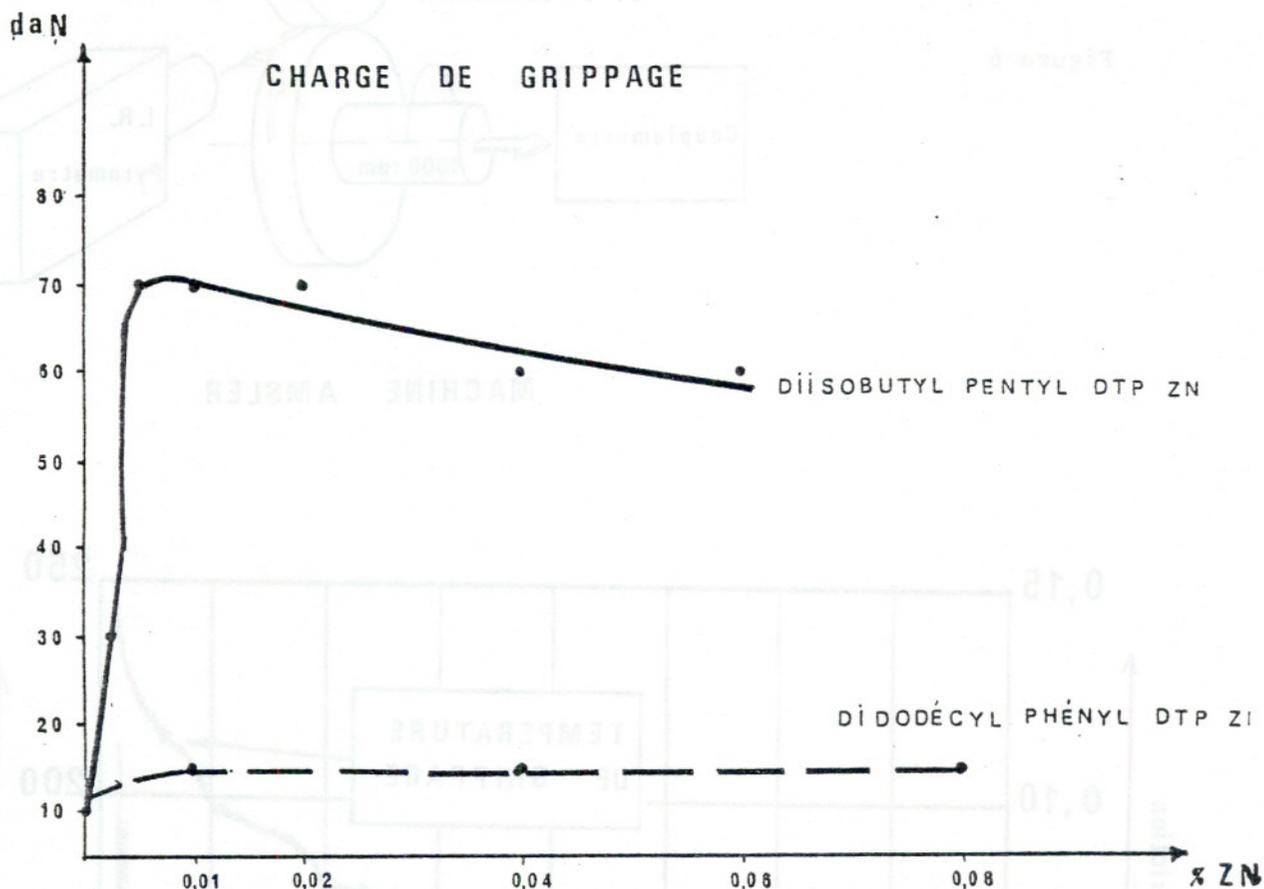


Figure 8

Nous avons interprété ces résultats en admettant qu'aux températures où se trouvaient les éprouvettes pour les basses charges, l'aryl dithiophosphate ne pouvait se décomposer et se fixer à la surface du métal. Au contraire l'alkyl dithiophosphate qui a une température de décomposition plus basse pouvait le faire.

Ceci nous a amené à examiner le comportement de mélanges. La courbe (fig. 9) montre les résultats obtenus avec une huile contenant 1,2% de dodécyl-phényl dithiophosphate de Zn, avec des quantités croissantes d'alkyl dithiophosphate.

On constate qu'au-dessus d'une certaine concentration le mélange devient plus actif.

