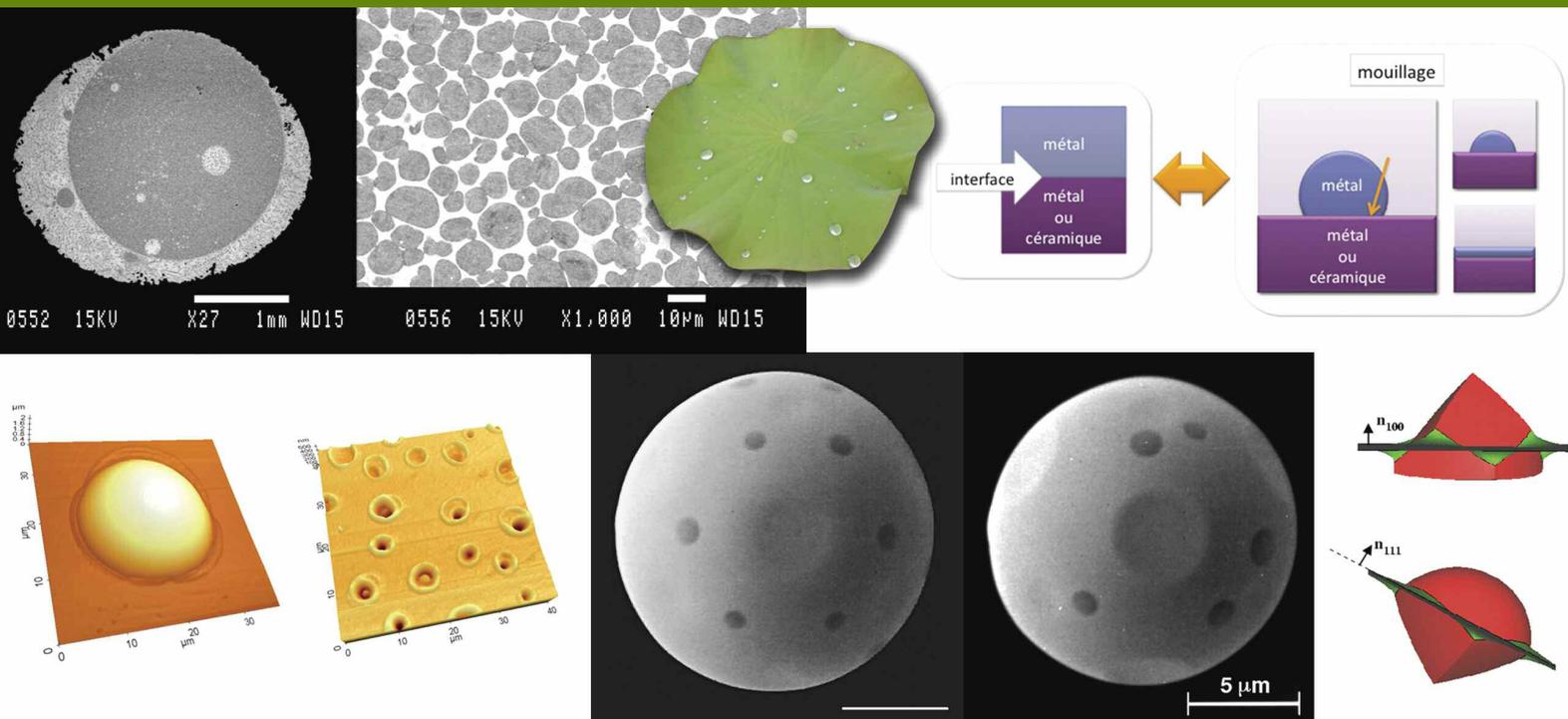


le dossier

Le mouillage et les interfaces dans les matériaux inorganiques

Dominique Chatain



l'actualité
chimique

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

Le mouillage et les interfaces dans les matériaux inorganiques

Dominique Chatain

Résumé Cet article traite du mouillage et des interfaces dans les matériaux de type métal-métal ou métal-oxyde, et illustre le couplage de la thermodynamique chimique des interfaces avec la physique du mouillage. L'accent est mis sur les transitions de mouillage et les phénomènes relatifs aux anisotropies de mouillage et d'interfaces, et à leur impact sur les matériaux et les nanomatériaux.

Mots-clés Interface, métal, oxyde, anisotropie de mouillage, transition de mouillage.

Abstract **Wetting and interfaces in inorganic systems**

This paper deals with wetting and interfaces in metal-metal and metal-oxide systems, and illustrates the coupling of thermodynamics and chemistry of interfaces with the physics of wetting. The impact of wetting transitions and wetting anisotropy on materials and nanomaterials is emphasized.

Keywords Interface, metal, oxide, wetting anisotropy, wetting transition.

Le mouillage est un phénomène associé à la coexistence de trois interfaces, qui gère la forme et la position de petites phases en contact avec une surface ou une interface. Son étude est interdisciplinaire par essence, puisqu'elle touche aux matériaux et couple intimement la chimie et la physique.

De nombreuses propriétés des matériaux sont influencées par la présence des interfaces qu'ils contiennent, qui peuvent être des joints de grains ou des interfaces entre deux phases différentes telles qu'un métal et une céramique. Le contrôle des propriétés des interfaces passe par la connaissance de leur chimie, de leur structure et de leur énergie, mais il est difficile d'y accéder expérimentalement car les interfaces sont « enterrées ». Le moyen direct, mais très lourd à mettre en œuvre, pour déterminer la chimie et la structure des interfaces est la microscopie électronique à haute résolution [1]. Quant aux énergies, elles sont difficiles à mesurer car elles sont faibles (typiquement de quelques centaines à un ou deux milliers de $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les systèmes inorganiques), et pour pouvoir les mesurer directement, il faudrait maîtriser la formation d'une large quantité d'aire d'interface. Il n'existe donc pas de base de données sur les grandeurs physico-chimiques associées aux interfaces des matériaux inorganiques, comme il en existe pour les phases condensées qui permettent, en particulier, de déterminer les diagrammes de phases. Les informations sur les surfaces sont plus étoffées, tout en restant limitées aux métaux liquides et solides purs et à quelques alliages binaires. L'un des moyens de contourner la difficulté d'accès à certaines grandeurs physico-chimiques des interfaces est de réaliser des expériences de mouillage et de coupler les données acquises par ce biais aux informations énergétiques et chimiques issues des surfaces (*figure 1*, p. V). Les résultats peuvent ensuite être rationalisés par une approche thermodynamique.

Les phénomènes de mouillage faisant intervenir des interfaces métal/oxyde et/ou métal/métal sont présents dans de nombreux processus de fabrication ou d'assemblage de matériaux polyconstitués à haute température, tels que la brasure, la soudure ou encore l'élaboration de matériaux composites. C'est ce qui génère l'intérêt de leur étude pour les applications. L'information typique que l'on mesure est l'angle de contact qui est formé à la jonction de la surface d'une goutte liquide sur un substrat solide plan (*figure 1*). Étant donné la quantité de mesures d'angle de contact publiées dans la littérature sur les systèmes métal-métal ou métal-céramique, on peut s'étonner qu'il n'existe pas encore de base de données ou de modélisation générale des phénomènes associés au mouillage dans ces systèmes, qui inclurait le rôle de la chimie et de la structure des interfaces et des surfaces en coexistence. Cette absence de rationalisation est corrélée à une grande dispersion des données expérimentales. Plusieurs raisons en sont à l'origine : (1) l'angle de contact est la mesure d'un rapport d'énergies de surfaces et d'interfaces pour lequel la chimie, et donc l'énergie, sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés (à des teneurs de l'ordre du ppb !) telles que le carbone, l'oxygène et le soufre ; (2) la surface d'un solide réel n'est ni chimiquement homogène, ni lisse jusqu'à l'échelle atomique ; (3) les interfaces et surfaces avec des solides sont anisotropes ; et (4) les phases en présence peuvent ne pas être à l'équilibre chimique et/ou mécanique. Une mesure de mouillage ne peut donc être interprétée que si un certain nombre d'autres informations sur les conditions expérimentales des mesures sont disponibles, ce qui n'est pas souvent le cas. Pour pouvoir comprendre les phénomènes de mouillage dans les systèmes inorganiques à haute température, il est nécessaire d'identifier et de quantifier le rôle de paramètres récurrents qui influencent les mesures de mouillage.

