HAL
open science

Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif

Olivier Dezellus

To cite this version:

Olivier Dezellus. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2000. Français. NNT : . tel-00009773

HAL Id: tel-00009773

https://theses.hal.science/tel-00009773

Submitted on 19 Jul 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : "Science et Génie des Matériaux"

préparée au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques
dans le cadre de l'École Doctorale ***"Matériaux et Génie des Procédés"***

présentée et soutenue publiquement

par

Olivier DEZELLUS

Soutenance prévue le 12 mai 2000

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE MOUILLAGE REACTIF

Directeur de thèse :

Nicolas EUSTATHOPOULOS

JURY

M.	Yves Bréchet	Président
M	Andreas Mortensen	Rapporteur
M.	Patrick Gas	Rapporteur
M.	Alberto Passerone	Examinateur
M.	Fiqiri Hodaj	Examinateur
M.	Nicolas Eustathopoulos	Examinateur

Table des matières

Introduction générale 13

Partie I: Synthèse bibliographique 15

Chapitre 1: Equations fondamentales du mouillage 18
I - Cas d'une surface solide idéale 18
II - Cas d'une surface solide réelle 21
II.1 - Effet de la rugosité 21
II.2- Effets des défauts chimiques 26
III - Conclusions 27

Chapitre 2: Aspect dynamique du mouillage 28
I - Le mouillage non-réactif 28
I.1 Mouillage spontané et mouillage forcé 28
I.2 - Expression de la force motrice 30
I.3 - La dissipation visqueuse 30
I.4 - La déformation du substrat 32
I.5 - Conclusions 33
II - Le mouillage réactif 34
II.1 - Le mouillage dissolutif 34
II.1.1 - Dissolution sans modification des grandeurs interfaciales 34
II.1.2 - Dissolution avec modification des grandeurs interfaciales 35
II.2 - Formation d'une troisième phase tridimensionnelle 36
II.2.1 - Le modèle de couplage à la ligne triple 36
II.2.2 - Le modèle de Saiz et al. 41
II.2.3 - Le modèle de Meier et al. 42
III - Conclusions 42

Chapitre 3: Revue bilbiographique du mouillage du carbone par les métaux liquides 44
I - Le Carbone 44
I.1 - La structure graphite 44
I.2 - Le pseudo-monocristal de graphite 45
I.3 - Le carbone vitreux 45
II - Revue des résultats expérimentaux de mouillage 47

II.1 - Les systèmes non-réactifs 47
II.1.1 - Les résultats expérimentaux 48
II.1.2 - Interprétation 50
II.2 - Les systèmes réactifs 51
II.2.1 - Les métaux ferreux 52
II.2.2 - Les métaux conduisant à la formation de carbures stables 53
II.2.3 - Les éléments d'alliage réactifs 54
III - Conclusions 56

Conclusion de la partie I 58

Références de la partie I 62

Partie II: Approche expérimentale 63
I – Les méthodes utilisées 66
I.1. - Méthode de la goutte posée 66
I.2 - Variante de la goutte "déposée" 68
I.3 - Variante de la goutte "transférée" 70
I.4 - Mesure de l'énergie de surface du liquide 71
I.4.1 - Méthode de la goutte posée 71
I.4.2 - Limitations de la méthode de la goutte posée classique 73
I.4.3 - La méthode de la large goutte 73
II - Installations expérimentales 74
II.1 - Le four métallique vertical 75
II.2 - Le four métallique horizontal 76
III - Système d'acquisition du profil de la goutte 77
III.1 - Projection sur un écran 77
III.2 - Photographie 77
III.3 - Enregistrement vidéo couplé à un système informatique 77
IV - Atmosphère 80
V - Le Carbone 80
V.1 - Présentation générale 80
V.3 - Rugosité 81
V.3.1 - Rugosité du carbone vitreux 82
V.3.2 - Rugosité du pseudo-monocristal 83
VI - Les alliages 83
VII - Caractérisation 84

Conclusions de la partie II 85

Références de la partie II 86

Partie III: Etalement contrôlé par la cinétique réactionnelle - Etude des alliages Me-Si/C 87

Chapitre 1: Résultats expérimentaux 90
I - Le cas non-réactif 90
I.1 Le cuivre pur 90
I.1.1 – Résultats de mouillage 90
I.1.2– Caractérisation de l'interface 91
I.2 - L'alliage non-réactif Cu-10at%Si 91
I.2.1 - Résultats de mouillage 92
I.2.2 - Caractérisation 95
II– Le cas réactif: les alliages Cu-Si riches en silicium 96
II.1 – Description des résultats d'une expérience type: Cu-40at%Si/C_v 96
II.1.1 – Le mouillage 96
II.1.2 – Caractérisation 99
II.2 – Effet de la teneur en silicium 101
II.3 – Effet de la température 105
II.4 – Effet de la matrice métallique 106
II.5 – Effet de la structure du substrat 108
II.6 - Effet de la masse de la goutte 113
II.7 - Effet d'une perturbation de la configuration du système 116
II.7.1 - Diminution du rayon de base 116
II.7.2 - Augmentation du rayon de base 118
II.8 - Expérience spécifique sur le produit de réaction 119
III - Etude des systèmes Cu-B/C et Sn-Ti/C 121
III.1 - Le système Cu-13at%B/C_v 121
III.1.1 - La cinétique d'étalement 122
III.1.2 - Caractérisation de l'interface 123
III.1.3 - Expérience de mouillage sur le produit de réaction 124
III.2 - Le système Sn-2at%Ti/C_v 126
III.2.1 - Les cinétiques d'étalement 126
III.2.2 - Caractérisation de l'interface liquide/solide 129

III.3 - Résumé 131

Chapitre 2: Interprétation 132
I - Etude thermodynamique du système Cu-Si/C 132
I.1 Coupe isotherme schématique du diagramme Cu-Si-C 132
I.2 - Choix des données thermodynamiques 134
I.3 – Résultats 134
II – Les angles caractéristiques 135
II.1 – L'angle de contact final 135
II.2 – L'angle de contact initial 136
II.2.1 – Les métaux purs 136
II.2.2 - Le cuivre faiblement allié: Cu-10at%Si 138
II.2.2.a - L'angle de contact spontané 138
II.2.2.b – L'hystérésis de mouillage 140
II.2.3 - Les alliages réactifs Me-Si 142
III - La cinétique réactive 145
III.1 - Détermination du nombre de régimes cinétiques 145
III.1.1 - Existence d'un régime linéaire final 145
III.1.2 - Peut on distinguer le régime "transitoire" du régime quasi-linéaire ? 146
III.1.3 - Conclusions 147
III.2 - Le régime à vitesse d'étalement décroissante (RVD) 149
III.2.1 - Relation entre la vitesse d'étalement et la vitesse réactionnelle 149
III.2.2 - Mécanisme réactionnel pour a proche de 1 159
III.2.3 - Confrontation avec les cinétiques expérimentales 163
III.2.3.a - Cas du carbone vitreux C_v 164
III.2.3.b - Cas du carbone graphite 169
III.2.3.c - Conclusions 170
III.2.4 - Influence de la diffusion à courte distance 171
III.2.4.a - Traitement analytique 171
III.2.4.b - Traitement numérique 175
III.2.4.c - Conclusion 180
III.3 - Le régime d'étalement à vitesse constante (RVC) 180
IV - Généralisation aux solutés réactifs bore et titane 185
IV.1 - Les angles caractéristiques 185
IV.1 - L'angle de contact initial 185
IV.2 - L'angle de contact final 186
IV.2 - La cinétique réactive 187

IV.2.1 - L'alliage Cu-13at%B/C_v 187
IV.2.2 - L'alliage Sn-2at%Ti 188

Conclusions de la Partie III 190

Références de la partie III 193

Partie IV: Etalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif Cas de l'alliage Cu-Cr/C 195

Chapitre 1: Résultats expérimentaux 199
I - Le système Cu-Cr/C 199
I.1 - Expériences en configuration goutte déposée 199
I.2 - Influence d'une perturbation de la configuration du système 202
I.3 - Caractérisation de l'interface liquide/carbone 205
II - Le système CuSn-Ti 206
II.1 - Cinétique d'étalement 207
III - Conclusions 210

Chapitre 2: Modélisation numérique - Discussion 212
I - Introduction 212
II - Configuration géométrique simplifiée et conditions aux limites 214
III - Méthode de résolution 216
III.1 - Définition du maillage et adimensionalisation 216
III.2 - Calcul de la vitesse d'étalement 218
III.3 - Choix des paramètres 219
III.3.1 - Les paramètres géométriques 220
III.3.2 - Les grandeurs propres à la nature du système 220
III.4 - Validation du calcul numérique pour deux cas limites pour lesquels il existe une solution analytique 221
IV - Confrontation avec les cinétiques expérimentales 221
IV.1 - Cas des alliages Cu-Cr/C 222
IV.1.1 - Ajustement du paramètre e_0 222
IV.1.2 - Ajustement du paramètre l/a 224
IV.1.3 - Signification physique de la valeur de l/a 226
IV.1.4 - Conclusions pour le système Cu-Cr/C 231
IV.2 - Cas de l'alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti/C_v 232

IV.2.1 - Ajustement du paramètre e_0 232
IV.2.2 - Ajustement du paramètre l/a 233
IV.2.3 - Conclusions pour le système CuSn-Ti/C 234
V - Discussion 234

Conclusion de la partie IV 238

Références de la partie IV 239

Partie V: Evaporation/Condensation réactive 87

Chapitre 1: Les bases du calcul de l'évaporation/condensation réactive d'un élément A sous vide 244
I - Principe de calcul du flux de A échangé entre une surface évaporante S_1 et une surface donnée S_0 244
II - Calcul de la pression en soluté réactif évaporant sur la surface S_0 247
III - Discussion 249
IV - Conclusion 250

Chapitre 2: Résultats des calculs et discussion 251
I - Méthode de calcul 252
I.1 - Le facteur géométrique 252
I.2 - Le facteur thermodynamique dans les système Me-Si/C er Cu-Cr/C 253
II - La configuration goutte "pendante" 255
II.1 - Comparaison de la méthode approchée de calcul analytique et du calcul numérique exact 255
II.2 - Confrontation avec l'analyse Auger 256
II.2.1 - Le système Cu-Si 256
II.2.2 - Le système Cu-Cr 257
II.2.3 - Conclusions 260
III - La configuration goutte posée 260
III.1 - Calcul du facteur de proportionnalité Λ 260
III.1.1 - Comparaison du calcul analytique approché et du calcul numérique 260
III.1.2 - Limite de Λ au voisinage de la ligne triple 262
III.2 - Calculs de la pression en élément réactif évaporant en avant de la ligne triple - Cas d'une ligne triple immobile 264
III.2.1 - Le système Cu-Si 264

III.2.2 - Le système Cu-Cr 266
III.2.3 - Conclusions 269
III.3 - Application au cas d'une ligne triple mobile 270
III.3.1 - Alliages Me-Si - Cinétique du type r=K.t 271
III.3.2 - Alliages Cu-Cr - Cinétique du type $\frac{dr(t)}{dt} = k \cdot \theta$ 273

Discussion des résultats 274

Conclusions de la partie V 276

Références de la partie V 277

Conclusion générale 279

Sommaire des Annexes 283

Annexe 1: Mesure d'énergies superficielles par la méthode de la large goutte 285

Annexe 2: Cinétique d'étalement des alliages Me-Si et Cu-Cr sur le carbone 297

Annexe 3: Thermodynamique du système Cu-B/C 311

Annexe 4: Thermodynamique des systèmes CuSn-Ti/C et Sn-Ti/C 315

Annexe 5: Calcul de l'énergie de surface liquide/vapeur de l'alliage Ge-20at%Si 323

Annexe 6: Evaluation du rôle de la diffusion du silicium dans les alliages Me-Si 325

Annexe 7: Modèle JMAK de transformation de phase 329

Annexe 8: Thermodynamique des systèmes Cu-Cr/C 335

Annexe 9: Calcul du paramètre géométrique intervenant dans les calculs d'évaporation/condensation 339

Introduction générale

Dans les systèmes non-réactif métal/céramique, que la céramique soit un oxyde iono-covalent ou une forme allotropique du carbone, on observe très généralement une absence de mouillage, l'angle de contact θ formé à la ligne de contact triple entre le solide, le liquide et la vapeur étant bien supérieur à 90°.
La valeur de l'angle de contact peut être réduite de façon significative (θ<<90°) par l'addition d'un élément d'alliage réactif capable de former par réaction avec le solide une couche interfaciale 3D continue et mouillable par le liquide. On parle alors de mouillage réactif.
Ce type de mouillage a trouvé à la fin des années 80 des applications industrielles dans l'assemblage des céramiques par des alliages CuAg contenant quelques atomes pourcent de titane. Plus récemment, un procédé original d'assemblage du SiC par des alliages à haut point de fonctionnement a été mis au point à Grenoble (Gasse, Thèse INPG 1996 et Rado, Thèse INPG 1997). Dans ce procédé le mouillage réactif est utilisé pour éliminer les barrières de mouillage préexistantes ou formées in-situ sur la surface du SiC.