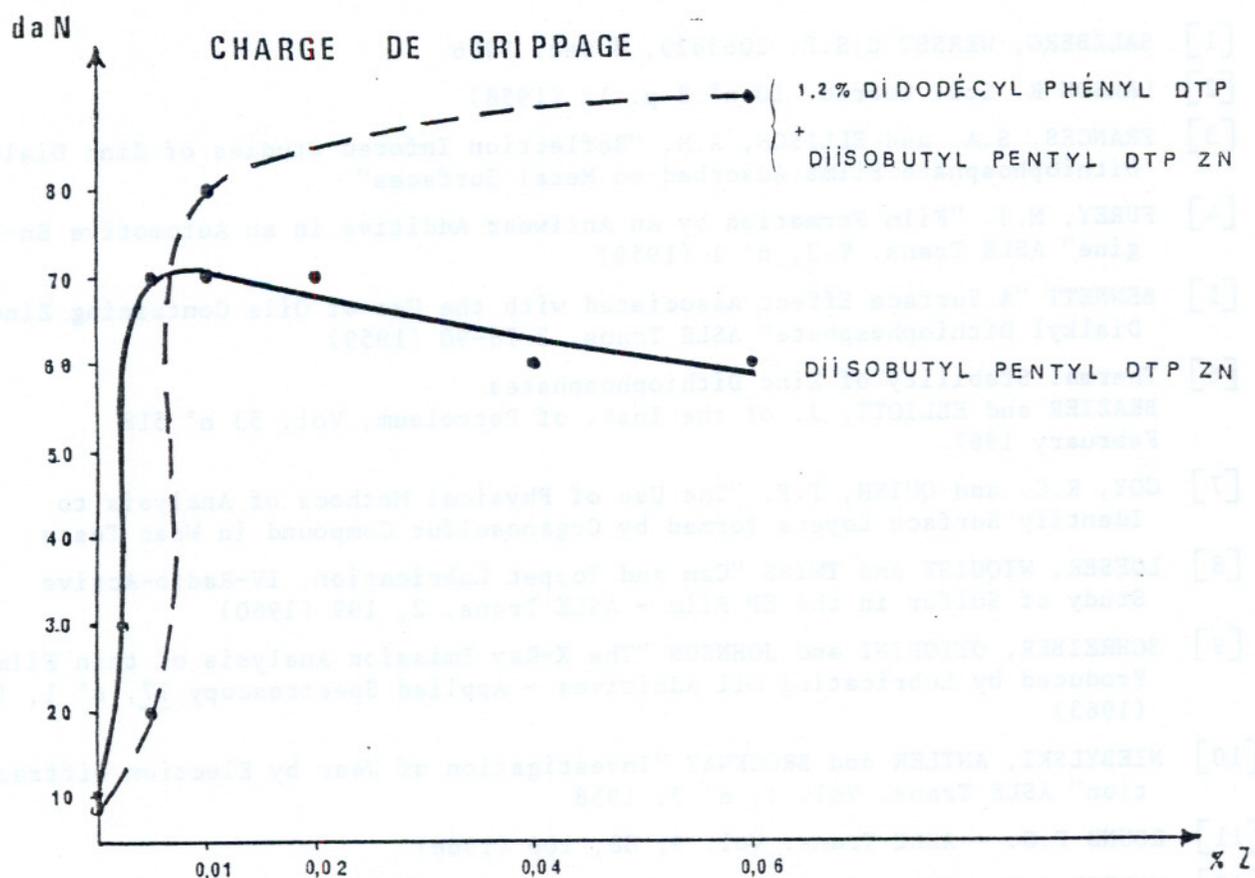


Figure 9

Nous avons interprété ce fait en admettant que l'alkyldithiophosphate permettrait aux disques de frotter sans gripper jusqu'à ce que le dodécyl phényl puisse se décomposer et se fixer en surface. Celui prenant alors le relai se révèle légèrement plus efficace.

CONCLUSIONS

Suivant nos expériences l'un des paramètres essentiels dans l'efficacité d'un dithiophosphate est sa température de décomposition. A cause de cela un dithiophosphate dont la température de décomposition est basse pourra agir plus tôt.

Il est des cas où des auteurs [13] ont constaté l'inverse, en particulier pour les dépôts dans les moteurs. Ceci n'est pas contradictoire.

En effet si le dithiophosphate doit se décomposer et se fixer à la surface, il ne faut pas qu'il se décompose dans la solution. En ce cas il précipite et ne peut plus agir.

Il faudrait donc choisir le dithiophosphate en fonction des conditions d'utilisation. Il faut que sa température de décomposition soit plus basse que la température de surface, mais plus élevée que celle au sein de l'huile.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SALZBERG, WERSST U.S.P. 2063629, 8 Déc. 1936
- [2] LARSON R. Sci. Lubric. 10 n° 8 p. 12 (1958)
- [3] FRANCES, S.A. and ELLISON, A.M. "Reflection Infrared Studies of Zinc Dialkyl Dithiophosphate Films Adsorbed on Metal Surfaces"
- [4] FUREY, M.J. "Film Formation by an Antiwear Additive in an Automotive Engine" ASLE Trans. V.2, n° 1 (1959)
- [5] BENNETT "A Surface Effect Associated with the Use of Oils Containing Zinc Dialkyl Dithiophosphate" ASLE Trans. 2 78-90 (1959)
- [6] Thermal Stability of Zinc Dithiophosphates
BRAZIER and ELLIOTT, J. of the Inst. of Petroleum, Vol. 53 n° 518
February 1967
- [7] COY, R.C. and QUINN, T.F. "The Use of Physical Methods of Analysis to Identify Surface Layers formed by Organosulfur Compound in Wear Tests
- [8] LOESER, WIKUIST and TWISS "Cam and Toppet Lubrication, IV-Radio-Active Study of Sulfur in the EP Film - ASLE Trans. 2, 199 (1960)
- [9] SCHREIBER, OTTOLINI and JOHNSON "The X-Ray Emission Analysis of thin Films Produced by Lubricating Oil Additives - Applied Spectroscopy 17, n° 1, 17 (1963)
- [10] NIEBYLSKI, ANTLER and BROCKWAY "Investigation of Wear by Election Diffraction" ASLE Trans. Vol. 1, n° 2, 1958
- [11] ROUND F.G. - ASLE Trans. Vol. 9, 88, 100 (1966)
- [12] MARTIN J.M., Thèse de Doctorat, Lyon n° 7827 (1978)
- [13] W.E. SYTZ and J.W. LAURENT - Proc. of the ISLE - ASLE International Lubrication Conference, Tokyo, Japan 1975
- [14] J. AYEL, M. BORN "Relations performances-antiusure-structure des dithiophosphates métalliques. Les lubrifiants Moteurs - Pertes par frottement et usure. Editions Technip, Paris 1979, p. 193 et suite.

MESURE DE LA COHESION DES BITUMES PAR PELAGE (*)

G. RAMOND, M. PASTOR

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées - Paris

RESUME

La technique du pelage a été appliquée à la détermination de la cohésion du bitume.

Une toile tissée adhérente au liant est tirée sous un angle de 90° à vitesse constante et la force est enregistrée en fonction du temps. A basse vitesse on observe une rupture ductile alors qu'à grande vitesse elle devient fragile.

Les isothermes de pelage reportées dans un graphique log.log. en fonction de la vitesse ont une forme parabolique et peuvent se superposer par une translation horizontale pour donner une courbe maîtresse. La forme des courbes suggère une relation entre le pelage et la partie imaginaire du module complexe. La largeur de la courbe est en corrélation avec l'indice de pénétration et la vitesse donnant la force maximale avec la température de fragilité Fraass.

La résistance au pelage dépend simultanément d'un paramètre physico-chimique et d'un facteur rhéologique représentant la dissipation d'énergie apparue pendant la déformation.

ABSTRACT

A peeling test has been applied to determine the cohesion strength of bituminous binders.

A woven cloth adhering to the binder is pulled at an angle of 90° at constant velocity and the pulling force is recorded as a function of time. At low cross-head speeds a state of ductile rupture is observed, whereas at high speeds brittle fracture takes place.

The isotherms of peel strengths plotted in a log. log graph as a function of peel rate have a parabolic shape and can be superposed by a horizontal translation to give a master curve. The shape of the curves suggests a relationship between the peeling forces and the imaginary part of the complex modulus. The width of

* Communication faite au Groupe Français de Rhéologie le 6 décembre 1979.

the curve correlates with the penetration index and the pulling speed at maximal pulling force correlates with the Fraass breaking temperature.

Peel strength depends simultaneously upon a physicochemical parameter and a rheological parameter representing the dissipation of energy which appeared during the deformation undergone by the binder.

Malgré son intérêt technologique indiscutable pour comprendre et prévoir le comportement de tout assemblage collé, la cohésion des liants hydrocarbonés, utilisés dans le domaine routier, reste un paramètre physique assez mal défini et, par conséquent, plus apprécié par ses conséquences technologiques que réellement mesuré.

Après avoir tenté de l'évaluer par divers essais : mesure des énergies de rupture grâce au choc d'un mouton pendule, quantité de gravillons tombant d'une plaque enduite de liant et gravillonnée sous le choc d'une bille, etc., nous avons dû constater que toutes ces méthodes étaient soit peu précises, soit délicates d'interprétation. Nous nous sommes donc orientés vers la mesure des forces nécessaires à la rupture d'un film de liant dans des conditions déterminées de vitesse et de température.