L'étude couplée de la chimie des interfaces et de la physique du mouillage permet de traiter de problèmes de recherche fondamentale en relation avec des questions qui concernent un large éventail d'applications aussi diverses que l'adhésion entre deux matériaux différents et la transmission des ultrasons au travers d'une interface solide/liquide. Elle nécessite une approche multi-échelle qui met en œuvre des techniques expérimentales très variées permettant d'accéder à des informations sur plusieurs échelles pertinentes (de macroscopique à atomique), qui peuvent être rationalisées grâce à la thermodynamique. Une stratégie a été développée permettant une réponse optimisée à la fois sur le plan de la recherche académique et sur celui des applications : elle consiste à choisir le système le mieux adapté chimiquement pour mettre en évidence un phénomène relatif au mouillage, ou à étudier des phénomènes de mouillage pour accéder aux propriétés physico-chimiques des interfaces.

Cet article rassemble quelques morceaux choisis de travaux de recherche menés avec des collaborateurs nationaux et internationaux ayant des compétences complémentaires aux miennes, sur quatre grands thèmes : (i) les interfaces métal/oxyde, (ii) les transitions de mouillage, (iii) l'anisotropie de mouillage macroscopique, et (iv) le mouillage de petites phases et l'anisotropie d'énergie d'interface. Pour chacun des thèmes abordés, seront décrits le contexte des études, la démarche scientifique, l'impact des résultats et les travaux en cours sur les nouvelles questions à résoudre. La présentation de cette variété de thèmes a pour but de montrer que les recherches sur le mouillage et les interfaces peuvent toucher des domaines très divers de la science des matériaux en couplant intimement la chimie et la physique.

Les interfaces métal/oxyde

Au début de nos études sur les interfaces dans les systèmes métal-céramique en 1983, la nature de la liaison interfaciale entre ces deux phases était très discutée du fait de la dissemblance de leurs propriétés chimiques et électroniques. Quel type de liaison peut assurer l'adhésion entre d'un côté un métal, au sein duquel la cohésion est assurée par la mise en commun d'électrons libres qui le rendent conducteur, et de l'autre une céramique ionique ou ionocovalente dont les électrons sont localisés sur les anions et dont la cohésion est assurée par une interaction électrostatique entre les ions ? La dispersion des mesures d'énergie de la liaison interfaciale (sous la forme du travail d'adhésion, voir *figure 2*), dont les valeurs s'étalaient entre quelques centaines et quelques milliers de $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, était telle qu'aucun des nombreux modèles établis ne permettait de conclure quant à la nature des interactions aux interfaces métal/céramique : était-ce des liaisons chimiques entre les espèces ou des liaisons moins fortes du type van der Waals ? Pour résoudre ce problème, nous avons travaillé sur deux fronts complémentaires : d'abord la création d'une base de données fiables d'adhésion thermodynamique (à partir de mesures de mouillage) et ensuite la modélisation thermodynamique des interfaces métal pur/oxyde.

En ce qui concerne l'aspect expérimental, nous avons défini des critères de sélection des données et mis au point un protocole consistant à mesurer la mouillabilité de monocristaux d'oxydes les plus purs et les plus lisses possibles par différents métaux dans des conditions où il n'y avait aucune adsorption ni du métal sur la surface de l'oxyde,

ni de l'oxygène sur le métal liquide ou à l'interface métal/oxyde, c'est-à-dire où la chimie de l'extrême surface du métal et de l'oxyde reste celle du métal et de l'oxyde, respectivement [2a]. La base de données ainsi récoltée a permis d'établir non seulement l'ordre de grandeur du travail d'adhésion métal/oxyde, mais aussi sa variation pour différents métaux purs sur un même oxyde (Al_2O_3 ou SiO_2). À partir de ces données, nous avons pu proposer une description énergétique simple de l'interface, tenant compte de la structure atomique et de la chimie de l'oxyde [2b] : ce sont des liaisons chimiques (avec mise en commun ou échange d'électrons) qui s'établissent entre les atomes du métal et les deux ions de l'oxyde, comme si ces derniers étaient infiniment dilués dans le métal. Il a alors été possible de proposer une équation pour estimer l'adhésion thermodynamique et le mouillage d'un métal liquide sur un oxyde à partir des enthalpies de mélange du métal avec les éléments constitutifs de l'oxyde. Des expériences ont montré que ce modèle est également valide pour les oxydes conducteurs ioniques et métalliques tels que la zirconite ou les oxydes de titane. Il peut également être utilisé pour décrire les effets d'alliage et sélectionner des additifs métalliques au métal qui permettent de contrôler son mouillage et son adhésion sur un oxyde [3].

L'activité de l'oxygène (ou potentiel chimique d'oxygène, ou encore pression partielle d'oxygène) est un paramètre critique pour les propriétés physico-chimiques des interfaces métal/oxyde. En effet, hormis les systèmes où un métal pur est en équilibre avec son propre oxyde, les systèmes métal-oxyde sont au moins ternaires et, à température constante, l'activité de l'oxygène est un degré de liberté thermodynamique. Cela signifie qu'un métal en contact avec un oxyde sera stable dans une gamme d'activité d'oxygène dont les limites inférieure et supérieure sont respectivement la réduction de l'oxyde et l'oxydation du métal. Entre ces bornes d'activité d'oxygène, les compositions chimiques du métal et de l'oxyde ne changent pratiquement pas, mais celles des surfaces et de l'interface peuvent être très différentes de celles de leurs phases adjacentes : elles peuvent contenir les trois éléments du système, l'oxygène, le métal et le métal de l'oxyde. Ces excès chimiques de surface et d'interface (enrichissement ou déplétion nommés de façon générique adsorption thermodynamique) provoquent une réduction des énergies des surfaces et interfaces correspondantes selon la relation d'adsorption de Gibbs. Si l'on se réfère au schéma simple des *figures 1* et *2*, lorsque les énergies d'interfaces et de surfaces sont modifiées, le mouillage et l'adhésion le sont également. Nous nous sommes alors attachés à comprendre dans quelle mesure les écarts de composition des interfaces dus à des changements de l'activité d'oxygène impactaient le mouillage et l'adhésion entre un métal et un oxyde.

Au début des années 1990, en collaboration avec J. Fouletier, électrochimiste des solides ioniques au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux (LEPMI) de Grenoble, nous avons construit un nouvel outil avec lequel il est possible de moduler l'activité de l'oxygène dans une gamme très large (*i.e.* la pression partielle d'oxygène entre 10^{-20} et 1 atm à 1 000 °C). Nous avons ainsi pu réaliser des expériences de mouillage qui ont permis de conclure sur deux points : (1) la mouillabilité d'un oxyde par un métal pur liquide dépend surtout de la teneur du solide en oxygène, mais pas de ses propriétés de conduction ; et (2) la mouillabilité d'un oxyde par un métal liquide dépend de l'activité d'oxygène du système, mais elle n'est pas

nécessairement améliorée par l'augmentation de celle-ci, car l'adsorption d'oxygène peut réduire l'énergie de surface du métal liquide, celle de l'interface métal liquide/oxyde et celle de la surface de l'oxyde de manière indépendante. Il est

également possible de réduire les énergies de surface de l'oxyde ou celle de l'interface métal/oxyde en réduisant fortement l'activité d'oxygène de façon à augmenter les adsorptions des éléments métalliques à ces interfaces. Ces

actions peuvent avoir un effet bénéfique sur l'adhésion entre les métaux et les oxydes, et peuvent être simplement produites en changeant la pression partielle d'oxygène du système [4].

Depuis ces travaux, la modélisation des interfaces métal/oxyde par des calculs atomistiques *ab initio* s'est largement développée, ainsi que leur observation par microscopie électronique à haute résolution. Ces deux méthodes sont extrêmement sophistiquées et lourdes à mettre en œuvre, mais elles sont essentielles car elles permettent de comprendre en détail la constitution des interfaces à l'échelle atomique, de déterminer l'origine des interactions aux interfaces métal/oxyde et de reboucler sur les données énergétiques obtenues par des études de mouillage. Ces trois approches de la physico-chimie des interfaces sont complémentaires et nécessaires pour une compréhension générale des interfaces métal/oxyde, et donc pour leur contrôle dans les matériaux par la chimie des systèmes.