Sur le plan de la compréhension de la dynamique de l'étalement réactif, avant 1996 il n'existait que des approches empiriques consistant à lisser les cinétiques expérimentales par des lois phénoménologiques. La première approche à caractère fondamental a été réalisée par Landry (Thèse INPG 1995). Cet auteur a montré par une étude expérimentale du couple aluminium/carbone, l'importance du couplage entre la cinétique d'étalement et la réaction interfaciale à la ligne triple. En effet, le processus contrôlant la cinétique réactionnelle, contrôle chimique localisé ou transport diffusionnel, joue également un rôle majeur dans la limitation de la cinétique d'étalement. En ce qui concerne le cas de l'étalement réactif contrôlé par la diffusion en phase liquide, une modélisation analytique a été proposée par Mortensen et al. (1997) et une étude expérimental détaillée a été réalisée par Voitovich et al. (1999). Depuis le travail précurseur de Landry et al., deux autres approches ont été proposées par Saiz et al. (1998) ainsi que par Meier et al. (1998).
Au cours de ce travail on confrontera nos résultats et analyses aux trois modèles, mais le point de départ est, et restera, le travail de thèse de Landry. Notre objectif est ici de contribuer à la compréhension de la cinétique d'étalement réactif sur les points importants non élucidés ou non abordés dans les travaux de Landry et al. et de Mortensen et al.

Dans la première partie de ce manuscrit on présentera les grandeurs fondamentales du mouillage, puis les modèles existants sur la dynamique d'étalement ce qui nous permettra d'identifier les problèmes majeurs actuellement sans réponse, et enfin nous terminerons par

une revue bibliographique du mouillage par les métaux liquides du carbone, substrat retenu pour cette étude.

Dans la seconde partie on procédera à une description des techniques expérimentales mises en œuvre ainsi que des moyens de caractérisation utilisés qui sont appropriés à une étude de la cinétique d'étalement réactif dans des conditions isothermes et faisant intervenir des surfaces liquides et solides propres.

La troisième partie de ce manuscrit est consacrée à la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux dans le cas de couples métal/carbone pour lesquels le contrôle de la cinétique réactionnelle est chimique.

La quatrième partie porte sur l'étalement réactif à contrôle diffusionnel. Le travail expérimental réalisé pour cette partie est limité et complète simplement les résultats de l'étude de Voitovich et al., l'effort essentiel portant sur la modélisation numérique de la diffusion dans le coin de liquide situé au voisinage de la ligne de contact triple pour s'affranchir des hypothèses du modèle analytique de Mortensen et al.

Nous terminerons ce manuscrit par une partie uniquement consacrée au rôle éventuel de l'évaporation/condensation réactive en avant de la ligne triple sur les cinétiques d'étalement réactif.

Enfin, les résultats majeurs issus de cette étude ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail seront présentés dans une conclusion générale.

Partie I: Synthèse bibliographique

Chapitre 1: Equations fondamentales du mouillage 18
I - Cas d'une surface solide idéale 18
II - Cas d'une surface solide réelle.....20
II.1 - Effet de la rugosité.....21
II.2- Effets des défauts chimiques 25
III - Conclusions.....27

Chapitre 2: Aspect dynamique du mouillage 28
I - Le mouillage non-réactif.....28
I.1 Mouillage spontané et mouillage forcé 28
I.2 - Expression de la force motrice.....30
I.3 - La dissipation visqueuse 30
I.4 - La déformation du substrat 32
I.5 - Conclusions.....33
II - Le mouillage réactif.....33
II.1 - Le mouillage dissolutif 34
II.1.1 - Dissolution sans modification des grandeurs interfaciales 34
II.1.2 - Dissolution avec modification des grandeurs interfaciales.....35
II.2 - Formation d'une troisième phase tridimensionnelle 36
II.2.1 - Le modèle de couplage à la ligne triple 36
II.2.2 - Le modèle de Saiz et al. 41
II.2.3 - Le modèle de Meier et al.....42
III - Conclusions.....42

Chapitre 3: Revue bilbiographique du mouillage du carbone par les métaux liquides..... 44
I - Le Carbone.....44
I.1 - La structure graphite 44
I.2 - Le pseudo-monocristal de graphite.....45
I.3 - Le carbone vitreux 45
II - Revue des résultats expérimentaux de mouillage.....47
II.1 - Les systèmes non-réactifs 47
II.1.1 - Les résultats expérimentaux.....48
II.1.2 - Interprétation.....50

II.2 - Les systèmes réactifs 51
II.2.1 - Les métaux ferreux 52
II.2.2 - Les métaux conduisant à la formation de carbures stables 52
II.2.3 - Les éléments d'alliage réactifs.....54
III - Conclusions.....56

CONCLUSION DE LA PARTIE I 58

REFERENCES DE LA PARTIE I.....60

Partie I

Synthèse bibliographique

Nous présentons dans ce chapitre les définitions des grandeurs caractéristiques du mouillage et de l'adhésion. Dans un premier temps, ces grandeurs sont définies dans le cas idéal d'une surface solide parfaite, puis nous exposons comment elles sont modifiées lorsque la surface solide est rugueuse ou hétérogène. Nous présentons ensuite les différents travaux de la littérature concernant la cinétique d'étalement d'un liquide sur une surface solide en exposant plus en détail les travaux concernant le mouillage réactif. Etant donné que les systèmes modèles que nous avons choisis pour mener notre étude expérimentale font toujours intervenir des substrats de carbone nous terminerons cette partie par une revue bibliographique portant sur la mouillabilité du carbone par les métaux liquides. Nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus dans la littérature, ainsi que les différentes interprétations proposées pour les expliquer.

Chapitre 1: Equations fondamentales du mouillage

I - Cas d'une surface solide idéale

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact θ formé à la ligne triple du système composé du liquide noté L, du solide (S) et de la phase vapeur (V). Deux configurations peuvent apparaître:

- Un mouillage partiel caractérisé par un angle de contact compris entre 0 et 180° (figure 1.1). Le liquide tend à prendre la forme d'une calotte sphérique. Si l'angle de contact est supérieur à 90° le liquide est dit non-mouillant, dans le cas contraire il est dit mouillant.

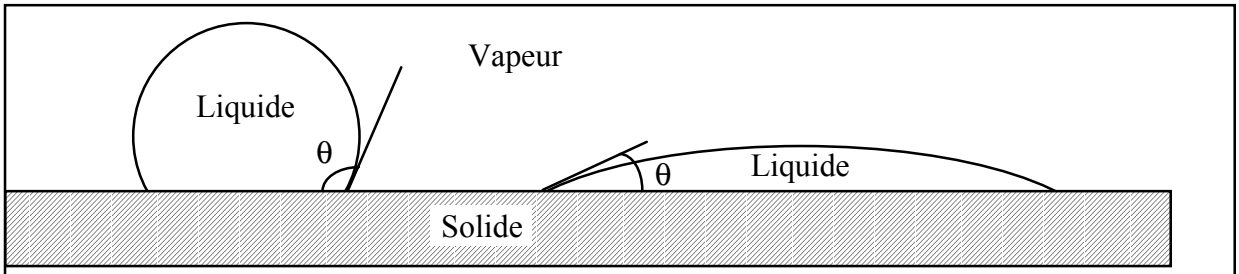


Figure 1.1: deux cas de mouillage partiel - Définition de l'angle de contact θ

- Un mouillage parfait, caractérisé par un angle de contact nul, conduit à la formation d'un film liquide recouvrant le solide (figure 1.2). Dans le cas des systèmes de type métal liquide/céramique, le mouillage parfait reste un cas exceptionnel.

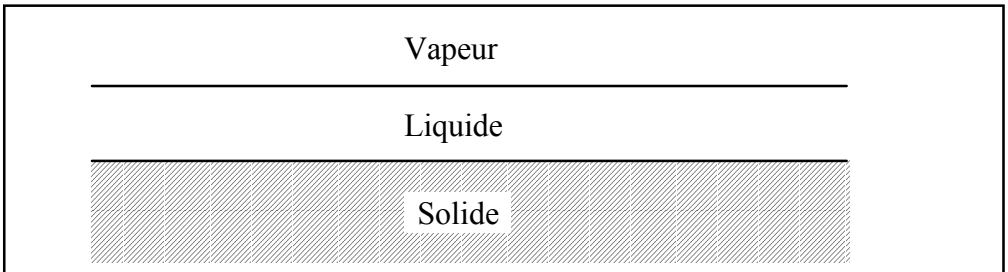


Figure 1.2: mouillage parfait - θ=0°

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact formé par un liquide sur la surface d'un solide plan, horizontal, parfaitement lisse, chimiquement homogène et non réactif avec le liquide est relié aux énergies superficielles solide-vapeur σ_{SV}, liquide-vapeur σ_{LV}, et interfaciale solide-liquide σ_{SL} par l'équation de **Young**:

$$\cos\theta_Y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \tag{1.1}$$

Une méthode simplifiée pour établir l'équation de Young est de minimiser l'énergie libre totale (F_S) de surface du système en fonction du déplacement de la ligne triple, en négligeant les forces de gravité (figure 1.3):

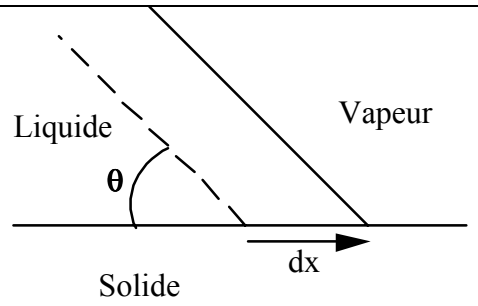


Figure 1.3: représentation d'un coin de liquide dont la ligne triple est déplacée de dx par rapport à sa position d'équilibre

$$dF_S = \sigma_{SL}dx - \sigma_{SV}dx + \cos\theta\sigma_{LV}dx \tag{1.2}$$

Toutefois, des démonstrations plus complètes, prenant en compte la courbure de l'interface liquide/vapeur, et minimisant l'énergie *totale* (énergie gravitationnelle comprise) du système conduisent à la même équation aussi bien dans le cas d'un ménisque formé sur une paroie verticale [Neumann et Good, 1972] que dans le cas d'une goutte posée [Garandet et al., 1998].
Le mouillage peut être relié aux énergies d'interactions dans le liquide et entre le solide et le liquide à l'aide des transformations décrites sur la figure 1.4.
Pour cela considérons un système constitué de deux phases liquide et solide.