La technique du pelage utilisée dans le domaine des polymères nous a semblé particulièrement séduisante étant donné :

- la possibilité de tester, avec la même méthode, adhésion et cohésion ;
- la faible quantité de liant utilisé ;
- les possibilités de faire varier les caractéristiques du liant et celles du support ;
- la possibilité, a priori, de tester des liants très divers : bitumes, goudrons, polymères, films auto-adhésifs, etc.

1. PRINCIPE DE L'ESSAI

Supposons un film de liant d'épaisseur constante, mis en sandwich entre une plaque et un ruban. L'essai consiste à tirer sur le ruban suivant un angle θ déterminé (en pratique on travaille le plus souvent avec des angles de 90° ou 180°) afin de rompre l'assemblage. Cette rupture est réalisée soit en imposant une force constante et en mesurant la vitesse de séparation, soit inversement en évaluant la force nécessaire pour engendrer une vitesse de séparation donnée. Elle peut se produire dans le liant, dont on mesure alors la cohésion, ou à l'interface ce qui permet d'évaluer l'adhésion globale.

La préparation des éprouvettes s'effectue par dépôt, à chaud, d'un film de bitume sur une lame d'acier (4,5x12 cm) grâce à un applicateur ayant une ouverture de 1 mm. Après refroidissement on place un ruban de toile de métis de 2,5 cm de largeur à la surface du liant et l'ensemble est mis à l'étuve, durant un temps court, afin de permettre le bon mouillage de la toile par le liant.

Le pelage est ensuite réalisé par traction sur le ruban sous un angle de 90° , les différentes vitesses désirées étant imposées par une machine de traction. L'essai se fait dans une enceinte climatisée permettant d'obtenir des températures allant de -30 à $+70^\circ\text{C}$.

2. ASPECT RHEOLOGIQUE DU PELAGE

2.1. Phénoménologie de la rupture cohésive

Les courbes d'enregistrement donnant la force de pelage en fonction du temps (ou de la distance pelée) peuvent présenter deux allures (1) :

- à basse vitesse et haute température la force croît lentement avec le temps, puis, le pelage proprement dit commençant, se stabilise à une valeur fonction de la température (fig. 1a) ;
- à haute vitesse et basse température on a au contraire un phénomène semi-périodique, croissance de la force puis décrochage brutal, et le cycle recommence (fig. 1b).

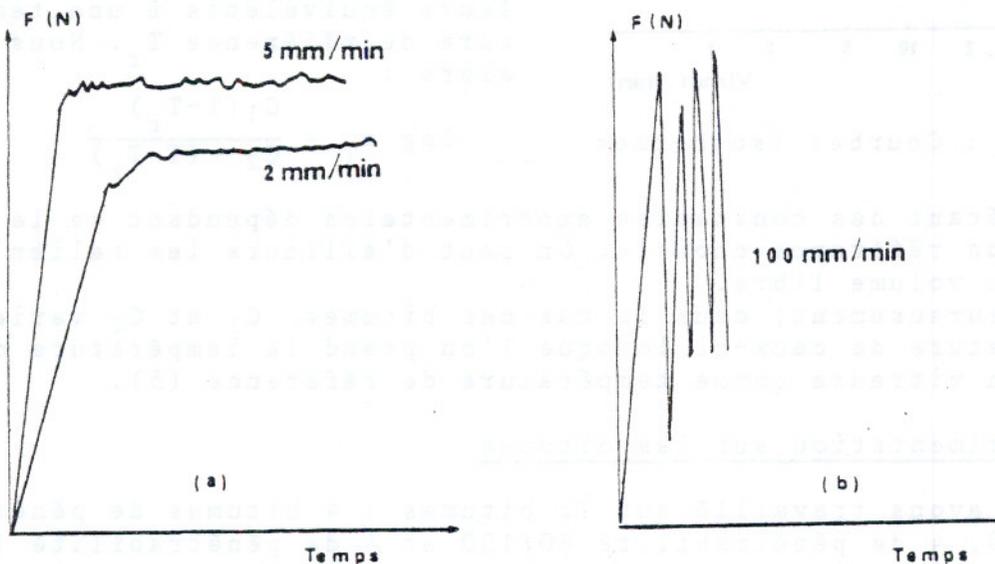


Figure 1 : Résistance au pelage en fonction du temps
(a) à basse vitesse - (b) à grande vitesse

Les formes des courbes s'expliquent si l'on considère que l'on est, dans le premier cas, en présence d'une rupture ductile, la vitesse de fissuration restant égale à la vitesse d'avancement, alors qu'au contraire, dans le second cas, la rupture peut être considérée comme fragile, la vitesse de fissuration étant alors nettement plus élevée que la vitesse d'avancement. La force augmente, le système stocke de l'énergie qui se dissipe en occasionnant un avancement brutal de la fissure et il faut attendre que le ruban se remette à nouveau en tension. C'est le phénomène de "slip-stick" que l'on retrouve également dans les essais de déchirement et le clivage par exemple.

En pratique, nous avons pris comme force d'arrachement la valeur maximale de la courbe d'enregistrement à savoir :

- . le sommet du pic lorsqu'il y a slip-stick,
- . la valeur asymptotique lorsque la vitesse de fissuration reste égale à la vitesse d'avancement.

La résistance au pelage dépendant de la largeur du front de pelage, nous l'avons exprimée par une grandeur γ , définie par la formule :

$$\gamma = \frac{F}{b}$$

F étant la force mesurée et b la largeur du front de pelage.

Elle peut être représentée sous forme d'isothermes en fonction de la vitesse de pelage (fig.2). En coordonnées log-log les

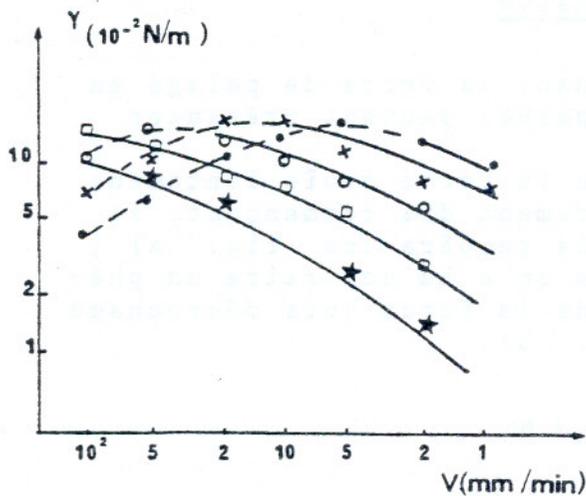


Figure 2 : Courbes isothermes

différentes isothermes sont assimilables à des arcs de parabole et l'on peut construire une courbe maîtresse, grâce à un déplacement horizontal défini par un facteur de translation a_T (2,3).