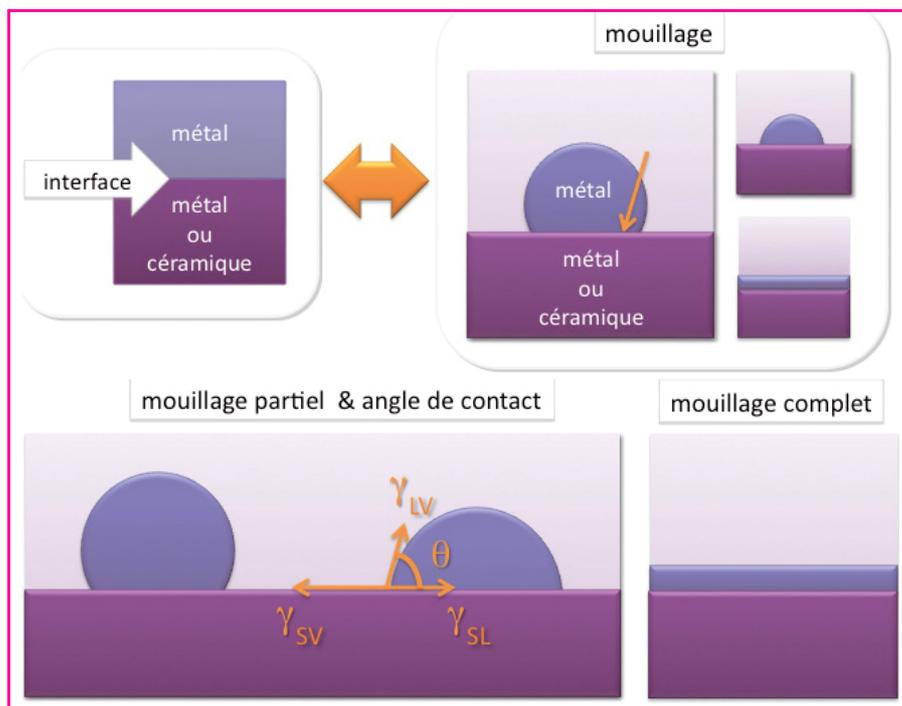


Figure 1 - La chimie des interfaces et la physique du mouillage.

En haut : les interfaces entre deux phases condensées (solide/liquide ou solide/solide) à l'équilibre ont une structure et une chimie qui définissent leur énergie. Les deux premières caractéristiques peuvent être étudiées par microscopie électronique à haute résolution. De leur énergie dépend la propriété de mouillage d'une phase sur l'autre, lorsqu'elles sont à l'équilibre avec une troisième phase (phase vapeur par exemple). La chimie des interfaces est couplée à la physique du mouillage.

En bas : c'est par l'angle de contact θ d'une goutte liquide ou d'un cristal sur un solide que l'on caractérise le mouillage (ou la mouillabilité du solide par le liquide). Cet angle est relié aux énergies de surfaces et d'interface γ du système triphasé par l'équation de Young : $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$, qui correspond à l'équilibre vectoriel des trois énergies d'interfaces liquide/vapeur, solide/vapeur et solide/liquide appliqué à la ligne triple et projeté sur le plan du substrat. On distingue deux états physiques : le mouillage partiel et le mouillage complet où l'angle de contact est nul. Les chercheurs en science des matériaux font également la distinction entre les systèmes bien mouillants ($\theta < 90^\circ$) et les systèmes mal mouillants ($\theta > 90^\circ$) en relation avec le changement de la contribution de l'énergie de surface du liquide (le cosinus change de signe) à diverses propriétés comme l'infiltration du liquide dans une préforme solide qui est spontanée quand le cosinus de l'angle de contact est positif.

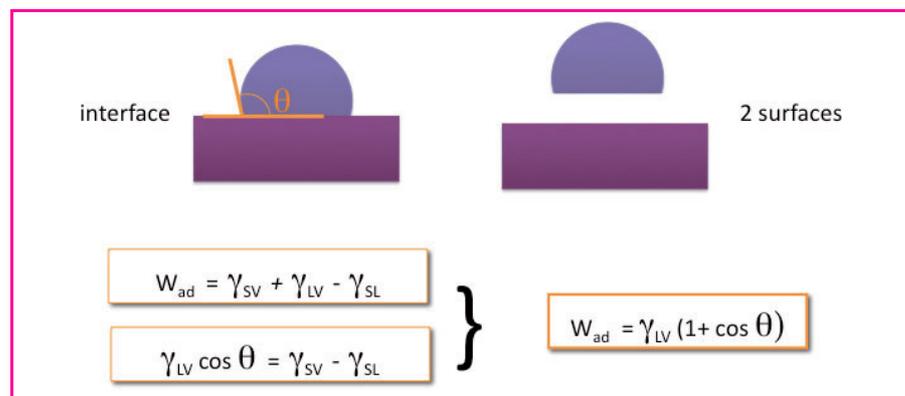


Figure 2 - Le travail d'adhésion W_{ad} est le travail réversible nécessaire pour séparer une interface entre deux phases à l'équilibre et créer les deux surfaces de chacune de ces deux phases en équilibre avec une phase vapeur.

Il est important d'insister sur le fait que les deux surfaces formées ne sont pas « brutes » de séparation mais que leur énergie correspond bien à celle de l'équilibre chimique des surfaces à la coexistence des trois phases. Ainsi, pour des systèmes dans lesquels le composant du liquide est « immiscible » dans le solide, la surface du solide pourra souvent être recouverte d'une couche atomique de l'élément du liquide (ex. cuivre ou argent solide et plomb liquide). Comme indiqué au bas de la figure, le travail d'adhésion est calculé à partir de la mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface du liquide.

Les transitions de mouillage

La possibilité de stabiliser une phase liquide ou solide sous forme d'un film très mince sur une surface ou à une interface (entre deux phases différentes ou entre deux grains d'une même phase) est corrélée à un phénomène appelé mouillage complet où l'angle de contact de la phase formant le film est nul (voir figure 3). C'est en 1977 que J.W. Cahn a publié son article original sur le mouillage critique dans lequel il démontre que dans les systèmes à lacune de miscibilité liquide (où coexistent deux phases liquides dans un certain domaine de température), il existe une température à laquelle se produit une transition de mouillage [5] : en dessous de cette température, une goutte de la phase 1 est sous forme de lentille de la surface de la phase 2, mais au-dessus de cette température, la phase 1 s'étale complètement sur la surface de la phase 2 sous forme d'un film dont l'épaisseur varie avec la quantité de phase 1 (figure 3). Les films mouillants jouent un rôle très important dans l'élaboration et les propriétés des matériaux qui les contiennent. Ils peuvent avoir une action positive : par exemple, un film liquide encapsulant un autre liquide avec lequel il coexiste permet une forte surfusion de celui-ci et offre ainsi la possibilité de maîtriser sa microstructure de solidification [6]. *A contrario*, la présence de films liquides à des joints de grains peut provoquer une perte catastrophique des

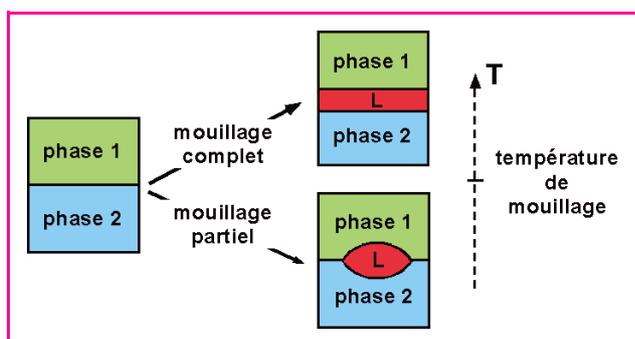


Figure 3 - Le mouillage complet traduit la stabilité d'un film de phase L à une interface entre deux phases 1 et 2, lorsque ces trois phases coexistent ; il correspond à la relation : $\gamma_{12} = \gamma_{L1} + \gamma_{L2}$, où les γ_{ij} sont les énergies des interfaces entre les phases i et j . Il existe une température dite de mouillage, au-dessus de laquelle le mouillage complet a lieu : l'interface 12 sera remplacée par deux interfaces, L1 et L2. En dessous de cette température, le liquide L sera sous forme d'une lentille, si les interfaces sont isotropes.

propriétés mécaniques d'un matériau polycristallin. C'est un problème très sérieux qui apparaît par exemple lors de la mise en forme à haute température d'acier recyclé à partir de carcasses de voitures ; il contient du cuivre issu des fils électriques de l'automobile qui s'immisce sous forme de films liquides aux joints de grains de l'acier provoquant sa fissuration irrémédiable. Les conditions dans lesquelles se forment ces films font actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche sur les phénomènes de fractures intergranulaires qui couplent les effets thermodynamiques que nous venons de décrire à des effets cinétiques et mécaniques.