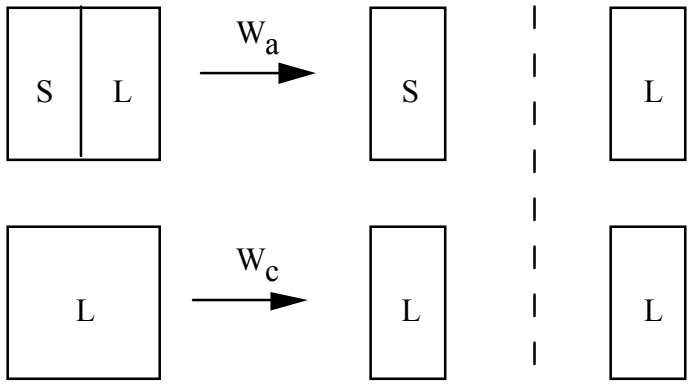


Figure 1.4: représentation schématique de la création d'une interface liquide/solide et d'une interface liquide/liquide.

La figure 1.4 montre que la valeur de la grandeur W_a appelée "travail d'adhésion" reflète directement l'intensité des interactions entre les atomes du liquide et du solide à travers l'interface commune.

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \tag{1.3}$$

Tandis que pour le liquide L, la quantité 2 σ_{LV} est le "travail de cohésion" W_c, qui rend compte de l'intensité des interactions au sein même du liquide:

$$W_c = 2\,\sigma_{LV} \tag{1.4}$$

En combinant l'équation de définition du travail d'adhésion (1.3) avec l'équation de Young (1.1) on obtient l'équation fondamentale du mouillage de **Young-Dupré**:

$$\cos\theta = \frac{W_a}{\sigma_{LV}} - 1 \tag{1.5}$$

Compte tenu du sens physique de W_a et de σ_{LV} (figure 1.4), cette équation montre que le mouillage dans un système S-L-V résulte de la compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide (qui favorisent le mouillage) et les forces de cohésion du liquide (qui, en tentant de minimiser l'aire L/V, défavorisent la formation d'une interface commune avec le solide).
Le travail d'adhésion thermodynamique et les énergies interfaciales σ_{SL} et σ_{SV} ne sont pas mesurables facilement. En revanche, les angles de contact et les énergies superficielles des liquides peuvent être obtenus expérimentalement par différentes méthodes. Parmi celles-ci, la plus employée à haute température est la méthode de la "goutte posée". Les angles sont généralement mesurés sur des gouttes millimétriques. Le profil de la goutte est le fruit de l'équilibre en chaque point entre la pression hydrostatique et la pression capillaire (cette dernière est proportionnelle, conformément à l'équilibre de Laplace, à σ_{LV} et à la courbure moyenne de la surface à ce point). Connaissant la masse de la goutte on peut accéder par une analyse de sa forme à la densité ρ et à l'énergie superficielle σ_{LV} du liquide (voir aussi § I.4 de la partie II).

II - Cas d'une surface solide réelle

L'angle de contact de Young définit l'angle de contact macroscopique qui serait

obtenu dans un système idéal constitué d'une surface solide lisse à l'échelle atomique et chimiquement homogène. En pratique, on s'aperçoit que la ligne triple peut rester bloquée et immobile non seulement pour un angle de contact θ égal à l'angle θ_Y, mais aussi dans un intervalle fini autour de θ_Y défini par des angles de contact appelés respectivement angle d'avance θ_a et angle de recul θ_r. Les angles d'avance sont observés expérimentalement après un processus de progression du liquide sur le solide et sont toujours supérieurs aux angles de recul θ_r, atteints lors d'un retrait du liquide. Pour un système donné, il existe un angle de recul minimum et un angle d'avance maximum et l'écart entre ces deux angles extrêmes définit le domaine d'hystérésis:

$$\theta_r < \theta_Y < \theta_a \qquad (1.6)$$

Le blocage de la ligne triple est dû à la présence de défauts à la surface du solide qui sont principalement de deux types :
- La rugosité du solide, qui est une modification topologique de sa surface et qui se traduit par des obstacles au déplacement de la ligne triple.
- Les hétérogénéités chimiques, qui peuvent être dues à des variations de composition de surface ou à une contamination et qui conduisent localement à des variations des énergies superficielle et interfaciale σ_{SV} et σ_{SL}.

II.1 - Effet de la rugosité

Wenzel [Wenzel, 1936] a été le premier à modéliser l'effet de la rugosité du substrat sur l'angle de contact. L'approche de cet auteur consiste à tenir compte de l'augmentation de l'aire réelle de la surface d'un solide rugueux par rapport à son aire géométrique. Wenzel a défini un angle d'équilibre sur surface rugueuse, θ_W, par la relation :

$$\cos \theta_W = k \cos \theta_Y \qquad (1.7)$$

où k est le facteur de Wenzel qui désigne le rapport de l'aire réelle sur l'aire géométrique ($k > 1$). Ce modèle suppose que la taille des défauts est négligeable devant les dimensions de la goutte et que leur géométrie n'intervient pas sur le mouillage. La relation 1.7 prédit une augmentation de l'angle de contact pour les systèmes intrinsèquement non-mouillants (tels que $\theta_Y > 90$ degrés) et une diminution pour les systèmes intrinsèquement mouillants.
Le modèle de Shuttleworth et Bailey [Shuttleworth et Bailey, 1948] tient compte de la géométrie locale du solide au niveau de la ligne triple. D'après ces auteurs, la ligne triple reste

bloquée sur les défauts de surface dès que l'angle local est égal à l'angle de Young (figure 1.5). Cependant, l'angle apparent diffère de l'angle de Young puisqu'il est mesuré par rapport au plan général de la surface du solide. Dans le cas d'une rugosité bidimensionnelle constituée de sillons parallèles à la ligne triple, la valeur de l'angle de contact apparent est :

$$\theta = \theta_Y + \delta^{max} \tag{1.8}$$

où δ^{max} est la pente maximale des aspérités à la surface du solide. Shuttleworth et Bailey montrent que la ligne triple s'immobilise sur une pente descendante ($\delta^{max} > 0$) après un étalement, alors qu'elle s'immobilise sur une pente ascendante ($\delta^{max} < 0$) après un recul. Ce modèle prédit donc l'existence de l'hystérésis de mouillage et lui associe la valeur $2\delta^{max}$.

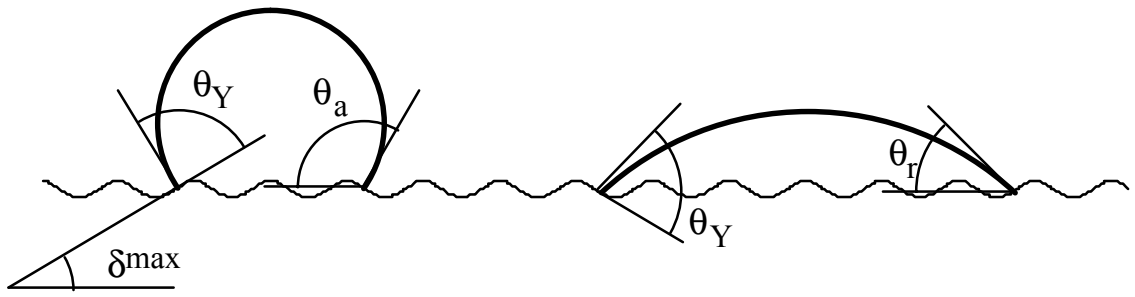


Figure 1.5: représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent dans le modèle de Shuttleworth et Bailey [Shuttleworth et Bailey, 1948]

Dans des travaux plus récents, comme ceux de Eick et al. [Eick et al., 1975], l'énergie libre du système triphasé est évaluée en fonction de l'angle de contact apparent θ. Dans le cas où l'étalement a lieu sur une surface comportant des sillons parallèles à la ligne triple, la courbe $\Delta F(\theta)$ a l'allure représentée sur la figure 1.6.

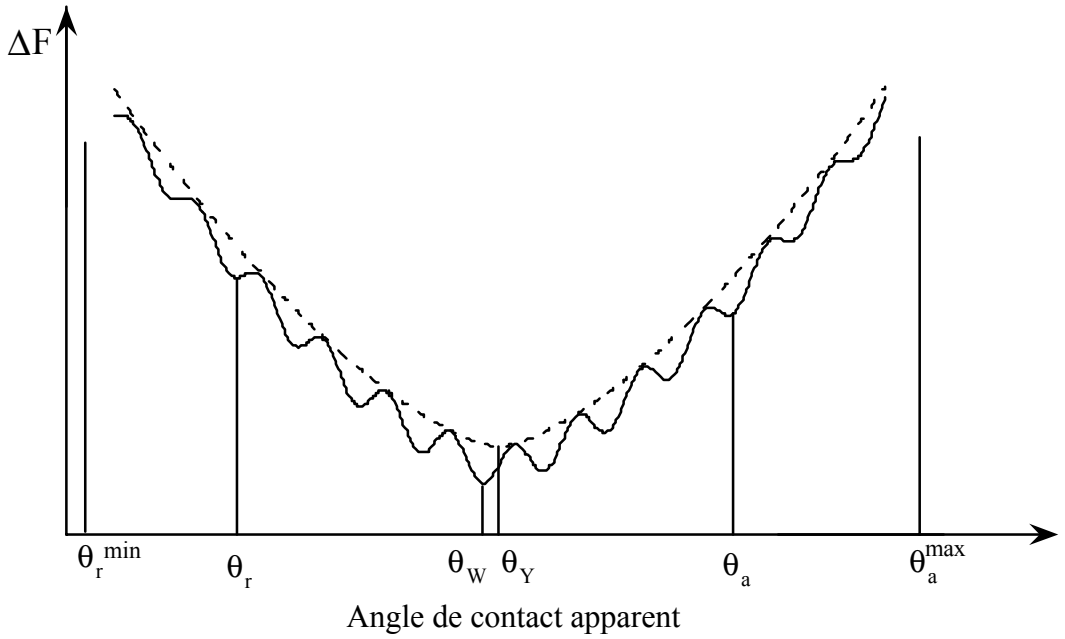


Figure 1.6: variation schématique de l'énergie libre d'un système triphasé S–L–V en fonction de l'angle de contact apparent dans le cas d'une surface solide comportant des sillons parallèles à la ligne triple

La courbe d'énergie libre comporte une succession de minima associés aux défauts de surface. Chaque minimum correspond à un état d'équilibre métastable du système. Le minimum de l'enveloppe de la courbe (en pointillé), qui n'existe qu'en deçà d'un certain seuil d'hétérogénéité, est situé à la valeur de l'angle de Young. Le minimum principal de la courbe d'énergie libre définit l'angle d'équilibre stable du système qui est l'angle de Wenzel. Les deux angles extrêmes θ_r^{min} et θ_a^{max} sont les angles définis par Shuttleworth et Bailey. Notons que les angles de Shuttleworth et Bailey ne peuvent pas être mesurés expérimentalement car la hauteur des barrières d'énergie tend vers zéro à leur voisinage.

Au cours de l'étalement, le système franchit un certain nombre de barrières d'énergie grâce à l'énergie vibrationnelle du liquide (induite par l'installation expérimentale elle-même) avant d'adopter l'une des configurations d'équilibre métastable possibles. Selon le modèle de Johnson et Dettre [Johnson et Dettre, 1964], la ligne triple franchit un défaut de façon homogène, en une fois, l'énergie nécessaire à ce franchissement est alors proportionnelle à la longueur de ligne triple concernée ainsi qu'à la dimension physique du défaut. Une telle approche ne peut que sur-estimer les barrières énergétiques et donc l'écart entre l'angle de Wenzel et les angles θ_a^{max} et θ_r^{min}. En effet, comme l'a montré de Gennes [de Gennes, 1985], pour franchir une barrière, la ligne triple n'a pas besoin de réaliser un saut homogène sur toute

sa longueur. Il lui suffit de franchir la barrière en un point, par exemple là où elle est la plus faible, pour ensuite progresser latéralement le long de la "vallée" et parvenir ainsi à franchir le défaut sur toute sa longueur avec un coût énergétique minimum (figure 1.7).