Pour les polymères ce facteur est donné par la relation expérimentale bien connue sous le nom de WLF (William, Landel et Ferry) (4) qui relie les vitesses, fréquences ou temps de charge à une température T à leurs équivalents à une température de référence T_r . Nous avons alors :

$$\log a_T = \frac{C_1(T-T_r)}{C_2 + (T-T_r)}$$

C_1 et C_2 étant des constantes expérimentales dépendant de la température de référence choisie. On peut d'ailleurs les relier à la théorie du volume libre.

Malheureusement, dans le cas des bitumes C_1 et C_2 varient avec la nature de ceux-ci lorsque l'on prend la température de transition vitreuse comme température de référence (5).

2.2. Expérimentation sur les bitumes

Nous avons travaillé sur 12 bitumes : 4 bitumes de pénétrabilité 40/50, 4 de pénétrabilité 80/100 et 4 de pénétrabilité 180/220, de distillation directe ou semi-soufflés ; leurs caractéristiques principales sont consignées dans le tableau 1.

N°	Classe	Pénétration 25°C (1/10 mm)	Point de ramollissement (°C)	I.P. LCPC	Point de fragilité Fraass (°C)
1	40/50	38	60	1,1	-14
2		54	53	-0,3	-8
3		44	57	0,7	-12
4		42	52,5	-0,7	-7
5	80/100	82	47	-0,4	-17
6		97	46	-0,9	-13
7		87	48	0,1	-17
8		84	45	-0,8	-13
9	180/220	160	40	-1,4	-20
10		170	39	-0,6	-20
11		189	40	-0,9	-22
12		207	38	-1,5	-22

Tableau 1

Caractéristiques des bitumes

Pour rester dans le domaine de la rupture cohésive, le choix des températures d'essai a été fait de façon à ce que :

- les forces mesurées aux plus basses vitesses soient aisément détectables (ce qui impose une limite supérieure à la température),
- l'isotherme ne soit pas entièrement composée de mesures effectuées en présence de slip-stick (limite inférieure).

En pratique cela revient à imposer une plage de température allant de :

- 10 à 35°C pour les bitumes de pénétration 40/50,
- 5 à 25°C pour les bitumes de pénétration 80/100,
- 0 à 20°C pour les bitumes de pénétration 180/220.

Sur tous les bitumes testés, les courbes de pelage ont été de forme parabolique dans une représentation faisant correspondre le logarithme de la résistance au pelage et le logarithme de la vitesse ; cette forme de courbe correspond aux données de la littérature (6). A basse vitesse la force de pelage est faible, elle croît par augmentation de la vitesse, passe par un maximum et chute. En règle générale, lorsque l'on travaille en décohéssion sur un bitume, le maximum de force correspond à peu près au début du phénomène de slip-stick.

La construction par glissement horizontal des courbes maîtresses à 10°C, nous a permis de faire les remarques suivantes :

- Comme prévu, on peut appliquer la loi WLF pour calculer a_T à condition de prendre des constantes différentes selon les bitumes.

Cela nous a amenés à trouver par exemple :

. pour le bitume 1 (semi soufflé 40/50) $C_1 = 14,5$ $C_2 = 109$

. pour le bitume 10 (distillation directe 180/220) $C_1 = 9,3$ $C_2 = 76$

A priori ces valeurs sont admissibles car compatibles avec celles citées dans la littérature (5,7). Par ailleurs elles amènent à trouver des coefficients de dilatation volumique de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$, comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes (8).

- Dans le cas de bitumes semi-soufflés 40/50 et de distillation directe 180/220 cités ci-dessus, dont nous avons les isothermes de module complexe, les valeurs de a_T trouvées à partir du pelage et du module complexe sont très peu différentes (fig. 3a et b).

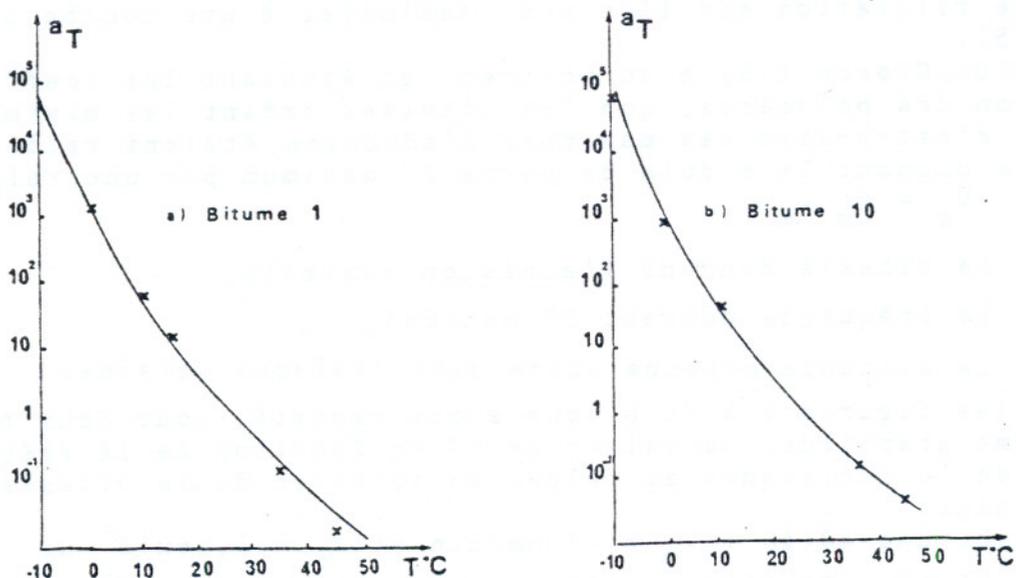


Figure 3 : Facteurs de translation a_T obtenus à partir

- du module complexe

x du pelage

Toutefois, il faut signaler que, si le pelage obéit à la loi WLF, ce n'est pas une bonne méthode pour déterminer les coefficients C_1 et C_2 car, d'une part les mesures sont moins précises que des déterminations de module ou de viscosité complexes, d'autre part le nombre d'isothermes exploitables, compte-tenu des phénomènes de slip-stick, est limité.

La forme générale des courbes maîtresses suggère une formule mathématique du type loi de Galton (ou loi logarithmo-normale). Sur la figure 4 on a reporté la courbe maîtresse de pelage d'un bitume et les points calculés en admettant une loi de Galton. La correspondance est assez bonne compte-tenu de la difficulté de préciser la courbe dans le domaine de slip-stick.