Nous étudions les transitions de mouillage dans les matériaux inorganiques depuis 1994, à la fois par la modélisation thermodynamique et par une approche expérimentale. C'est en 1996, en collaboration avec P. Wynblatt (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, États-Unis) que nous avons réalisé la première expérience qui validait la théorie de mouillage de Cahn dans les systèmes binaires liquide-liquide métalliques [7]. Cette expérience, réalisée dans le système Ga-Pb, a montré que le liquide riche en plomb mouille complètement le liquide riche en gallium avec lequel il est en équilibre, et ce dans tout le domaine de températures où les deux liquides coexistent. Pour réaliser de telles expériences, il est nécessaire de travailler sous ultravide car les métaux s'oxydent à l'air, et avec des outils qui permettent de détecter la composition chimique d'une surface à l'échelle atomique tels que la microscopie Auger à balayage. D'autre part, une série de mesures d'énergie de surface d'alliages Ga-Pb en fonction de leur concentration en plomb a permis de déterminer que la formation du film mouillant de plomb se faisait par un enrichissement progressif de la surface du gallium en plomb, couche atomique après couche atomique. Ce processus commence dès que quelques dizaines de ppm de plomb sont ajoutées au gallium et bien avant que la phase liquide riche en plomb ne soit stable [8]. Une telle sensibilité de la surface du gallium à des additions de plomb, et plus généralement d'un métal à un autre métal, était tout à fait inattendue. Nous avons ensuite préparé des alliages ternaires Ga-Pb-X pour comprendre comment avancer ou retarder la formation du film de plomb à la surface du gallium. Les éléments ternaires X testés – l'étain et le thallium – n'ont pas été choisis par hasard, mais guidés par la thermodynamique [9]. Nous avons ainsi pu proposer un modèle général sur l'occurrence

de la transition de mouillage dans les systèmes métalliques liquides binaires et ternaires. Ce modèle est basé sur une comparaison des énergies de liaisons chimiques et des énergies des surfaces des métaux impliqués dans les systèmes étudiés. Même s'il est semi-quantitatif, il reste à ce jour le seul qui permette de manipuler les transitions de mouillage à la surface des métaux liquides.

Aujourd'hui, de nombreuses études sur ces phénomènes de formation de film aux interfaces sont consacrées aux interfaces métal/oxyde ou aux joints de grains dans les oxydes. Récemment, M. Tang, W.C. Carter et R.M. Cannon ont proposé des pistes pour prendre en compte les effets de la structure des solides [10], ce qui est essentiel pour pouvoir utiliser ces transitions de mouillage afin de modifier la microstructure des solides polycristallins [11].

L'impact que peuvent avoir les transitions de mouillage dans le domaine des matériaux est maintenant décrit à travers deux exemples.

Les transitions de mouillage à la surface des liquides affectent les transitions de phases et leur microstructure

Avec le support de l'European Space Agency (ESA), nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites de type Co-Cu et Co(-Fe-Ni)-Cu. Les propriétés de tels alliages pour des applications industrielles sont nombreuses, l'une d'entre elles étant la magnétorésistance géante qui résulte d'une dispersion contrôlée de petites particules magnétiques (Co, Fe, Ni) dans une matrice (Cu) qui ne l'est pas.

Notre objectif était de maîtriser la nucléation et la coalescence des précipités liquides de Co(-Fe-Ni) au cours du refroidissement d'un alliage liquide Cu-(Co-Fe-Ni), afin de contrôler la dispersion de cette phase magnétique dans une matrice de cuivre. Pour y aboutir, nous avons utilisé le fait que le diagramme de phases de ces systèmes est similaire à celui du diagramme de phases Ga-Pb, c'est-à-dire qu'il existe une lacune de miscibilité liquide entre le cuivre et un alliage des autres éléments magnétiques, Co, Fe, Ni. Mais cette lacune de miscibilité est métastable, et pour atteindre les bonnes conditions de coexistence, le liquide doit être refroidi rapidement sous sa température d'équilibre à laquelle la phase magnétique solidifie massivement.

Nous avons étudié conjointement les phénomènes de mouillage, de démixtion et de solidification dans ces systèmes qui présentent une lacune de miscibilité liquide métastable [12], et donc les conditions dans lesquelles les alliages liquides d'éléments magnétiques peuvent être encapsulés dans une coquille liquide riche en cuivre, permettant de les surfondre jusqu'au point de fusion du cuivre (figure 4).

Un moyen de tester la configuration de mouillage (partiel ou complet) (voir figures 1 ou 3) est de comparer les énergies de surface des deux liquides en coexistence à celle de l'interface entre les deux liquides : lorsque le mouillage est complet, l'énergie d'interface est strictement égale à la différence des énergies de surface des phases en coexistence (voir l'équation de Young de la figure 1 pour un angle de contact nul). Il est très difficile de faire des expériences systématiques pour mesurer ces grandeurs car de nouveau, il faut travailler dans une enceinte fermée à l'abri de l'oxygène, et à des températures telles qu'il est impossible d'éviter l'évaporation du cuivre. Pour pallier ce problème, nous avons développé des codes pour estimer ces quantités et en déduire la température de mouillage (ou d'encapsulation). Par rapport

aux codes précédemment développés lors des études du système symétrique Ga-Pb, nous avons introduit la dissymétrie des grandeurs thermodynamiques de mélange qui est à l'origine de l'asymétrie de la lacune de miscibilité [14]. Nous avons validé nos modèles avec quelques mesures expérimentales d'énergies de surface et d'interface qui ont pu être réalisées par notre partenaire allemand (I. Egry, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Cologne) et grâce aux données provenant des diagrammes de phases optimisés par notre partenaire italien (L. Battezzati, Université de Turin). Nos estimations dans d'autres plages de températures et de compositions que celles explorées expérimentalement ont ensuite pu être utilisées pour les études de nucléation/croissance/agglomération, et nos codes ont permis d'étudier ces phénomènes dans le ternaire Cu-Co-Fe qui intéresse les industriels ; en effet, ce matériau présente des propriétés magnétiques intéressantes tout en contenant une quantité limitée de cobalt, et son usinage et sa connectabilité sont facilités grâce à la matrice de cuivre qui contient les particules magnétiques cobalt-fer.

Les transitions de mouillage aux joints de grains peuvent détériorer gravement les propriétés mécaniques des matériaux polycristallins

Il est possible que par un jeu particulier des énergies d'interface solide/liquide et des joints de grains, des films liquides formés de l'un ou de plusieurs des constituants d'un système soient stables à ces joints de grains, et que les propriétés mécaniques d'un matériau polycristallin en soient sévèrement affectées. Ce phénomène reste mal décrit malgré une recherche soutenue depuis environ quarante ans. Sous contrainte, il est nommé « fragilisation par les métaux liquides » et correspond à la propagation très rapide de fractures intergranulaires fragiles dans les matériaux polycristallins ; cela est dû à la présence d'un film liquide ou quasi-liquide le long de ces joints [15-16]. On pourrait croire que ce phénomène correspond à une corrosion des joints de grains résultant d'une réaction chimique de dissolution entre les éléments constitutifs des grains solides et l'élément fragilisant. L'expérience montre qu'il en est tout autrement : la fragilisation « liquide » aux joints de grains se produit dans des systèmes binaires tels que Cu-Bi et Ni-Pb qui sont justement parmi les moins réactifs (interactions répulsives entre les éléments du liquide et du solide). La pénétration de l'espèce fragilisante sous forme de films aux joints de grains qui résulte des propriétés interfaciales entre les solides et les liquides est favorisée par l'absence de réaction volumique. Mais tous les joints de grains ne sont pas le lieu de cette pénétration du fait de l'anisotropie de leur énergie.