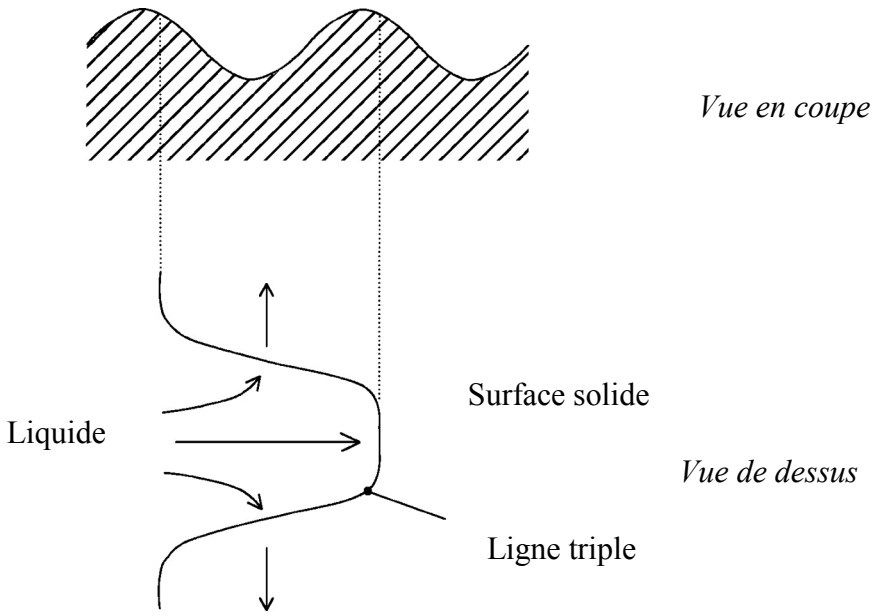


Figure 1.7: franchissement d'un défaut par une ligne triple selon un mécanisme en deux étapes du type de celui proposé par de Gennes [de Gennes, 1985]

Dans le cas de sillons perpendiculaires à la ligne triple, il n'existe pas de minima locaux d'énergie libre et l'angle de contact apparent est égal à l'angle de Wenzel. Dans cette configuration, les sillons se comportent comme des capillaires. Si le système est mouillant, il peut se produire localement infiltration capillaire du liquide dans les sillons et il est même possible d'observer un étalement total si la rugosité est telle que l'inégalité $k > 1/\cos\theta_Y$ est satisfaite.

Les travaux de Hitchcock et al. [Hitchcock et al., 1981] montrent que R_a/λ_a doit être de l'ordre de 10^{-3} pour que l'écart entre l'angle mesuré et l'angle de Young soit du même ordre de grandeur que la précision des mesures au cours des expériences de goutte posée, c'est-à-dire environ 2 degrés (cf figure 1.8).

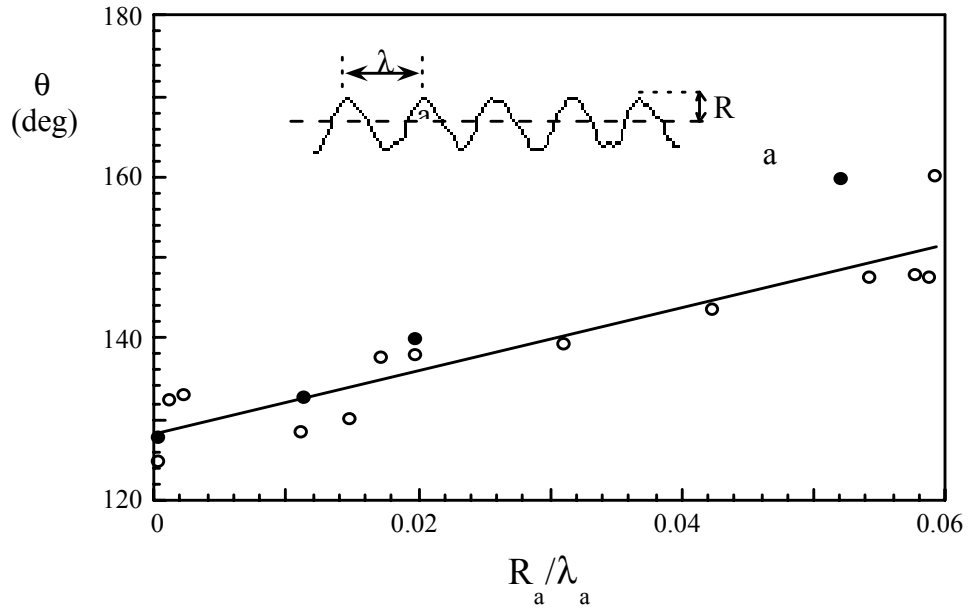


Figure 1.8: variation, en fonction du rapport R_a/λ_a, de l'angle de contact formé par le mercure sur des substrats dépolis de silice (rugosité aléatoire) a) Hitchcock et al.[Hitchcock et al., 1981]*, (b) Tamai et Aratani*[Tamai et Aratani, 1972]

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Rivollet [Rivollet, 1986] et de Jonghe [de Jonghe, 1993] selon lesquels des aspérités de quelques nanomètres sur des surfaces de rugosité aléatoire conduisent à un écart de 2 à 3 degrés entre l'angle de Young et l'angle de contact mesuré lors d'une expérience de mouillage spontané (cf chapitre 2, I.1 pour une définition du mouillage spontané) (λ_a peut être estimé à 10 ou 20 µm pour des surfaces de rugosité aussi faible). Notons toutefois que des expériences spécifiques réalisées par ces mêmes auteurs par la méthode d'immersion/émersion d'un cylindre dans un liquide non mouillant à vitesse de déplacement très faible (environ 0,3 mm/mn) ont mis en évidence l'existence de domaines d'hystérésis $\theta_a^{max} - \theta_r^{min}$ de plusieurs dizaines de degrés même pour des substrats d'une rugosité moyenne de quelques nanomètres.

II.2- Effets des défauts chimiques

Une hétérogénéité de composition chimique à la surface du solide conduit à des phénomènes similaires à ceux issus d'une rugosité. Considérons le cas simple d'une surface composite constituée de deux phases α et β qui se présentent sous la forme de bandes alternées. Les fractions surfaciques occupées sont respectivement f_α et f_β. On suppose que

la phase α, mouillable, est caractérisée par un angle d'équilibre $\theta_\alpha < 90°$ et que la phase β, non-mouillable, est caractérisée par un angle d'équilibre $\theta_\beta > 90°$.

Dans le cas où les bandes sont perpendiculaires à la ligne triple (zone B de la figure 1.9b), la situation est analogue à une surface rugueuse dont les sillons sont perpendiculaires à la ligne triple.

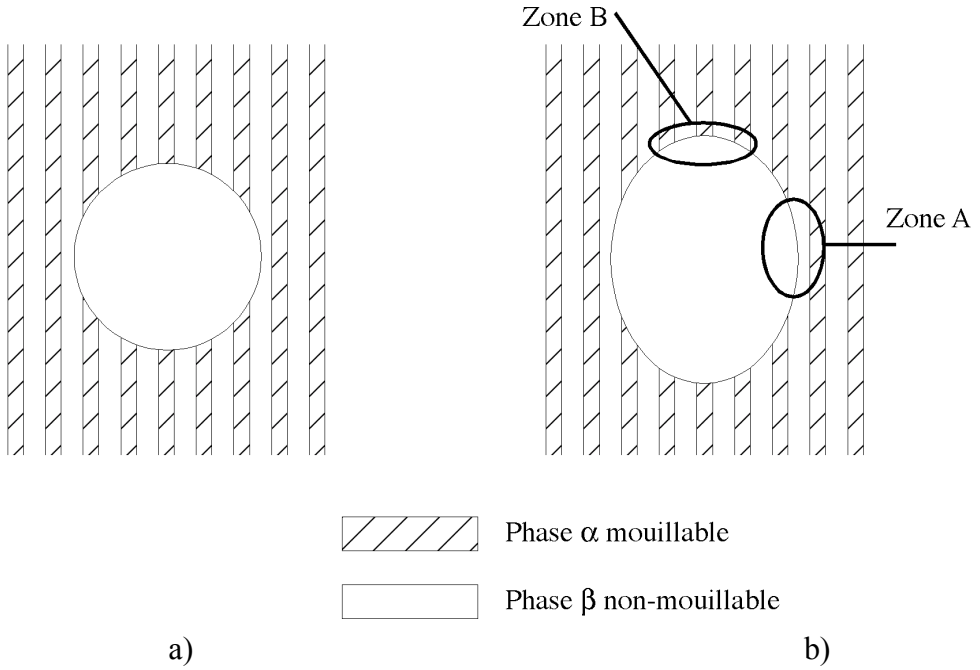


Figure 1.9: configuration d'une goutte, en vue de dessus, sur une surface mixte composée de bandes de α (mouillable) et de β (non-mouillable). a) à t=0 s, b) à l'équilibre

Il n'existe pas d'états métastables et donc aucune hystérésis de l'angle de contact [Johnson et Dettre, 1964; Neumann et Good, 1972]. L'angle de contact macroscopique est l'angle de Cassie [Cassie, 1948]:

$$\cos\theta_C = f_\alpha \cos\theta_\alpha + (1 - f_\alpha)\cos\theta_\beta \tag{1.9}$$

Cette équation qui est analogue à l'équation de Wenzel (équation 1.7) dans le cas des surfaces rugueuses, donne l'angle d'équilibre d'une goutte sur une surface hétérogène.

Dans le cas où les bandes sont parallèles à la ligne triple (zone A sur la figure 1.9b), la situation est analogue au cas d'une surface rugueuse dont les sillons sont parallèles à la ligne triple. Les calculs de variation de l'énergie libre du système [Johnson et Dettre, 1964; Neumann et Good, 1972] montrent l'existence d'états métastables, séparés par des barrières d'énergie, pour des angles de contact macroscopiques compris entre θ_α et θ_β (valeurs

analogues à θ_a^{max} et θ_r^{min} dans le cas de la rugosité). Les mécanismes de franchissement de défauts chimiques sont analogues à ceux proposés dans le cas de la rugosité. Un mécanisme en deux étapes, initiation en un point puis progression latérale, du type de celui proposé par de Gennes [de Gennes, 1985], est des plus probables.

III - Conclusions

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps défini les grandeurs fondamentales définissant le mouillage (angle de contact θ) et l'adhésion (travail d'adhésion W_a) d'un liquide sur un substrat solide parfaitement lisse et chimiquement homogène.
Nous avons par la suite décrit les modifications de ces grandeurs dans le cas des surfaces réelles, qui présentent par définition une certaine rugosité et qui peuvent également être chimiquement hétérogènes.
Les résultats concernant le mouillage des surfaces rugueuses seront particulièrement importants au moment du choix du type de substrat pour notre étude expérimentale, mais aussi du choix du mode de préparation des surfaces pour atteindre la rugosité jugée nécessaire.
Par ailleurs, les équations décrivant le mouillage des surfaces hétérogènes seront utilisées pour interpréter l'étape d'étalement réactif faisant intervenir une interface liquide/solide partiellement transformée en produit de réaction (partie III de ce manuscrit).

Chapitre 2: Aspect dynamique du mouillage

Le paragraphe précédent a été consacré à l'aspect statique du mouillage, nous allons maintenant nous intéresser à son aspect dynamique, c'est-à-dire au processus d'étalement qui conduit une goutte de liquide posée sur un solide plan et horizontal de sa forme initiale à sa forme d'équilibre. Nous distinguerons deux cas:
(i) tout d'abord le cas des systèmes non-réactifs ou à réactivité limitée. Dans ces systèmes, les transferts de matière aux interfaces sont extrêmement limités, voire nuls, et on peut considérer que les énergies interfaciales sont constantes tout au long de l'expérience.
(ii) A contrario, dans le cas d'un système réactif, les grandeurs interfaciales évoluent au cours du temps. La discussion dans ce domaine se porte actuellement, non seulement sur la force motrice de l'étalement, mais aussi sur la cinétique et plus précisément son mécanisme de contrôle.