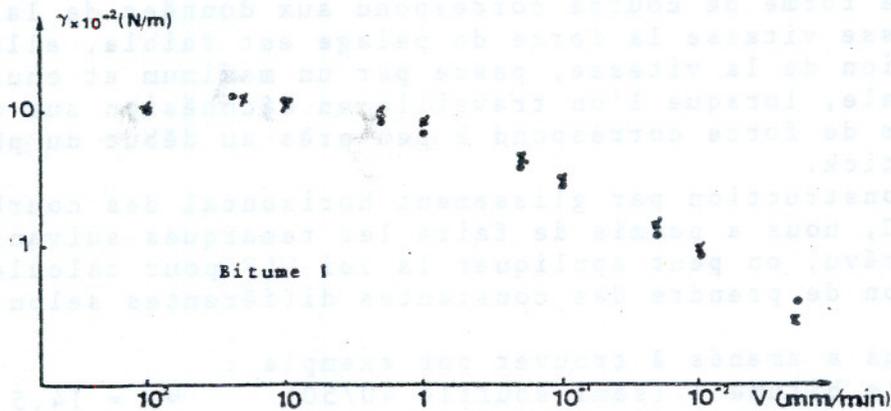


Figure 4 : Comparaison de la courbe maîtresse avec une loi de Galton :
 . courbe maîtresse
 x loi de Galton

Indépendamment du fait que Savkoor (9) ait trouvé une loi empirique analogue pour l'adhésion globale des élastomères, on ne peut être trop surpris, a priori, de retrouver ce type de distribution : tous les chercheurs s'accordent en effet pour estimer que la résistance au pelage dépend de l'énergie dissipée dans le phénomène de rupture, or la dissipation énergétique est reliée au spectre de relaxation que l'on peut assimiler à une courbe log-normale (5).

De plus, Grosch (10) a pu montrer, en étudiant les coefficients de friction des polymères, que les vitesses créant les maximums de friction, c'est-à-dire des maximums d'adhésion, étaient reliées aux fréquences donnant le module de perte E'' maximum par une relation simple : $V_m = f_m \lambda_m$

où V_m est la vitesse donnant l'adhésion maximale,

f_m la fréquence donnant E'' maximal,

λ_m la distance moyenne entre deux liaisons voisines.

Sur les figures 5 a et b nous avons reporté, pour deux bitumes sur un même graphique, la valeur de E'' en fonction de la fréquence et celle de la résistance au pelage en fonction de la vitesse. Nous obtenons ainsi :

. pour le bitume 40/50 : $V_m = 17$ mm/min et $f_m = 3,16 \times 10^4$ Hz

. pour le bitume 180/220 : $V_m = 100$ mm/min et $f_m = 5,62 \times 10^4$ Hz

ce qui implique respectivement des λ_m de 8×10^{-7} et 3×10^{-6} cm.

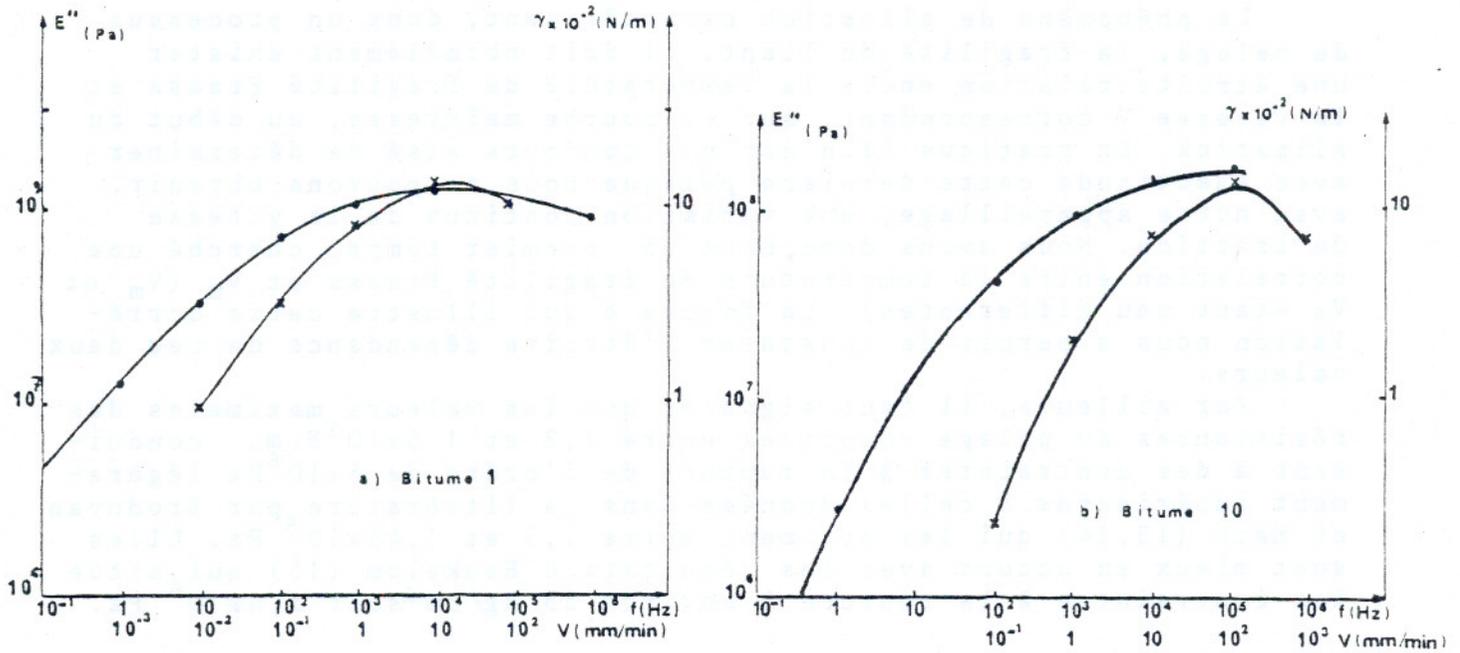


Figure 5 : Comparaison des courbes maîtresses :
 . E'' en fonction de la fréquence,
 x résistance au pelage en fonction de la vitesse.

Ces valeurs sont plausibles dans la mesure où elles recourent celles obtenues par d'autres méthodes (11,12). Par ailleurs, on peut également constater que les distributions des modules complexes E'' et des forces de pelage autour de leur moyenne semblent liées mais leur loi de dépendance n'est sans doute pas simple. Cette dépendance, aperçue dans deux cas particuliers, semble confirmée, en ce qui concerne les autres bitumes, si l'on rapproche la distribution des forces de pelage en fonction de la vitesse de l'indice de pénétration, caractéristique technologique permettant d'apprécier la susceptibilité des liants à la température et au temps de charge.