À partir de 2002, nous avons développé des codes de calcul d'énergie de joint de grains, afin de mettre en équation les paramètres qui définissent la condition de mouillage complet aux joints de grains dans les systèmes métalliques [17]. Le calcul de l'énergie de joint de grains dans un solide est plus compliqué que celui de l'énergie d'une surface solide car, alors que le plan d'une surface est défini par trois directions cristallographiques, celui d'un joint de grains en nécessite cinq : les trois directions définissant le plan d'un des grains, puis deux autres dans le plan accolé de l'autre

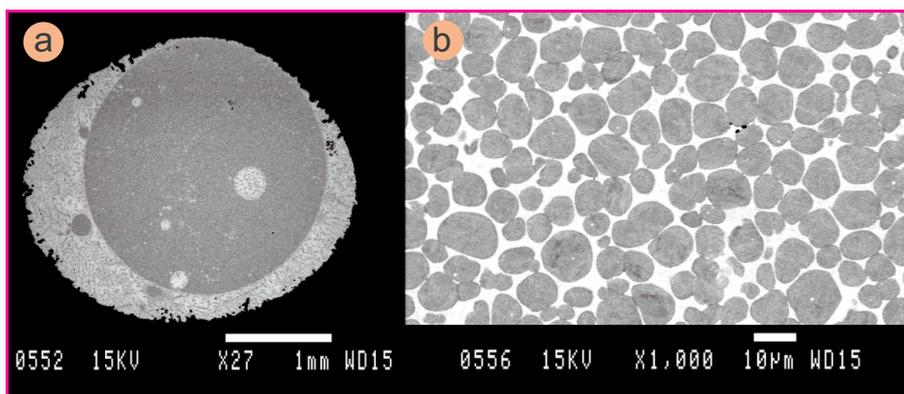


Figure 4 - Images en électrons rétrodiffusés de section d'échantillons Co-Cu après démixtion métastable et solidification.

a) Phase liquide riche en Co (gris foncé) encapsulée dans une coquille de liquide riche en Cu (gris clair), illustrant le phénomène de mouillage complet. À cause de la gravité, le liquide encapsulant a tendance à être localisé vers le bas de l'échantillon, mais son épaisseur reste macroscopique au sommet de l'échantillon. b) Microstructure du cœur liquide riche en Co stabilisée par le mouillage complet : une nouvelle démixtion du cœur liquide riche en Co s'est produite au cours de la descente en température. Elle a généré des globules de Co séparés par des films macroscopiques de Cu.

Avec l'aimable autorisation de S. Curiotto, CINaM, Marseille [13].

grain (le troisième axe de ce plan étant perpendiculaire au plan du joint commun aux deux grains, il est déjà défini pour le plan du premier grain). Aujourd'hui, nous disposons, comme pour les surfaces liquides, d'un outil qui permet d'estimer semi-quantitativement les conditions de mouillage complet d'un joint de grains en fonction de sa désorientation. Ces modèles nous guident dans la définition des expériences à mener pour comprendre les transitions de mouillage aux interfaces, nous permettent de comprendre si elles sont corrélées à la dégradation des matériaux polycristallins et d'envisager des remèdes en intervenant sur la chimie des interfaces par des ajustements de composition des phases volumiques.

Ces travaux ont un impact sur les systèmes métalliques que nous savons maintenant traiter, mais aussi sur d'autres types de matériaux (céramiques ou composites métal-céramique). Cependant, il reste encore beaucoup de questions ouvertes dans le domaine de la stabilité de films minces aux joints de grains d'un matériau, en particulier dans les céramiques. De nombreux artefacts peuvent se produire au cours des expériences du fait d'un manque de contrôle du taux d'impuretés des céramiques (oxydes, nitrures ou carbures) et à cause des températures très élevées à mettre en œuvre pour faire les expériences. Et pour l'instant, la modélisation des liaisons ioniques et covalentes reste bien difficile à réaliser du fait que les interactions chimiques y sont à plus longue portée que dans les métaux.

Mouillage et anisotropie

Dans cette partie, nous tenterons de présenter les origines physico-chimiques de la perturbation des mesures de mouillage, et plus particulièrement celles qui sont liées à l'anisotropie des solides et à la morphologie et l'hétérogénéité de leurs surfaces.

En principe, il est facile de faire une expérience de mouillage puisqu'il suffit de mesurer l'angle de contact d'une goutte posée (de l'ordre de quelques mm³) sur une surface solide plane à partir de l'image de son profil (voir figure 1). Si la surface du solide est parfaitement homogène et lisse, cet angle de contact est relié aux énergies de surfaces (solide et liquide) et à celle de l'interface solide/liquide par la relation de

Young (*figure 1*), et donc à la chimie du système triphasé étudié (ici solide, liquide, vapeur). Ces aspects ont été discutés précédemment.

Cependant, les mesures d'angles de contact sur un même système, réalisées par différents auteurs, peuvent varier de façon importante, et ceci principalement pour deux raisons : (1) les surfaces sur lesquelles les mesures sont réalisées sont hétérogènes dès que leur aire dépasse quelques microns ; (2) les énergies des interfaces avec des solides sont intrinsèquement anisotropes s'ils sont cristallins et dépendent de l'orientation cristallographique de la surface du substrat. Il est donc nécessaire de caractériser ces hétérogénéités et anisotropies pour pouvoir corrélérer angles de contact et énergies d'interface, tout en gardant à l'esprit que la mesure du mouillage de liquides métalliques est délicate du fait des contraintes expérimentales liées à la température et à la réactivité des métaux liquides avec l'atmosphère et/ou les substrats avec lesquels ils sont en contact.

Dès 1989, nous avons constaté que les hétérogénéités chimiques et la rugosité des surfaces solides avaient un fort impact sur leur mouillabilité macroscopique : il était très difficile de mesurer de façon reproductible un angle de contact sur des solides polycristallins dont les surfaces sont constituées de grains d'orientations différentes, souvent frittés avec une phase additionnelle localisée aux joints de grains, dont la présence même affecte la planéité de la surface. Par ailleurs, même en polissant la surface du solide jusqu'à des échelles submicrométriques, une rugosité subsistait.

Pour pouvoir quantifier ces effets d'hétérogénéité et de topographie d'un solide sur son mouillage, nous avons réalisé des expériences sur des surfaces solides dont on contrôlait les défauts (chimie, forme, répartition) sur plusieurs gammes de longueurs entre le nanomètre et la dizaine de microns [18]. À cette époque, cette approche était très originale du fait qu'elle tirait parti de la grande variabilité chimique du mouillage des métaux liquides sur les métaux et les oxydes, ainsi que des méthodes de gravure lithographique développées pour les matériaux pour la microélectronique.

La question fondamentale était la suivante : connaissant l'angle de contact d'un liquide sur chacune des portions homogènes d'une surface solide, est-il possible de déterminer l'angle de contact macroscopique qu'un liquide adoptera sur une telle surface, et peut-on le mesurer ?

Si la taille des défauts est bien inférieure à la longueur capillaire (de l'ordre du mm pour les métaux liquides), le mouillage à l'équilibre macroscopique peut être calculé par une relation proposée par Cassie et Baxter en 1948 connaissant la répartition, la taille et la forme des défauts, ainsi que leur mouillabilité intrinsèque [19]. Cependant, il est pratiquement impossible de mesurer un angle de contact d'équilibre macroscopique sur une surface réelle car, avant d'atteindre sa position d'équilibre, la ligne triple solide-liquide-vapeur d'une goutte ou d'un ménisque qui se déplace dans un champ de défauts de mouillabilité variable peut se trouver bloquée. Il est en effet énergétiquement plus favorable pour la ligne triple de stationner sur des zones moins bien mouillées lorsque le liquide avance sur la surface solide et mieux mouillées lorsque le liquide recule, c'est-à-dire se rétracte de la surface solide. Il existe donc une hystérésis de mouillage bornée par un angle d'avance maximum et un angle de recul minimum dont les valeurs dépendent de la position de la ligne triple sur les défauts de la surface. Cette hystérésis est beaucoup plus facile à

mesurer qu'un angle de contact d'équilibre, mais elle est beaucoup plus difficile à interpréter, car maintenant ce sont les parties de la surface sur lesquelles la ligne triple repose qui vont définir l'angle de contact macroscopique. Pour pouvoir quantifier l'effet des hétérogénéités sur le mouillage, nous avons donc entrepris des expériences sur des surfaces hétérogènes les plus simples possible.