I - Le mouillage non-réactif

Dans cette section, il ne sera pas tenu compte des forces de gravité. Précisons toutefois que leur influence, en ce qui concerne l'équilibre final, dans le cas de gouttes de grande dimension, se résume en deux effets: (i) une augmentation du rayon par rapport au rayon obtenu en l'absence de gravité, (ii) l'ajout d'un terme dans l'expression de la force motrice, terme dû à la diminution de l'énergie potentielle du système au cours de l'étalement. On peut retenir que les deux effets sont antagonistes et que finalement, l'action de la gravité, pour des gouttes de dimension supérieure à la longueur capillaire, se limite à une diminution du temps nécessaire à l'étalement vers l'équilibre [Denesuk et al., 1993]. Par la suite nous nous placerons dans le cas où les forces extérieures et la gravité sont négligeables et nous présenterons le cas le plus étudié jusqu'ici, pour lequel les seules forces qui résistent à l'étalement sont les forces visqueuses.

I.1 Mouillage spontané et mouillage forcé

Dans le cas général on peut distinguer deux types de mouillage dynamique: le mouillage spontané et le mouillage forcé [Eustathopoulos et al., 1999].
Dans le mouillage spontané une goutte est placée sur la surface d'un solide et on mesure la vitesse avec laquelle elle tend vers sa forme d'équilibre (figure 1.10a). Comme nous le verrons ci-après, la force motrice de mouillage spontané résulte dans ce cas d'une diminution de l'énergie superficielle totale du système mais aussi de l'énergie potentielle du liquide liée au

champ de gravité. Pour des gouttes de faible dimension (diamètre inférieur à la longueur capillaire) cette dernière contribution est négligeable.

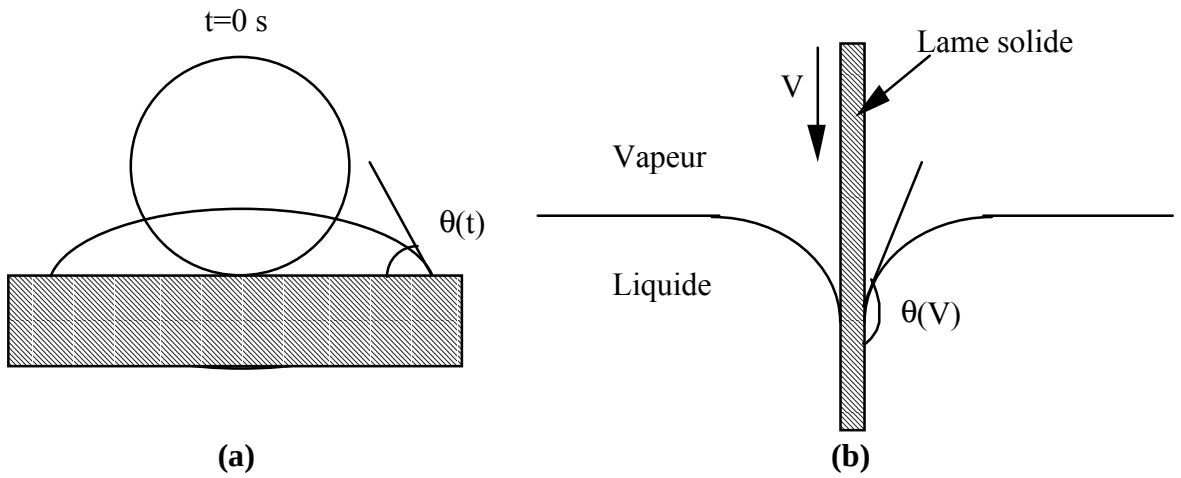


Figure 1.10: un exemple de mouillage (a) spontané, (b) forcé [Eustathopoulos et al., 1999]

Dans le mouillage forcé, une force extérieure (autre que la gravité) est appliquée au système de telle sorte qu'une vitesse relative de l'une des phases par rapport à l'autre est imposée. On mesure alors l'angle de contact en fonction de la vitesse imposée. Un exemple de mouillage forcé est l'immersion/émersion à vitesse constante d'une lame dans un bain liquide (cf figure 1.10b). Un cas particulier de mouillage forcé est une gouttelette tombant sur la surface d'un solide à partir d'une certaine hauteur. Dans ce cas la ligne triple va dépasser sa position d'équilibre jusqu'à un étalement maximal défini à la fois par les énergies de surface du système et par l'énergie cinétique de la goutte au moment du contact. Une fois l'énergie cinétique dissipée, la ligne triple sera soumise aux seules forces superficielles et par conséquent elle va démouiller le substrat pour revenir à l'angle d'équilibre. Notons toutefois que si la surface du solide est rugueuse la ligne triple peut rester dans la position d'étalement maximal si l'angle de contact correspondant appartient au domaine d'hystérésis de l'angle d'équilibre.

Ces notions seront utiles pour interpréter certaines expériences faisant intervenir le mouillage forcé. Mais la grande majorité des expériences réalisées dans ce travail sont du type mouillage spontané et font intervenir des masses suffisamment faibles pour négliger l'effet de la gravité sur la dynamique d'étalement

I.2 - Expression de la force motrice

La force motrice de l'étalement d'une goutte posée réside dans le déséquilibre des énergies interfaciales et superficielles du système. Elle est obtenue, *par unité de longueur de la ligne triple*, par la variation de l'énergie interfaciale du système résultant d'un déplacement élémentaire dx de la ligne triple (cf équation 1.2 et figure 1.3):

$$F_m(t) = -\frac{dF_S}{dx} = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV}\cos\theta = \sigma_{LV}(\cos\theta_f - \cos\theta) \qquad (1.10)$$

où θ_f et θ sont respectivement l'angle de contact d'équilibre et l'angle de contact instantané du système. Lorsque la ligne triple se déplace à la vitesse $U = \frac{dR}{dt}$, la force motrice produit un travail, toujours *par unité de longueur de la ligne triple*, qui s'exprime par:

$$W_m = U \cdot F_m(t) \qquad (1.11)$$

I.3 - La dissipation visqueuse

Ce cas a été étudié par de nombreux auteurs [Tanner, 1979; Hocking et Rivers, 1982; de Gennes, 1985; Summ et al., 1987]. Malgré des divergences dans le traitement, tous s'accordent à diviser la goutte en deux régions: la partie centrale, dans laquelle les mouvements du liquide sont aisés et où la dissipation d'énergie est donc négligeable; et une zone en coin, autour de la ligne triple, sur des distances de l'ordre de 0,1 mm, où la majeure partie du travail fourni par la force motrice est dissipée.

Nous avons choisi dans le cadre de ce travail de présenter les résultats du modèle de de Gennes car ils ont l'avantage d'être exprimés sous forme analytique.

L'énergie dissipée près de la ligne triple par la friction visqueuse, E_{diss}, est calculée dans le cadre de l'approximation de non-glissement, hypothèse qui consiste à prendre la vitesse du fluide parallèle au solide nulle à l'interface. Le "coin" est alors traité comme un film de liquide plat, avec un profil de vitesse de type Poiseuille (figure 1.11). La vitesse est nulle à l'interface solide/liquide et maximale à la surface libre du liquide. La vitesse moyenne en z, pour une distance x de la ligne triple, est proche de U, vitesse de la ligne triple. A l'aide de ce modèle, de Gennes montre que l'énergie dissipée est fonction de la viscosité dynamique du fluide η, de la vitesse de la ligne triple U, et de l'angle de contact instantané θ. En égalant E_{diss} et W_m, il vient:

$$\frac{3\eta K}{\sigma_{LV}} U = \tan\theta \cdot (\cos\theta_f - \cos\theta) \tag{1.12}$$

où K est une constante proche de 10. Cette équation montre que la vitesse d'étalement U dépend, pour un système donné, uniquement de la configuration à la ligne triple, c'est à dire de l'angle de contact instantané.

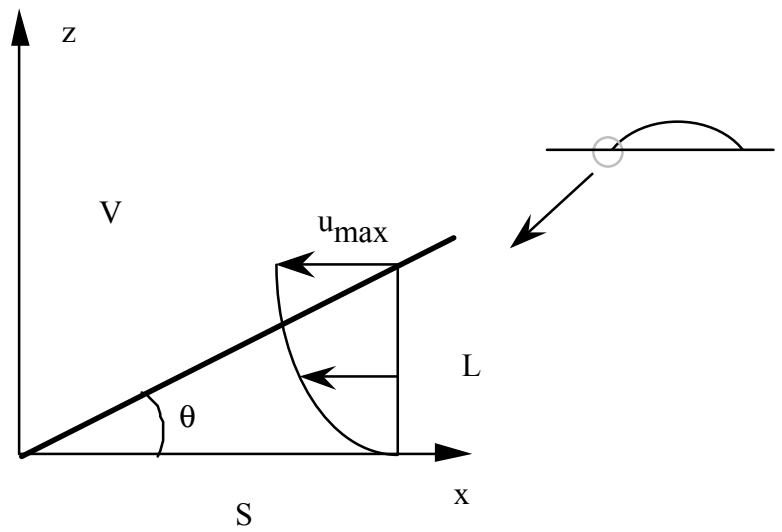


Figure 1.11: profil de vitesse dans le liquide, dans le "coin" près de la ligne triple selon de Gennes [de Gennes, 1985]

Pour des angles θ inférieurs à 45°, on peut dans un premier temps, et avec une bonne approximation, remplacer tanθ par θ. Ensuite, θ peut être remplacé par $4V/\pi R^3$, où V est le volume de la goutte, avec une précision de l'ordre de 10%. Finalement, en intégrant 1.14 entre l'instant initial (R_0 à t=0) et un instant t, dans le cas du mouillage parfait (θ_f=0°), on obtient l'équation de Tanner [Tanner, 1979]:

$$R^{10} - R_0^{10} = A \cdot t \tag{1.13}$$

où A est une constante dont la valeur dépend de la nature du couple liquide/solide.

Ce modèle a pu être vérifié expérimentalement dans le cas de liquides organiques à forte viscosité, comme les huiles de silicone, mais également pour des verres sur des substrats de saphir. En revanche, les résultats obtenus dans le cas des métaux liquides, dont la viscosité est très faible, sont en désaccord avec le modèle de la dissipation visqueuse dans le cas des couples dont l'angle final est très supérieur à 0 (θ_f>>0). En effet, alors que celui-ci prévoit des temps d'étalement proches de 10^{-4} s, les temps d'étalement observés expérimentalement sont de l'ordre de 10^{-2} s [Grigorenko et al., 1998]. La raison que l'on peut avancer pour expliquer

un tel écart repose sur les forces inertielles qui pourraient jouer un rôle prépondérant dans le cas des métaux liquides à θ_F>>0 [Eustathopoulos et al., 1999].

I.4 - La déformation du substrat

La configuration décrite sur la figure 1.3, correspondant à l'équation de Young (1.1), ne représente en réalité qu'un état métastable du système. L'équilibre complet du système ne peut être obtenu qu'après un déplacement vertical de la ligne triple, dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat. En effet, l'équation de Young est la projection à deux dimensions d'une relation vectorielle reliant les énergies interfaciales à la ligne triple. La relation décrivant l'équilibre local complet à la ligne triple, est la relation de Smith [Smith, 1948] (figure 1.12):

$$\frac{\sigma_{SV}}{\sin\Phi_L} = \frac{\sigma_{SL}}{\sin\Phi_V} = \frac{\sigma_{LV}}{\sin\Phi_S} \qquad (1.14)$$

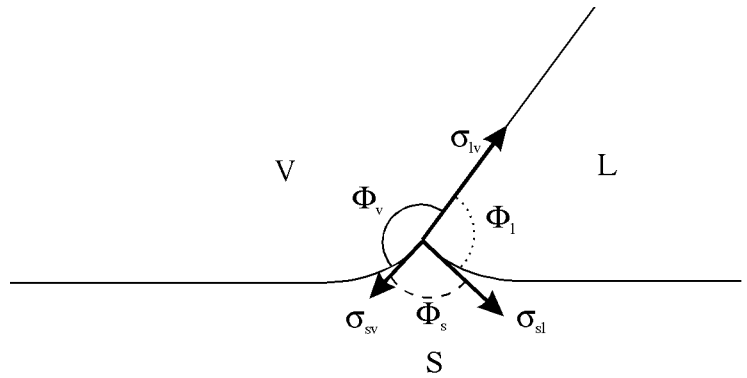


Figure 1.12: configuration de la ligne triple une fois l'équilibre local atteint. Définition des angles de Smith [Smith, 1948]

Pour des substrats viscoélastiques, cette déformation locale est mesurable (quelques dizaines de nanomètres), et le déplacement de cette "vaguelette" à la surface du substrat peut contrôler l'avancée de la ligne triple [Carré et Shanahan, 1995]. Pour les solides "durs", à forte cohésion, la déformation élastique qui peut être imposée à la ligne triple par la tension de surface du substrat, est négligeable (10^{-2} nm) et ne peut donc perturber la cinétique d'étalement.