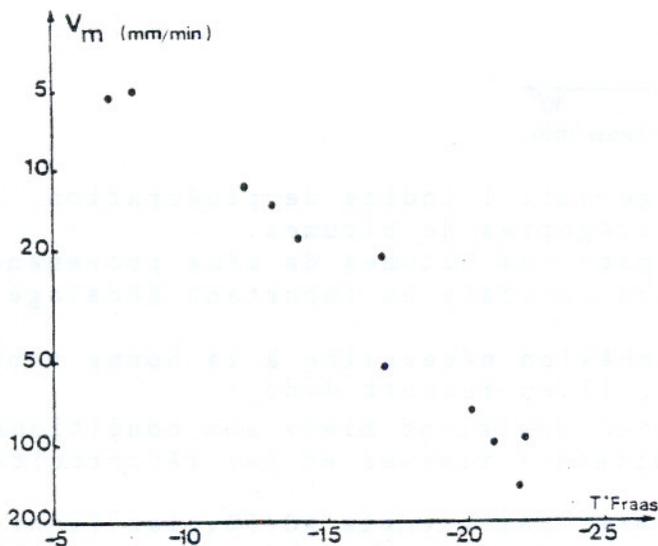


Figure 6 : Relation entre la vitesse donnant la force maximale et la température Fraass.

Le phénomène de slipstick caractérisant, dans un processus de pelage, la fragilité du liant, il doit normalement exister une étroite relation entre la température de fragilité Fraass et la vitesse V correspondant, sur la courbe maîtresse, au début du slipstick. En pratique il n'est pas toujours aisé de déterminer avec exactitude cette dernière puisque nous ne pouvons obtenir, avec notre appareillage, une variation continue de la vitesse de traction. Nous avons donc, dans un premier temps, cherché une corrélation entre la température de fragilité Fraass et V_m (V_m et V_s étant peu différentes). La figure 6 qui illustre cette corrélation nous a permis de constater l'étroite dépendance de ces deux valeurs.

Par ailleurs, il faut signaler que les valeurs maximales des résistances au pelage comprises entre $1,3$ et $1,5 \times 10^3 \text{ N/m}$, conduisent à des contraintes à la rupture de l'ordre de $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ légèrement supérieures à celles données dans la littérature par Brodnyan et Mack (13,14) qui les estiment entre $1,3$ et $1,45 \times 10^6 \text{ Pa}$. Elles sont mieux en accord avec les résultats d'Heukelom (15) qui situe les contraintes à la rupture à environ 55 kg/cm^2 soit $5,4 \times 10^6 \text{ Pa}$.

2.3. Conséquences technologiques

Si l'on compare les différentes courbes maîtresses obtenues avec les bitumes 40/50, on peut s'apercevoir sur la figure 7 (où nous n'avons reporté que 3 bitumes pour des raisons de commodité).

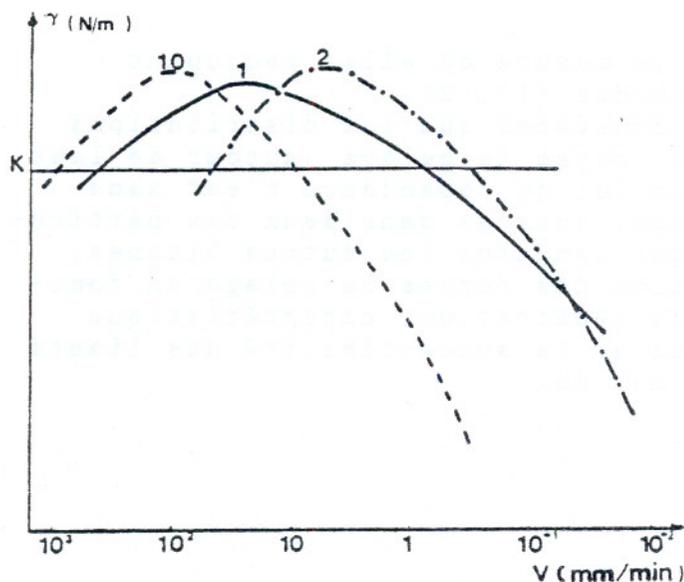


Figure 7 : Variation de la résistance au pelage avec la vitesse à 10°C pour 3 bitumes.

que la susceptibilité au pelage suit l'indice de pénétration. Il en est de même pour les autres catégories de bitumes.

Par ailleurs si l'on compare des bitumes de même provenance mais de différentes classes, on constate un important décalage du paramètre de centrage V .

Si nous symbolisons la cohésion nécessaire à la bonne tenue du revêtement par la valeur K , il en ressort donc :

- que les bitumes les plus "mous" résistent mieux aux conditions de circulation impliquant des vitesses élevées et par réciprocity des températures basses;
- qu'à l'intérieur d'une même classe par exemple 40/50, les liants peu susceptibles comme le bitume 1 s'adaptent bien aux variations de trafic et de température, la gamme de vitesses leur permettant

d'atteindre la cohésion K étant large. En revanche les bitumes de faible I.P. comme le liant 2 ont une cohésion plus grande mais dans un intervalle de vitesses plus étroit.

Ces résultats sont d'ailleurs corroborés par des essais effectués sur enrobés (16).

Les courbes maîtresses peuvent être exploitées, à priori, de deux manières :

- définition d'un niveau de cohésion à atteindre (K) et déduction des limites d'emploi (température et vitesse) des différents bitumes ;
- définition des conditions d'emploi et comparaison des cohésions des bitumes.

Remarquons également, qu'indépendamment de la valeur de la cohésion trouvée, il n'est peut être pas conseillé d'utiliser des bitumes dans des conditions impliquant du slipstick car ce phénomène indique une fragilité risquant de se traduire sur route soit par un départ massif de gravillons, s'il s'agit d'un enduit relativement jeune, soit par un faïençage s'il s'agit d'enrobés.

Ce test de pelage est donc susceptible, après corrélation avec des résultats sur chantier et manège, d'apporter des éléments d'information permettant de mieux apprécier la qualité du bitume. Il ne saurait toutefois, étant donné sa complexité et sa durée, devenir un essai usuel normalisé.

3. ASPECT PHYSICOCHIMIQUE DU PELAGE

Dans toute cette étude nous nous sommes particulièrement intéressés à l'aspect rhéologique, c'est-à-dire dissipatif, du pelage; mais il ne faut pas oublier que ce processus de rupture reste avant tout un phénomène superficiel puisqu'il se traduit par une création de surfaces nouvelles et la dissipation d'énergie n'est qu'une conséquence de la résistance des liaisons superficielles ou interfaciales permettant, pendant un temps plus ou moins bref, une déformation de la substance viscoélastique.

Globalement, l'énergie de pelage comprend donc deux termes, l'un représentant l'intensité des liaisons physicochimiques et par conséquent indépendant des conditions de vitesse, l'autre représentant la déformation inélastique. Schultz et Gent (3) l'ont exprimé par la formule : $\gamma = \gamma_0 f(v)$

γ étant l'énergie de pelage à la vitesse v ,
 γ_0 l'énergie réversible d'adhésion ou de cohésion,
 $f(v)$ un facteur correspondant à la dissipation.

Bien qu'il soit impossible de déterminer avec précision γ_0 grâce au pelage, car cela nécessiterait d'imposer des vitesses de l'ordre de 10^{-8} cm. s⁻¹, cette valeur peut être mesurée par des méthodes physicochimiques ce qui a permis à ces chercheurs d'exprimer $f(v)$ par la formule :

$$f(v) = 1,40 \times 10^3 v^{0,42} + 1 \text{ (en unités cgs)}$$

pour un copolymère styrène-butadiène.