À partir de silicium monocristallin, nous avons préparé des surfaces planes et chimiquement binaires constituées de silicium et de silice (voir *figure 5*). L'une de ces deux phases est distribuée sous forme d'un réseau hexagonal de disques dont le diamètre et l'écartement sont modulés de façon à changer la fraction surfacique de l'une des phases. En comprimant et étirant des ponts liquides d'étain formés entre deux de ces substrats modèles binaires Si-SiO₂, il est possible de déplacer leur ligne triple de façon contrôlée. Nous avons ainsi pu montrer pour la première fois que les disques ne bloquent la ligne triple que dans une seule direction : en avance lorsque les défauts sont moins bien mouillés que la surface/matrice et en recul lorsqu'ils sont mieux mouillés. La relative simplicité de l'hétérogénéité des surfaces explorées a permis de proposer une quantification de l'hystérésis de mouillage basée sur la longueur de ligne triple sur les défauts [18]. Il faut noter que pour réaliser de telles mesures, de nouvelles techniques en environnement contrôlé (vide ou gaz neutre) et à haute température ont été développées pour permettre de déplacer la ligne triple d'une goutte ou d'un ménisque à une vitesse très faible (micron/min).

Lorsqu'une surface est chimiquement homogène, comme celle d'un monocristal, mais rugueuse, l'interprétation des expériences se complique car chaque changement local de pente de la surface à l'échelle de la rugosité correspond à un changement local de mouillabilité (l'angle de contact dans un plan horizontal d'une surface solide inclinée d'un angle α est égal à $\theta + \alpha$ [20]). À cela s'ajoute le fait qu'à un changement d'orientation d'une surface cristalline correspond un changement de mouillabilité additionnel [21]. Une surface rugueuse réelle est donc hétérogène sur plusieurs échelles de longueur, du nanomètre à la centaine de microns, et les défauts sont tellement proches, voire contigus, qu'ils agissent de manière coopérative.

Il s'avère donc impossible de créer une rugosité contrôlée s'approchant un tant soit peu d'une rugosité réelle. De ce fait, nous avons décidé de travailler à la fois sur des surfaces réelles et sur des surfaces de « rugosité » extrêmement simple.

Nous avons d'abord mesuré l'hystérésis de mouillage de différents métaux liquides (Al, Sn, Cu) sur des surfaces de saphir (alumine monocristalline) de rugosité croissante mais aléatoire [22]. Deux effets majeurs ont été identifiés : (1) une hystérésis de mouillage beaucoup plus large que pour des surfaces ne contenant que des défauts chimiques, et qui, si l'angle de contact de Young (sur la surface parfaitement lisse) est suffisamment faible, croît avec la rugosité, et (2) l'apparition de poches de gaz submicroniques aux interfaces liquide/solide très rugueuses lorsque le mouillage intrinsèque correspond à des angles de contact élevés. Le liquide n'épouse plus les défauts du solide, il ne pénètre plus dans les vallées les plus étroites de la surface et se retrouve en sustentation sur les sommets de la rugosité. C'est le phénomène d'interface composite qui avait déjà été observé au milieu des années 1960 [23], et que nous avons pu quantifier grâce à nos expériences (*figure 5*). Il a été renommé effet « feuille de lotus » ou « superhydrophobicité », lorsque

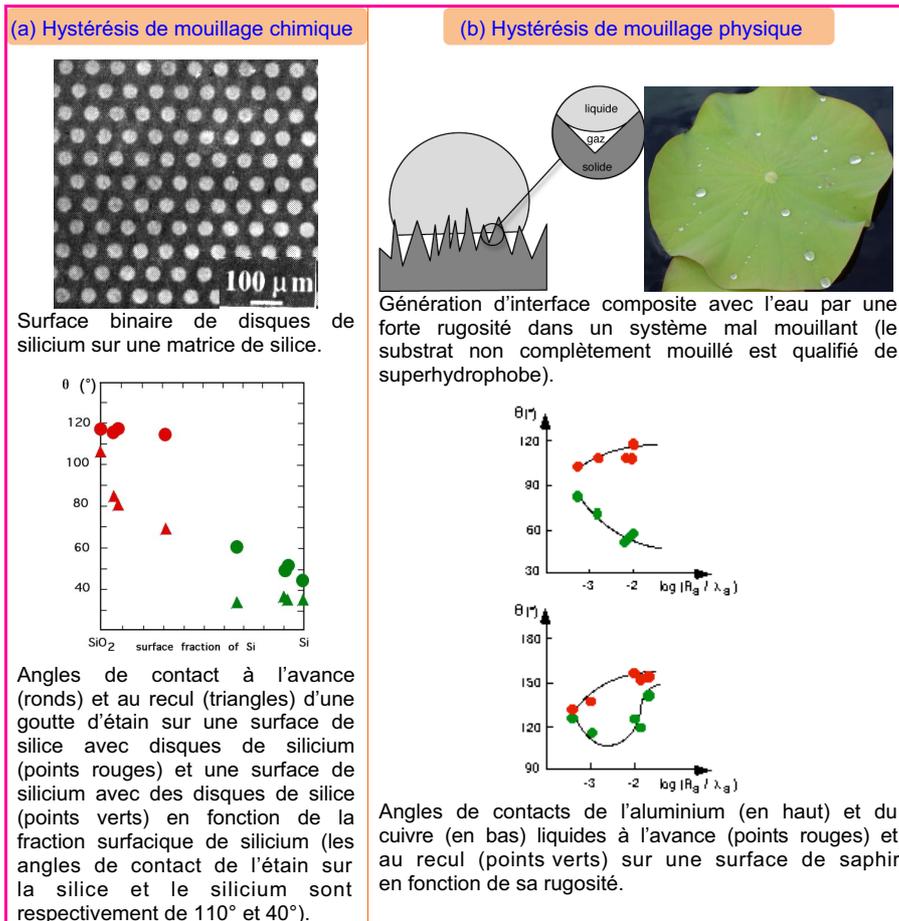


Figure 5 - Angle de contact de Young et hystérésis de mouillage chimique et physique.

a) Sur une surface de SiO_2 où sont distribués des disques de silicium, l'angle de contact d'avance (ronds rouges) est constant alors que l'angle de contact de recul (triangles rouges) diminue quand la quantité de silicium augmente. À l'inverse, quand la surface matrice est du silicium, c'est l'angle de contact de recul (triangles verts) qui reste constant et l'angle d'avance (ronds verts) qui augmente avec la quantité de SiO_2 . b) La rugosité du saphir peut être quantifiée par le rapport de R_a sur λ_a qui sont les hauteurs et longueurs d'onde moyennes de ses aspérités. Les graphes montrent les angles d'avance maximum (rouges) et de recul minimum (verts) mesurés pour différentes rugosités. Dans le cas de l'aluminium, typique d'un système à angle de contact inférieur à 90° , l'hystérésis augmente avec la rugosité. Dans le cas du cuivre, typique d'un système à angle de contact supérieur à 90° , une forte rugosité fait disparaître l'hystérésis car le liquide n'est plus en contact qu'avec les sommets de la rugosité et les vallées restent sèches, et l'interface solide/liquide est « composite ».

les expériences sont réalisées avec des liquides à température ambiante (voir la colonne de droite de la figure 5). Il faut noter que lorsque l'interface solide/liquide devient composite, il se produit une transition de mouillage spectaculaire lors de laquelle l'hystérésis de mouillage devient pratiquement nulle et l'angle de contact devient très grand. Des gouttes posées sur une telle surface sont très mobiles.

Le mouillage sur des surfaces rugueuses aléatoires reste à l'heure actuelle très difficile à quantifier car la rugosité existe sur plusieurs échelles, depuis la longueur capillaire jusqu'au nanomètre. Le développement d'outils de mesure de la topographie d'une surface ouvre de larges possibilités pour l'étude expérimentale de phénomènes relevant du domaine de la micro- et nanofluidique. À titre d'exemple, on peut citer un travail récent engagé à l'instigation du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Cadarache et en collaboration avec le Laboratoire de contrôle non destructif (LCND) d'Aix-en-Provence, dont l'objectif a été de déterminer l'origine des problèmes de couplage acoustique constatés lors du contrôle par ultrasons des structures immergées dans les bains métalliques liquides des centrales nucléaires. Nous avons découvert que le problème avait pour origine la présence de poches de gaz interrompant

l'interface solide/liquide (donc un effet similaire à la « superhydrophobicité »). Le contact effectif solide/liquide a été quantifié en mesurant l'hystérésis de mouillage d'un pont liquide formé entre deux substrats de rugosité contrôlée à l'échelle du micron [24]. Il a ainsi pu être montré qu'une discontinuité d'interface solide/liquide de l'ordre de 5 % atténue dramatiquement la propagation des ultrasons de 90 % [25] !