Néanmoins, à haute température, la mobilité atomique est augmentée et peut contribuer à la formation et au déplacement de la "vaguelette". Saiz et al. avancent l'idée que, pour certains couples non-réactifs métal liquide/céramique, cette déformation du substrat à la ligne triple

pourrait jouer un rôle important dans la cinétique d'étalement [Saiz et al., 1998]. Le modèle qu'ils développent est basé sur une étude de Mullins, concernant le gravage et le déplacement des joints de grains [Mullins, 1958].
Lorsqu'un joint de grain forme un angle α avec la direction perpendiculaire à l'interface, il existe une valeur critique α_C au-delà de laquelle le joint de grain peut se déplacer. La force motrice est alors la différence de rayon de courbure entre les deux rives du sillon, située chacune sur la surface d'un des deux grains séparés par le joint. Tant que $\alpha<\alpha_C$, le joint de grain est piégé par le sillon, ce dernier peut devenir de plus en plus profond (gravage), mais le joint est fixé. Saiz et al. fondent leur modèle sur une analogie entre le joint de grain et l'interface liquide/vapeur. Le traitement est identique à celui de Mullins, la "vaguelette" formée à la ligne triple peut piéger l'interface liquide/vapeur ou se déplacer avec elle. Les mécanismes pouvant contrôler le déplacement de cette "vaguelette" sont la diffusion en volume ou bien la diffusion superficielle des atomes la constituant.
La déformation du substrat et la formation d'une vaguelette, sont des phénomènes envisageables, y compris pour les systèmes réactifs. Les cinétiques d'étalement étant dans ce cas souvent lentes, la "vaguelette" a le temps nécessaire pour se former et, en grossissant, elle peut être amenée à piéger la ligne triple. De plus, la présence d'une réactivité chimique peut être la source même de la déformation (dissolution par exemple) ou bien un facteur la facilitant. Nous serons amenés à discuter la pertinence de ce modèle dans le cas de l'étalement sur le carbone d'alliages liquides réactifs.

I.5 - Conclusions

Pour les liquides visqueux, les temps d'étalement non-réactif sont de l'ordre de 10^2 s à 10^4 s. Dans de tels cas, l'énergie capillaire est dissipée par les forces visqueuses dans un volume restreint, autour de la ligne triple. Pour les métaux liquides dont la viscosité est très faible, les temps d'étalement non-réactif pour des gouttes millimétriques sont de l'ordre de 10^{-2} s et il semble que les forces inertielles jouent un rôle important et même prépondérant dans le contrôle de la cinétique d'étalement dans le cas des liquides dont l'angle final $\theta_f>>0$.

II - Le mouillage réactif

On peut distinguer deux grands types de réactivité entre un solide et un métal liquide: la simple dissolution du solide dans le liquide, et la formation d'une troisième phase tridimensionnelle par réaction chimique entre le liquide et le solide.

II.1 - Le mouillage dissolutif

Nous discuterons deux cas. Dans le premier, la dissolution a pour effet de modifier la géométrie du système à la ligne triple, sans modification importante des grandeurs interfaciales σ_{SL} et σ_{LV}. Dans le second cas, ce sont les grandeurs interfaciales qui sont modifiées par la dissolution, tandis que l'interface solide/liquide reste plane.

II.1.1 - Dissolution sans modification des grandeurs interfaciales

Ce cas a fait l'objet d'études récentes, à la fois expérimentales et théoriques [Warren et al., 1998; Yost et O'Toole, 1998]. Warren et al. l'ont modélisé dans le cas d'un métal liquide B sur un métal solide A. Les éléments A et B sont tels qu'ils ne forment pas d'intermétalliques à la température de travail, et que la solubilité de B dans A est négligeable.
Selon Warren et al., si l'on approche une goutte de B pur ou sous-saturé en A, d'un substrat de A pur, l'équilibre est atteint en deux étapes dont les durées caractéristiques sont extrêmement différentes (figure 1.13).
(i) La première étape consiste en l'étalement non-réactif de B sur A, jusqu'à atteindre un angle de contact macroscopique proche de l'angle d'équilibre de Young. Au cours de cette étape, la dissolution est négligeable et nous avons vu précédemment qu'un tel phénomène se produit en un temps proche de 10^{-2} s.
(ii) Ensuite, la dissolution du solide dans le liquide commence et modifie la géométrie du système. L'angle observé expérimentalement est alors un angle apparent θ_L différent de l'angle de Young. De même l'angle θ_L n'est pas un angle d'équilibre, ce n'est pas l'angle de Smith, parce que l'équilibre local des énergies interfaciales n'est réalisé qu'à une échelle microscopique, dans le proche voisinage de la ligne triple. Ce type de dissolution n'a que peu d'effet sur le mouillage puisque dans le système étudié par Warren et al., le rayon de base de la goutte n'augmente que de 10% lorsque le volume de liquide double par la dissolution du substrat.
Notons que après l'établissement de l'équilibre local, le système continue d'évoluer vers l'équilibre global en égalisant la courbure de l'interface solide/liquide en tout point. Cette étape, non représentée sur la figure 1.12 est extrêmement lente avec un temps caractéristique de quelques années !

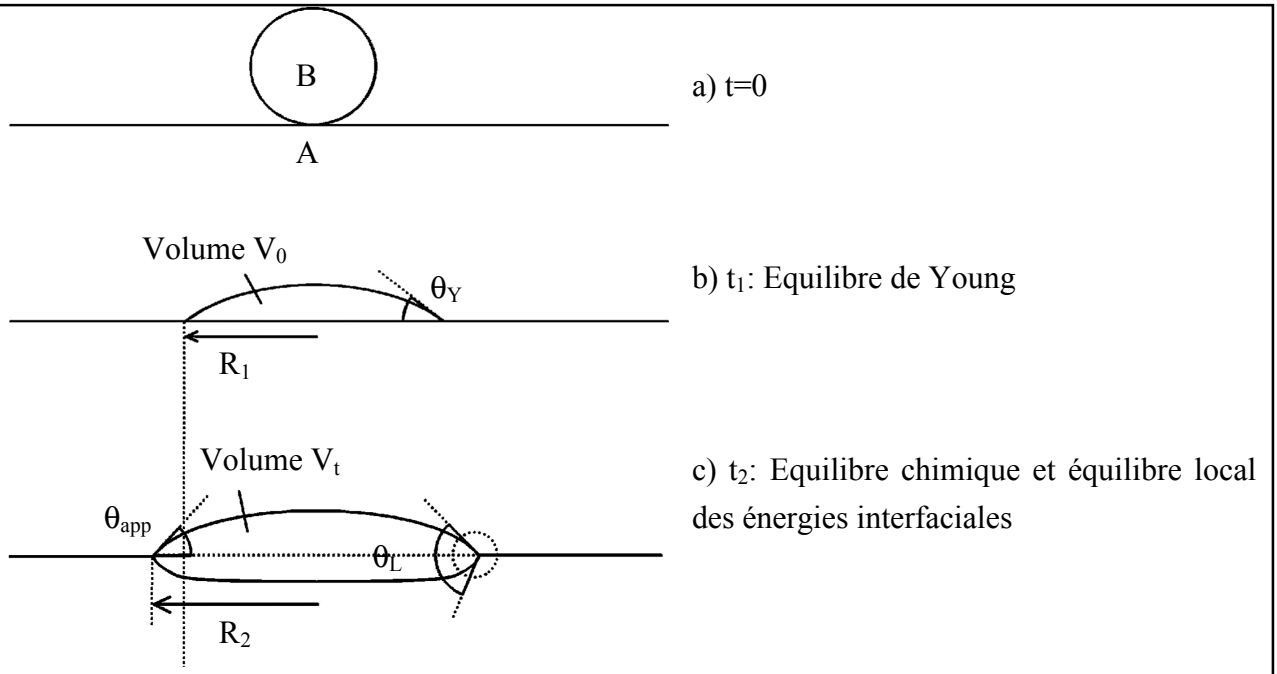


Figure 1.13: mouillage dissolutif selon le modèle de Warren et al.: établissement de l'équilibre de Young (b), puis de l'équilibre local (c). Dans le cas d'un système métal liquide/métal solide, les temps caractéristiques des différentes étapes sont $t_1 \approx 10^{-2}$ s, $t_2 \approx 10^{2}$ s

II.1.2 - Dissolution avec modification des grandeurs interfaciales

La dissolution d'espèces tensioactives peut conduire, par une diminution significative de σ_{SL} et/ou σ_{LV}, à un étalement et à une diminution de θ de premier ordre (pour une goutte dont θ_Y=40°, une diminution de 30% de σ_{LV} est suffisante pour augmenter le rayon de base de la goutte d'un facteur 2). La dissolution peut dans ce cas avoir un effet sur le mouillage même si elle intervient en quantité infime, conduisant à des variations de volume négligeables.

On peut souligner qu'aucune étude ne s'est véritablement focalisée sur la cinétique d'étalement obtenue pour ce type de dissolution.

II.2 - Formation d'une troisième phase tridimensionnelle

Dans cette section nous nous intéressons aux réactions interfaciales provoquant la formation d'une nouvelle phase 3D, sous la forme d'une couche **continue** à l'interface solide/liquide. Si l'épaisseur de la couche est négligeable devant les dimensions macroscopiques de la goutte, alors les mesures d'angle de contact ne sont pas perturbées par la présence de la nouvelle phase interfaciale. Nous verrons que nous sommes dans ce cas pour l'ensemble des systèmes étudiés. De plus, bien que les réactions interfaciales soient exothermiques, nous supposerons que le dégagement d'énergie n'influe en rien sur la température. Cette hypothèse s'avère raisonnable en configuration goutte posée pour des vitesses d'étalement inférieures à 100 $\mu m.s^{-1}$ [Mortensen et al., 1998].
Tout comme pour le mouillage non réactif, l'expression générale de la force motrice dans le cas réactif peut être donnée par l'équation 1.10. Dans ce cas il est nécessaire de connaître la configuration finale de l'interface solide/liquide et donc la valeur de l'angle final θ_f. Des travaux réalisés par Kritsalis et al. [Kritsalis et al., 1991], Espié et al. [Espié et al., 1994], et Landry et al. [Landry et al., 1996] ont permis de montrer que l'angle final est bien l'angle d'équilibre sur le produit de réaction.
Jusqu'à récemment encore la cinétique d'étalement dans les systèmes réactifs a été traitée d'une façon phénoménologique qui consiste à définir des fonctions mathématiques pouvant décrire les courbes expérimentales $\theta = f(t)$ et $r = f(t)$ (voir par exemple [Asthana, 1995]). Les dernières études se focalisent plus sur la façon dont la réaction chimique et l'étalement sont couplés. A l'heure actuelle, on peut distinguer trois modèles décrivant à la fois la force motrice et la cinétique d'étalement. Ces modèles se distinguent par la configuration de l'interface solide/liquide au cours de l'étalement (figure 1.14).