Il est également impossible de déterminer par pelage l'énergie réversible de cohésion des bitumes faute de pouvoir descendre à des vitesses suffisamment basses ; la valeur de 100 mN/m généralement donnée à partir de mesures de tension de surface n'apparaît toutefois pas déraisonnable. Nous n'avons pas effectué véritablement de recherche dans ce domaine qui concerne plus l'adhésion que la cohésion, l'énergie de surface variant peu d'un bitume à l'autre.

4. TRANSITION COHESION-ADHESION

Lorsque les essais décrits précédemment sont effectués à plus basse température, par exemple à 0°C pour un bitume 40/50, la rupture ne se fait plus au sein du bitume mais à la surface de l'acier, ou à sa proximité immédiate : le mode de rupture est devenu adhésif ou mixte. Cela entraîne deux conséquences :

- une sensible chute des forces de pelage,
- une moins grande stabilité de ces forces en fonction du temps, ce dernier phénomène étant probablement dû, d'une part à la micro-rugosité de la surface, et d'autre part à la rupture mixte (le front de pelage pouvant comporter simultanément des zones de rupture cohésive ou adhésive).

Pour mieux apprécier ce phénomène, nous avons cherché à l'exacerber en étudiant le pelage du bitume sur des substances ayant des énergies libres de surface inférieures à celle de l'acier et permettant d'obtenir cette transition adhésion-cohésion dans le domaine de température habituellement testé. Nous avons choisi pour cela, à l'occasion d'une étude particulière, deux élastomères contenant (B) ou non (A) des groupements polaires leur conférant a priori des énergies de surface différentes.

4.1. Principe de l'essai

Le principe de l'essai reste le même que précédemment, la toile utilisée étant remplacée par un ruban enduit d'élastomère. La fabrication des éprouvettes s'est effectuée selon le processus opératoire suivant :

- . étalement du bitume à chaud avec l'applicateur,
- . après refroidissement, mise en place de la lame en caoutchouc,
- . réchauffage à 150 °C environ pendant quelques secondes,
- . refroidissement de la lame de caoutchouc sur laquelle a été appliquée à tiède une force de 2kg.

4.2. Phénoménologie de la rupture

Les courbes d'enregistrement ont le même aspect que lors de l'étude de la cohésion, mais le phénomène est beaucoup plus complexe.

En effet :

- pour les hautes températures la rupture est toujours cohésive (interne au liant),
- pour les basses températures, elle est adhésive (à l'interface liant-élastomère),
- entre ces deux extrêmes on peut avoir superposition des deux phénomènes, la rupture étant adhésive à grande vitesse et cohésive à basse vitesse.

Par ailleurs il faut signaler que le phénomène de slipstick peut se produire lorsque la rupture est adhésive; l'amplitude des oscillations est alors moins grande que celle observée en décohésion.

4.3. Analyse des résultats

Les résultats des expériences de pelage effectuées sur les éprouvettes acier-bitume-élastomère A, acier-bitume-élastomère B et acier-bitume-toile, sont représentés par les isothermes portées sur les figures 8,9 et 10. On peut constater que :

- les forces de pelage diminuent lorsque l'on passe de la rupture cohésive (trait plein) à la rupture adhésive (pointillé) ce qui confirme les expériences antérieures ;
- la cohésion du liant, à 20°C par exemple, croît de façon monotone avec la vitesse (fig.10) alors que la résistance au pelage de l'éprouvette bitume-élastomère A présente à la même température, un maximum (fig.8). Celui-ci ne correspond donc pas à un maximum de cohésion du liant mais bien à un changement du mode de rupture, ce que confirme l'examen visuel ;
- dans la zone où la rupture est totalement adhésive (basse température, haute vitesse) la force de pelage croît légèrement avec la vitesse.

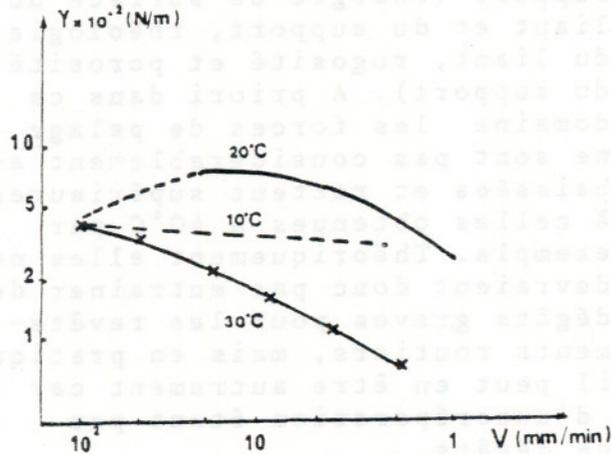


Figure 8: Adhésion bitume
élastomère A
— rupture cohésive
--- rupture adhésive

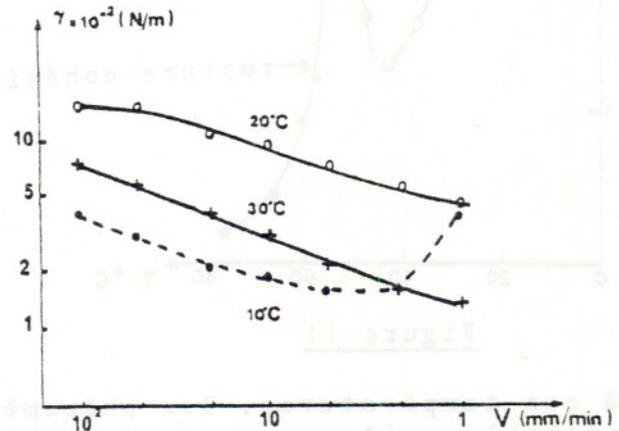


Figure 9: Adhésion bitume
élastomère B
— rupture cohésive
--- rupture adhésive

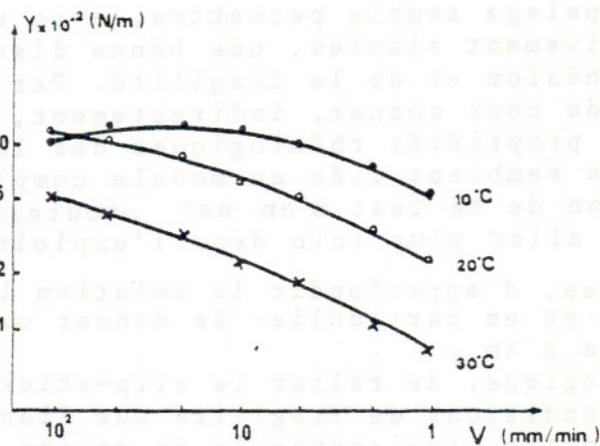


Figure 10 : Cohésion du bitume

Bien qu'il soit impossible avec 3 isothermes seulement et en présence de deux composés viscoélastiques, de construire une courbe maîtresse, il n'est pas impossible que le pelage du bitume sur un support, minéral ou organique, puisse être représenté par une courbe comportant au moins deux extrêmes comme celles décrites par Bright (17) (fig.11) ou Gent (18).