Le mouillage de très petites phases et l'anisotropie d'énergie d'interface

L'étude du mouillage de phases de tailles submicronique et nanométrique est d'importance capitale pour la maîtrise de la stabilité des nanomatériaux. En effet, alors qu'il faut une année, à température ambiante, à un atome pour diffuser d'un côté à l'autre d'une particule d'or de 10 nm, il ne lui faut que 30 secondes lorsque la particule fait 10 μm [26] ! Il faut donc s'attendre à voir les interfaces de petites phases en contact avec des solides se mettre à l'équilibre chimique, structural et capillaire en quelques minutes, en particulier lorsque la température atteint plusieurs centaines de degrés. Nous avons eu l'occasion d'observer *in situ* ces phénomènes de mise en équilibre capillaire lorsque nous avons étudié le mouillage de gouttelettes submicroniques de gallium sur la surface d'un monocristal de plomb de quelques microns (figure 6). Nous avons constaté que la morphologie et la localisation de petites phases dépend essentiellement de l'anisotropie des énergies des interfaces avec les solides [27]. Nous avons alors poursuivi l'étude des cristaux (et des gouttes) de taille micrométrique, car ces

objets peuvent être mis à l'équilibre par diffusion de surface dans des temps raisonnables, et ils sont observables par microscopie électronique ou microscopie à champ proche. Le travail réalisé jusqu'à présent sur les petits objets remet en question deux hypothèses simplificatrices : (1) le schéma classique de la goutte posée selon lequel l'interface avec le solide et sa surface restent systématiquement coplanaires, et (2) l'isotropie des énergies et la forme des interfaces. Ci-après, sont présentés deux exemples qui illustrent la démarche que l'on peut adopter pour investir ce domaine de recherche sur les nanomatériaux.

De la forme d'équilibre du substrat sous un cristal ou une goutte

La coplanarité de la surface du solide et de l'interface solide/liquide ou solide/solide classiquement admise lorsqu'une goutte ou un cristal est posé sur un solide (schéma de la figure 1) n'est qu'une hypothèse simplificatrice qui n'est plus valide lorsque ces interfaces solide/phase condensée peuvent atteindre rapidement leurs formes d'équilibre. C'est ce que nous avons observé pour des gouttelettes de plomb sur du cuivre [28] ou des cristaux de cuivre sur saphir (Al_2O_3) [29]

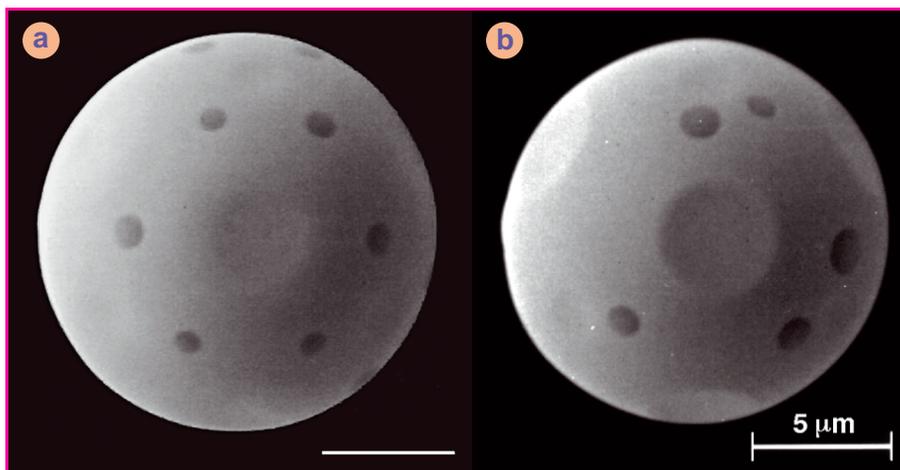


Figure 6 - Anisotropies de mouillage et d'énergie de surface.

L'anisotropie de mouillage pilote la position de gouttes de gallium (gris foncé) sur un monocristal de plomb (gris clair) dont l'énergie de surface est anisotrope.

a) En dessous de 560 °K, les gouttes sont centrées sur les orientations {210} dont l'énergie libre de surface est la plus élevée (et où le mouillage est le meilleur) ; b) au-dessus de 560 °K, la préfusion de surface de plomb « efface » l'anisotropie de mouillage sur les parties arrondies du cristal de plomb, et l'on assiste à la coalescence des gouttelettes de gallium [27].

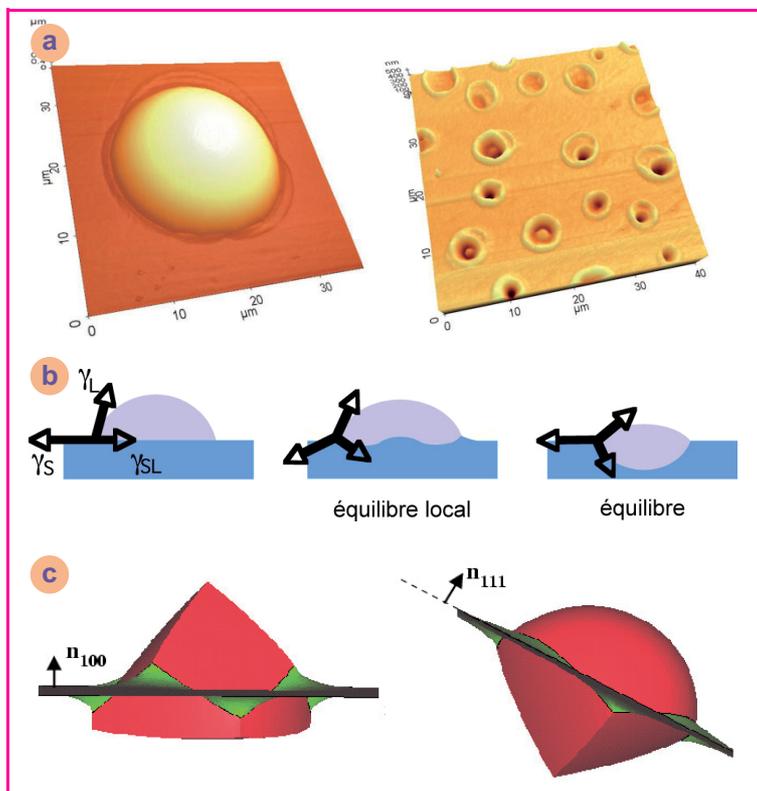


Figure 7 - Arêtes de mouillage et formes de particules à une interface.

a) Arêtes de mouillage dans le système Pb-Cu (images AFM) ; à gauche, arêtes de mouillage sur le pourtour d'une goutte de plomb solidifiée, de 20 microns de diamètre de contact, sur une surface de Cu(100) ; à droite, ensemble d'arêtes de mouillage laissées dans le cuivre par des gouttes de plomb d'environ 1 micron, après leur évaporation [28].

b) Schéma de la mise en équilibre de l'interface solide/liquide, passant par la formation d'arêtes de mouillage dans le cas de surfaces et interfaces isotropes.

c) Formes calculées de particules anisotropes à un joint de grains isotrope (vert). À la périphérie de la particule, du fait de son facetage, le joint de grains n'est plus dans un plan.

(figure 7a). Les principales étapes du processus de mise à l'équilibre de l'interface avec le solide dans le cas où les énergies de toutes les interfaces seraient isotropes sont schématisées sur la figure 7b. La première étape est la formation d'arêtes de mouillage à la ligne triple pour assurer

l'équilibre local de la somme vectorielle des énergies d'interfaces qui doit être nulle [30]. C'est un phénomène analogue à la gravure de sillons intergranulaires observée lorsqu'un joint de grains émerge à la surface d'un solide [31]. Ces arêtes évoluent sous l'effet de la diffusion dans le liquide, qui est le mécanisme par lequel elles se forment, et de la diffusion à la surface du solide qui est le mécanisme qui les « efface ». *In fine*, pour ce cas où nous avons supposé les énergies d'interface et des surfaces isotropes, la forme d'équilibre de l'interface est une portion de sphère (figure 7b) et le solide est censé tendre vers la forme d'une lentille, comme celle prise par une goutte d'eau posée à la surface de l'huile.

L'impact de ces résultats sur les mesures de mouillage et la forme d'équilibre de petites phases supportées est majeur. Les changements morphologiques observés ne peuvent pas être négligés ; ils se produisent à des températures bien inférieures aux points de fusion des substrats ($< 0,5 T_f$) et en des temps relativement courts (moins d'une heure). Il est clair que ces phénomènes devront être pris en compte dans des études impliquant des particules nanométriques. Par exemple, ils pourraient intervenir sur les propriétés catalytiques de nanoparticules métalliques déposées sur des oxydes.