II.2.1 - Le modèle de couplage à la ligne triple

Dans ce modèle la force motrice est fournie par la configuration locale à la ligne triple [Landry et Eustathopoulos, 1996]. L'angle d'équilibre final est défini comme étant l'angle de Young θ_P sur le produit de réaction P, tandis que l'angle de contact instantané (figure 1.14a) est un angle composite qui n'a pas de signification thermodynamique. La force motrice à l'origine de l'étalement résulte alors de la différence des cosinus de l'angle θ_P et de l'angle instantané $\theta(t)$:

$$F_m(t) = \sigma_{lv} \cdot (\cos\theta_P - \cos\theta(t)) \qquad (1.15)$$

Dans le cadre de ce modèle, c'est l'avancée du produit de réaction à la ligne triple qui contrôle l'étalement de la goutte. On peut alors distinguer deux cas suivant le mécanisme de contrôle de la formation du produit de réaction: (i) réaction contrôlée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple, (ii) ou bien par la diffusion en phase liquide du centre de la goutte vers le front réactionnel.

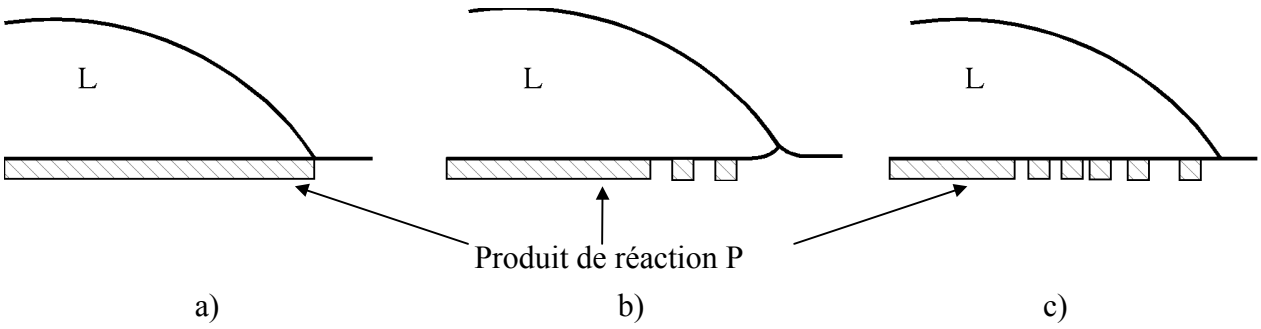


Figure 1.14: réactivité interfaciale conduisant à la formation d'une troisième phase dense: trois configurations possibles de l'interface liquide/solide. a) Le modèle du couplage à la ligne triple [Landry et Eustathopoulos, 1996]*, (b) le modèle de Saiz et al.* [Saiz et al., 1998]*, (c) le modèle de Meier et al.* [Meier et al., 1998]

II.2.1.a - Limitation par la réaction localisée à la ligne triple.

Dans ce premier cas l'approvisionnement de la ligne triple en élément réactif n'est pas limitant. Ceci se produit dans le cas où le liquide est seulement constitué du métal réactif pur, ou alors dans le cas d'un alliage contenant un soluté réactif dont la diffusion en phase liquide est rapide par rapport à la réaction à la ligne triple. Si la réaction ne change pas la composition globale de la goutte et qu'une configuration stationnaire est obtenue à la ligne triple, alors la vitesse réactionnelle et donc la vitesse d'étalement linéaire sont constantes.
Ce qui conduit à une loi de type linéaire:

$$R - R_0 = K_R \cdot t \qquad (1.16)$$

Cela se traduit, sur les courbes expérimentales, par un domaine où le rayon de base de la goutte évolue de façon linéaire avec le temps. Ce régime linéaire a été observé pour différents systèmes notamment par Landry et al. pour l'aluminium sur le carbone (figure 1.15) mais aussi pour d'autres systèmes [Nicholas et Peteves, 1994; Rado, 1997; Dezellus et al., 1998].

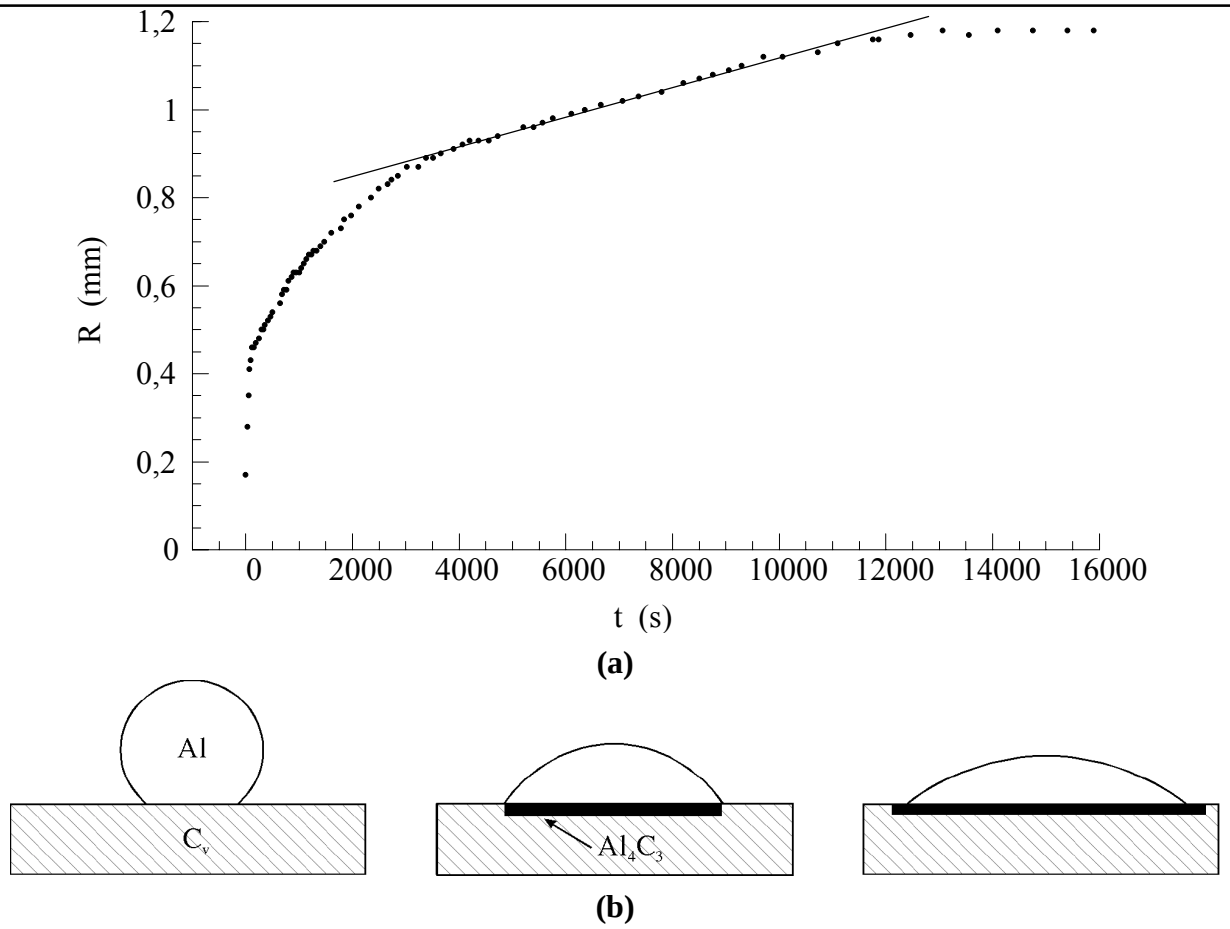


Figure 1.15: (a) cinétique d'étalement dans le système Al/Cv à T=900°C, (b) configurations interfaciales proposées par Landry et al. au début de l'étalement (gauche), pendant le régime linéaire (milieu), et à l'équilibre final (droite) [Landry et Eustathopoulos, 1996]

Néanmoins, si le régime linéaire occupe près de 65% de la cinétique expérimentale, il subsiste deux domaines de cette cinétique dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Aux premiers instants de l'étalement on observe un régime parabolique qui s'écarte notablement de la linéarité. Malheureusement le début de ce régime est masqué par la désoxydation de l'aluminium. D'autre part, pour les petits angles, apparaît un régime qualifié de dérive dont l'origine n'a pas été décrite (Landry émet l'hypothèse qu'il pourrait être dû à une rugosité induite par le produit de réaction associée à la diminution de la force motrice à l'approche de l'angle d'équilibre de mouillage).

Enfin, même dans le régime linéaire un examen détaillé de la figure 1.15 montre l'existence d'une courbure sur la courbe r(t) qui est certes faible mais non nulle: entre le début et la fin du domaine linéaire la vitesse d'étalement peut diminuer d'un facteur 2.

Ces deux points, courbure dans la partie "linéaire" et dérive à l'approche de l'angle d'équilibre

sont encore plus nettement apparent sur les courbes obtenues par Landry pour le même couple Al/C à plus haute température (cf figure 1.16)

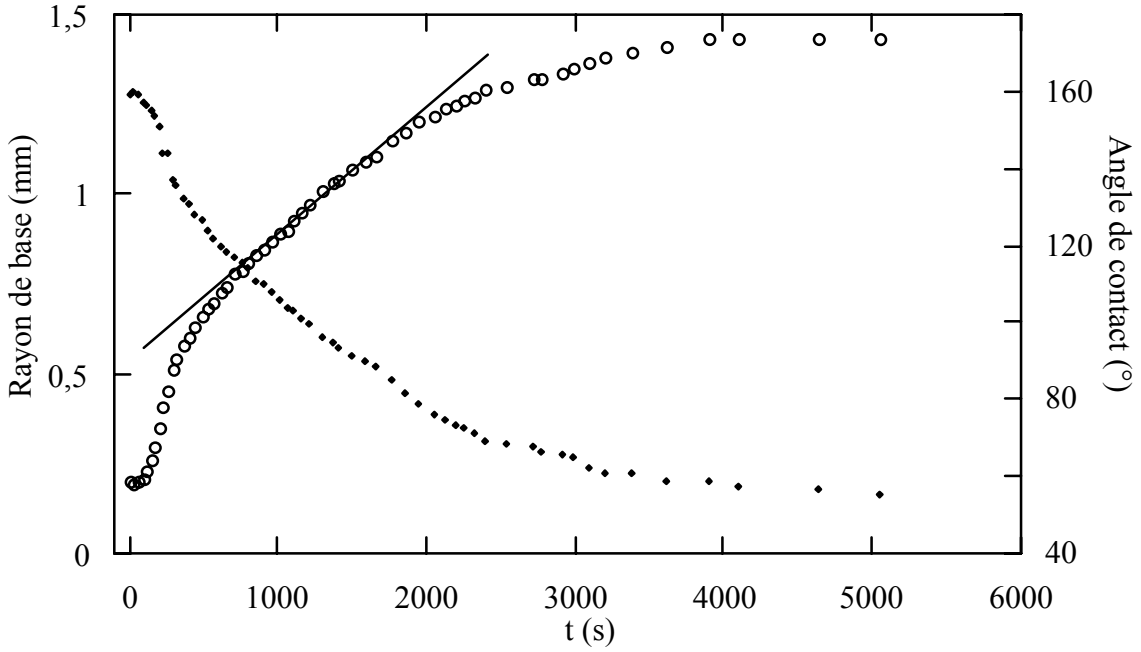


Figure 1.16: cinétique de mouillage de l'aluminium pur sur le carbone vitreux à 915°C obtenue par Landry et al. [Landry, 1995]

Notons enfin que compte tenu de l'hydrolyse du produit de réaction (Al_4C_3) des difficultés sont apparues pour caractériser l'interface réactive au cours des différentes étapes de l'étalement.

II.2.1.b - Limitation par la diffusion en phase volumique de l'élément réactif.

Lorsque la cinétique réactionnelle au point triple est rapide, la vitesse de croissance radiale du produit de réaction peut être limitée par la diffusion de l'élément réactif du volume de la goutte vers la ligne triple. Du fait de la décroissance de l'angle de contact au cours du processus d'étalement (figure 1.17), le champ de diffusion diminue et par conséquent la vitesse d'étalement est également décroissante [Landry et Eustathopoulos, 1996].