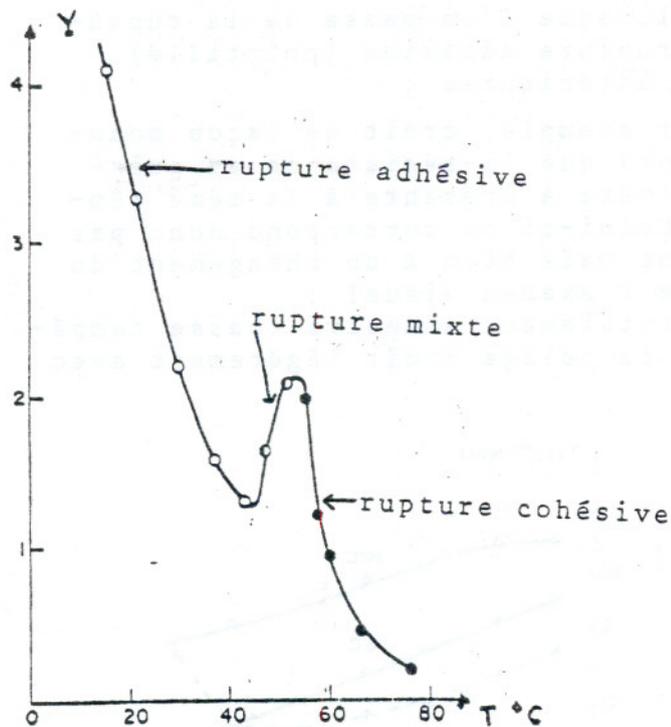


Figure 11

Cette analogie nous amènerait à supposer, sans avoir pu la mettre en évidence visuellement, l'existence d'une zone de rupture mixte correspondant à la diminution des forces de pelage. Ceci impliquerait pour les composites à base de bitume l'existence d'un domaine de "fragilité" dont l'emplacement, l'étendue dépendraient simultanément des caractéristiques du liant et du support (énergie de surface du liant et du support, rhéologie du liant, rugosité et porosité du support). A priori dans ce domaine les forces de pelage ne sont pas considérablement abaissées et restent supérieures à celles obtenues à 40°C par exemple. Théoriquement elles ne devraient donc pas entraîner de dégâts graves pour les revêtements routiers, mais en pratique il peut en être autrement car :

- à ces températures, les phénomènes d'auto-réparation étant peu probables, il y aura accumulation de dégâts,
- toute amorce de fissure à l'interface peut, si le revêtement est humide, entraîner une migration de l'eau à l'interface et abaisser le travail réversible d'adhésion.

5. CONCLUSION

L'essai de pelage semble permettre, avec un matériel et un mode opératoire relativement simples, une bonne discrimination des liants au plan de la cohésion et de la fragilité. Par ailleurs, cet essai est susceptible de nous donner, indirectement, des renseignements précieux sur les propriétés rhéologiques des liants organiques puisque ces résultats semblent liés au module complexe.

L'utilisation de ce test n'en est toutefois qu'à ses débuts et avant de pouvoir aller plus loin dans l'exploitation, il sera nécessaire :

- au plan théorique, d'approfondir la relation liant le pelage au module complexe et en particulier de donner une signification physique précise à λ_m ;
- au plan technologique, de relier le slip-stick aux autres déterminations des conditions de fragilité des liants.

Il sera, en outre, indispensable de relier les résultats obtenus avec le comportement sur chantier afin de pouvoir traduire en termes de pelage les conditions de circulation, la prévision de la tenue des liants à moyenne et basse températures étant notre objectif final.

Effectué dans des conditions légèrement différentes, il devrait servir à tester l'adhésion globale sur des supports minéraux en présence d'eau ou non.

BIBLIOGRAPHIE

1. GARDON J.L., Some destructive cohesion and adhesion tests, in: *Treatise on adhesion and adhesives*, Patrick R.L., Marcel Dekker Inc., New York, 1967, p. 269
2. NOKAO O., HASEGAWA H., OKUBO K., Etude de la loi de conversion : épaisseur, température de l'adhésif et temps, lorsqu'on étudie la résistance au pelage, *Proc. Symp. Mechanisms of adhesive failure*, Tokyo, 47, 1969
3. SCHULTZ J., GENT A.N., L'adhésion des matériaux viscoélastiques. Aspects thermodynamique et rhéologique, *J. Chim. Phys.*, 70, n°5, 1973, p. 708
4. FERRY J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1961, p.216
5. JONGEPIER R., KUILMAN B., Characteristics of the rheology of bitumens, *Proc. Ass. Asphalt Paving Technol.*, 38, 1969, p.98
6. HENDRICKS J.O., DAHLQUIST C.A., Pressure sensitive adhesives tapes, in: *Adhesion and adhesives*, Howink R., Salomon G., Vol.2 Applications, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1967, p.404
7. FABR. T.R.J., Measurements of stiffness and complex moduli, *Proc. Rilem, Symp. Temperature susceptibility of the consistency of hydrocarbon binders*, Darmstadt, 1978, p.238
8. BARTH E.J., *Asphalt, science and technology*, Gordon and Breach science publishers, New York, London, 1962, p.263
9. SAVKOOR A.R., *Wear*, 9, 1966, p.66
10. GROSCH K.A., Relation between friction and viscoelastic properties of rubber, *Proc. Roy. Soc. London, Sér. A*, 274, 1963, p. 21
11. BRULE B., Caractérisation de produits bitumineux par chromatographie sur gel perméable, *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, spécial V, 1977, p.89
12. DICKIE J.P., HALLER M. N., YEN T.F., Electron microscopic investigations on the nature of petroleum asphaltics, *J. Coll. interf. Sci.*, 29, n°3, 1969, p. 475
13. BRODNYAN J.G., Use of rheological and other data in asphalt engineering problems, *H.R. Bull.*, 192, 1958, p.1
14. MACK C., *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1957, p. 442
15. HEUKELOM W., Observation on the rheology and fracture of bitumens and asphalt mixes, *Proc. Ass. Asphalt Paving Technol.*, 35, 1966, p. 358

16. MARVILLET J., Influence of asphalt composition on its rheological behavior, *Proc. Ass. Asphalt Paving Technol.*, 44, 1975, p.416
17. BRIGHT W.M., in : *Adhesion and adhesives : fundamentals and practice*, Rutzler J.E., Savage R.L., Wiley, New York, 1954, p.130
18. GENT A.M., Strength of soft adhesive bonds, *Colloq. Adhesion et physicochimie des surfaces solides*, Mulhouse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° special, oct. 1969, p. 3237