Il est clair que ces phénomènes devront être pris en compte dans des études impliquant des particules nanométriques. Par exemple, ils pourraient intervenir sur les propriétés catalytiques de nanoparticules métalliques déposées sur des oxydes.

Forme d'équilibre d'une particule à un joint de grains et anisotropie

La morphologie d'équilibre d'une particule à une interface se complique lorsque les énergies d'interface et/ou de surface sont anisotropes, ce qui est intrinsèquement lié à la cristallinité des solides. En particulier, une surface ou une interface avec un solide peut être facetée, ce qui impose une forme d'interface avec des parties planes [21]. En collaboration avec W.C. Carter (MIT, Cambridge, États-Unis), nous avons étudié la forme tridimensionnelle de particules anisotropes et de l'interface où elles résident. Nous avons calculé que la forme d'une interface (surface ou joint de grains) autour de particules facetées qui y sont attachées n'est pas plane (figure 7c) [32]. Les conséquences de ce résultat sont nombreuses, que ce soit dans le cas des joints de grains, pour lesquels il faudrait probablement revisiter le problème de leur ancrage par des précipités au cours de leur migration (« Zener pinning »), ou encore, dans le cas de particules facetées attachées à une surface, où nous pouvons penser tirer parti des courbures qu'elles génèrent dans le plan de cette surface pour les auto-organiser.

Conclusion

Les études couplées de la chimie des interfaces et de la physique du mouillage sont au centre de sujets de recherche d'une grande richesse pour comprendre la microstructure et les propriétés des matériaux multiphasés et en contrôler l'élaboration. Les travaux de ce type nécessitent d'associer des compétences dans des domaines très variés de la science des matériaux. L'interdisciplinarité permet de réduire la complexité d'un problème à un ensemble de questions simples sur lesquelles on peut travailler en étudiant des systèmes modèles permettant de répondre

à chacune des questions posées. Les outils théoriques tels que la thermodynamique sont indispensables à la compréhension et la rationalisation des phénomènes étudiés dans les systèmes modèles. Enfin, l'analyse interdisciplinaire des problèmes posés pour les applications reste une source intarissable de nouvelles recherches sur les matériaux.

Références

- [1] Baram M., Chatain D., Kaplan W.D., Nanometer-thick equilibrium films: the interface between thermodynamics and atomistics, *Science*, **2011**, 332, p. 206.
- [2] a) Chatain D., Rivollet I., Eustathopoulos N., Adhésion thermodynamique dans les systèmes non-réactifs métal liquide-alumine, *J. Chim. Phys.*, **1986**, 83, p. 561 ; b) *ibid*, Estimation du travail d'adhésion et des angles de contact dans les systèmes non-réactifs métal-oxyde ionocovalent, *J. Chim. Phys.*, **1987**, 84, p. 201.
- [3] Chatain D., Coudurier L., Eustathopoulos N., Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems, *Rev. Phys. Appl.*, **1988**, 23, p. 1055.
- [4] a) Chatain D., Chabert F., Ghetta V., Fouletier J., New experimental setup for wettability characterization under monitored oxygen activity. I. Role of oxidation state and defect concentration on oxide wettability by gold, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76, p. 1568 ; b) *ibid*, II, Wettability of sapphire by silver-oxygen melts, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, 77, p. 197.
- [5] Cahn J.W., Critical point wetting, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, p. 3667.
- [6] Egry I., Ratke L., Kolbe M., Chatain D., Curiotto S., Battezzati L., Johnson E., Pryds N., Interfacial properties of immiscible Co-Cu alloys, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, p. 1979.
- [7] Chatain D., Wynblatt P., Experimental evidence for a wetting transition in liquid Ga-Pb alloys, *Surface Science*, **1996**, 345, p. 85.
- [8] Serre C., Wynblatt P., Chatain D., Study of wetting-related adsorption transition in the Ga-Pb system. 1. Surface energy measurements of Ga-rich liquids, *Surface Science*, **1998**, 415, p. 336.
- [9] Serre C., Chatain D., Wynblatt P., Muris M., Bienfait M., Surface energy, adsorption and wetting transitions in ternary liquid alloys, *Mater. Mater. Trans.*, **2001**, 32A, p. 2851.
- [10] Tang M., Carter W.C., Cannon R.M., Grain boundary transitions in binary alloys, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 075502.
- [11] Dillon S.J., Tang M., Carter W.C., Harmer M.P., Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science, *Acta Materialia*, **2007**, 55, p. 6208.
- [12] Egry I., Herlach D.M., Kolbe M., Ratke L., Reutzel S., Perrin C., Chatain D., Surface tension, phase separation and solidification of undercooled cobalt-copper, *Adv. Eng. Mater.*, **2003**, 5, p. 819.
- [13] Curiotto S., Battezzati L., Johnson E., Pryds N., Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu-Co-Ni alloys, *Acta Materialia*, **2007**, 55, p. 6642.
- [14] Antion C., Chatain D., Surface and interface energies of binary subregular liquid alloys and wetting transitions, *Surface Science*, **2007**, 601, p. 2232.
- [15] Nicholas M.G., Old C.F., Liquid metal embrittlement, *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, p. 1.
- [16] Joseph B., Picat M., Barbier F., Liquid metal embrittlement: a state-of-the-art appraisal, *European Physical Journal - Applied Physics*, **1999**, 5, p. 19.
- [17] a) Wynblatt P., Chatain D., Anisotropy of segregation at grain boundaries and surfaces, *Metallurgical and Materials Transactions*, **2006**, 37A, p. 2595 ; b) *ibid*, **2007**, 38A, p. 438.
- [18] De Jonghe V., Chatain D., Experimental study of the wetting hysteresis on surfaces with controlled geometrical and/or chemical defects, *Acta Metallurgica et Materialia*, **1995**, 43, p. 1505.
- [19] Cassie A.B.D., Baxter S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, p. 546.
- [20] Eick J.D., Good R.J., Neumann A.W., Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, 53, p. 235.
- [21] Chatain D., Anisotropy of wetting, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2008**, 38, p. 45.
- [22] De Jonghe V., Chatain D., Rivollet I., Eustathopoulos N., Contact angles hysteresis due to roughness in four metal/sapphire systems, *J. Chim. Phys.*, **1990**, 87, p. 1623.
- [23] Dettré R.H., Johnson R.E. Jr, Contact angle, in Wettability and adhesion, *Adv. Chem. Ser.*, **1964**, 43, p. 136.
- [24] Chatain D., Lesueur C., Baland J.-P., Wetting of Pb on oxidized micropatterned Si wafers, *Langmuir*, **2006**, 22, p. 4230.
- [25] Paumel K., Moysan J., Chatain D., Corneloup G., Berton J.L., Baqué F., Modelling of ultrasound transmission through a solid-liquid interface comprising a network of gas pockets, *J. Appl. Phys.*, **2011**, 4, p. 044910.
- [26] Min Y., Akbulut M., Kristiansen K., Golan Y., Israelachvili J., The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, p. 527.
- [27] Cheng W.C., Chatain D., Wynblatt P., Observations of anisotropic wetting in solid-liquid Pb-Ga alloys, *Surf. Sci.*, **1995**, 327, p. L501.
- [28] Chatain D., Galy D., Epitaxy of Pb crystal on Cu, *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, p. 7769.
- [29] Ghetta V., Chatain D., Morphologies adopted by Al₂O₃ single-crystal surfaces in contact with Cu droplets, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85, p. 964.
- [30] Saiz E., Tomsia A.P., Cannon R.M., Ridging effect on wetting and spreading of liquids on solids, *Acta Mater.*, **1998**, 46, p. 2349.
- [31] Mullins W.W., Theory of thermal grooving, *J. Appl. Phys.*, **1957**, 28, p. 333.
- [32] Siem E.J., Carter W.C., Chatain D., The equilibrium shape of anisotropic interfacial particles, *Philosophical Magazine*, **2004**, 84, p. 991.



Dominique Chatain

est directrice de recherche au CNRS, responsable du département NanoMatériaux et Réactivité au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM)*. Elle a reçu la **Médaille d'argent du CNRS en 2010**.

* Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, CINaM-CNRS UPR 3118, Campus de Luminy, case 913, F-13288 Marseille Cedex 09.
Courriel : chatain@cinam.univ-mrs.fr



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org