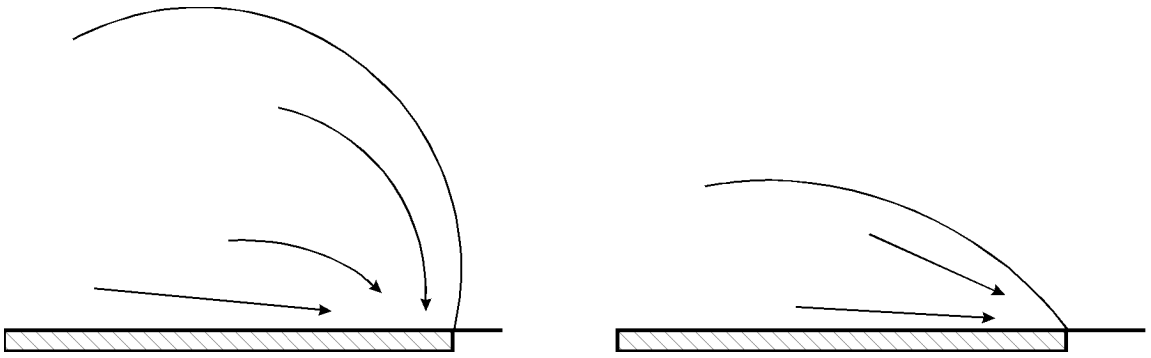


Figure 1.17: étalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif. La diminution de l'angle de contact provoque la réduction du champ de diffusion et par conséquent un ralentissement de la vitesse d'étalement

Mortensen et al. ont montré à l'aide d'un modèle analytique simple que dans ce cas la vitesse d'étalement est proportionnelle à l'angle de contact instantané [Mortensen et al., 1997].

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2 \cdot D \cdot F(t)}{e \cdot n_v} \cdot (C_0 - C_e) \cdot \theta \qquad (1.17)$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté réactif dans la phase liquide, e est l'épaisseur du produit de réaction à la ligne triple, n_v le nombre de mole de soluté réactif par unité de volume du produit de réaction et F(t) une fonction qui, pour les conditions expérimentales d'une goutte posée classique, est constante et proche de 0,04. C_0 est la concentration initiale en soluté réactif et C_e la concentration représentant la limite de réactivité de l'alliage avec le substrat. Cette expression 1.17 conduit, pour les angles inférieurs à 60°, à une loi du type:

$$R^4 - R_0^4 = K_D \cdot t \qquad (1.18)$$

L'étude expérimentale la plus complète sur ce type de mouillage réactif concerne l'alliage Cu-Cr sur le carbone vitreux [Voitovich et al., 1999]. Elle a permis de vérifier sur plusieurs points les prédictions faites par le modèle de Mortensen et al., en particulier la dépendance linéaire de la vitesse d'étalement et de l'angle de contact instantané (figure 1.18).

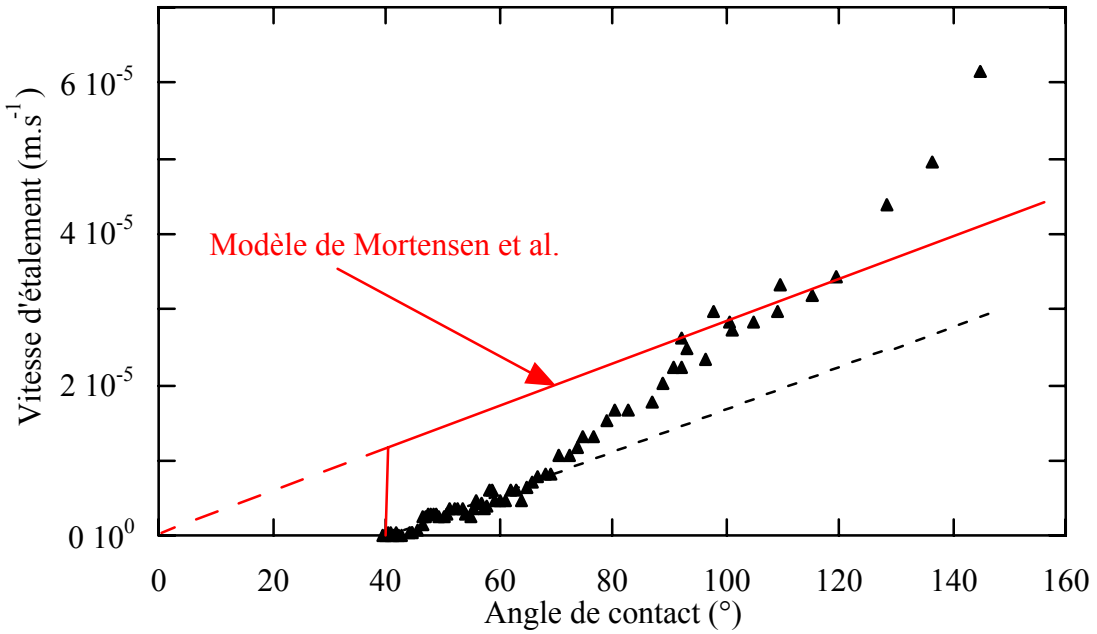


Figure 1.18: vitesse de la ligne triple en fonction de l'angle de contact instantané dans le système Cu-0,5at%Cr/Cv à 1100°C [Voitovich et al., 1999]

Il subsiste néanmoins deux questions d'importance: (i) pour les angles supérieurs à 90°, la vitesse expérimentale diverge, et devient beaucoup plus grande que la vitesse prédite par le modèle, (ii) l'approche analytique de Mortensen et al. prévoit que la droite décrivant la relation entre dR/dt et θ coupe l'axe horizontal en θ=0°, ce qui signifie que la vitesse d'étalement devrait s'annuler brusquement une fois l'angle d'équilibre atteint (figure 1.18). Or il n'en est rien puisque la vitesse d'étalement diminue progressivement jusqu'à s'annuler pour un angle de 40°, ce qui représente un décalage important par rapport au modèle. Il a été suggéré que la raison essentielle de ce décalage est la délocalisation du front réactionnel en arrière de la ligne triple, dans la zone où l'épaisseur du produit de réaction croît encore fortement [Voitovich et al., 1999].

II.2.2 - Le modèle de Saiz et al.

Pour ces auteurs, si l'on s'intéresse au cas d'un alliage formé d'une matrice métallique non-réactive et d'un soluté réactif avec le substrat, alors la majeure partie de la décroissance de l'angle de contact peut être attribuée à l'adsorption de l'élément réactif, ou de précurseurs du produit de réaction, à l'interface liquide/solide. Dans ce cas, la force motrice est donc la diminution de l'énergie interfaciale liquide/solide *à la ligne triple* par l'adsorption d'espèces

tensioactives [Tomsia et al., 1998]. En ce qui concerne la cinétique d'étalement, celle-ci ne peut être limitée par l'adsorption, ce phénomène étant trop rapide pour exliquer les temps caractéristiques du mouillage réactif. Saiz et al. supposent alors que l'étalement réactif est limité par le déplacement de la "vaguelette" décrite précédement dans le cas du mouillage non-réactif (cf § I.3 et figure 1.14b). Cette ride à la surface du substrat se forme de manière analogue au gravage d'un joint de grains et se déplace par un mécanisme mettant en jeu la diffusion superficielle.
Néanmoins, il convient de préciser que la pertinence de ce modèle n'a pas encore pu être mise en évidence de façon expérimentale. De plus, ce modèle ne répond pas à la problématique de l'angle final, en ne fournissant aucune interprétation de l'angle d'équilibre obtenu dans les systèmes réactifs.

II.2.3 - Le modèle de Meier et al.

Le modèle de ces auteurs est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'étalement est déterminée par la vitesse de formation du produit de la réaction interfaciale [Meier et al., 1998]. Ici, c'est la transformation de l'interface liquide/solide dans sa globalité qui est considérée et non pas seulement à la ligne triple comme pour le premier modèle exposé dans cette section (cf § II.2.1). L'énergie interfaciale solide/liquide est calculée à chaque instant en fonction du taux de recouvrement moyen de l'interface liquide/solide par le produit de la réaction, ce taux de recouvrement évoluant par un processus de germination/croissance de type Avrami. Cette énergie interfaciale apparaît alors comme la somme de deux contributions: l'énergie substrat/liquide et l'énergie produit de réaction/liquide (voir l'équation concernant le mouillage composite, équation 1.9, chapitre 1).
Toutefois, il est difficile d'admettre que la transformation de l'interface au cœur de la goutte peut influencer directement la configuration à la ligne triple et la faire évoluer vers une nouvelle position d'équilibre.

III - Conclusions

Dans ce chapitre nous présentons une revue des résultats concernant la dynamique d'étalement, tout d'abord pour des systèmes non-réactifs et ensuite pour des systèmes réactifs.

L'étalement non-réactif des métaux liquides est à l'heure actuelle mal compris. On sait tout au plus qu'il est très rapide, le temps d'étalement pour des gouttes millimétriques étant de 10^{-2} s environ. Il est possible que la résistance visqueuse influence le processus d'étalement pour des

angles θ proches de 0°. En revanche, pour des angles de contact élevés, le rôle des forces inertielles peut devenir important voire prépondérant. Pour notre part, on retiendra pour la suite de ce travail que l'étalement non-réactif des métaux n'interfère pas avec l'étalement réactif, le temps caractéristique de ce dernier étant de 10^2 à 10^4 s.

Pour l'étalement réactif nous avons rappelé les trois modèles proposés jusqu'ici pour le mouillage accompagné de la formation d'une nouvelle phase tridimensionnelle à l'interface liquide/solide. Seul le modèle de Landry et al. [Landry et Eustathopoulos, 1996] fait intervenir un couplage entre l'étalement et la réaction chimique à la ligne triple, le phénomène pouvant être contrôlé soit par la cinétique de la réaction à la ligne triple soit par la diffusion volumique d'un soluté réactif.
Dans le modèle de Saiz et al. [Saiz et al., 1998] la formation d'une phase 3D ne jouerait aucun rôle sur la cinétique d'étalement qui serait contrôlée par le déplacement d'une "vaguelette" formée sur la surface du solide à la ligne triple. La force motrice de l'étalement serait fournie par l'adsorption du soluté tensioactif à l'interface liquide/substrat initial.
Enfin, d'après Meier et al. [Meier et al., 1998] l'étalement réactif résulterait d'une transformation de l'interface par un processus de germination/croissance décrit par une loi de type Avrami, le paramètre pertinent étant le taux de transformation moyen de l'interface liquide/solide.

Bien que tout au long de ce travail nous confronterons nos résultats et nos analyses avec ces trois modèles ou interprétations, c'est le travail de Landry et al. sur l'étalement réactif à contrôle chimique qui constituera notre point de départ. Nous tenterons de le corriger et de le compléter sur plusieurs points, à savoir: l'origine du régime transitoire, l'origine de la courbure présente sur les courbes r(t) y compris dans le domaine d'étalement "linéaire", l'origine de la dérive observée à l'approche de θ_f ou encore le rôle des étapes élémentaires de la réaction interfaciale -dissolution du substrat, diffusion à courte distance et processus d'attachement atomique sur le nouveau cristal-.
Dans le cas de l'étalement réactif à contrôle diffusionnel nous nous focaliserons sur les points de divergence existant entre les résultats expérimentaux et le modèle de Mortensen et al. aussi bien aux angles de contact élevés que à l'approche de l'angle d'équilibre.

Chapitre 3: Revue bibliographique du mouillage du carbone par les métaux liquides

Rappelons les raisons qui ont motivé notre choix du carbone comme substrat d'étude. Celui-ci possède l'avantage d'être monoatomique et d'une grande stabilité thermique dans notre domaine de température. De plus il est disponible sous différentes formes allotropiques dont une, le carbone vitreux, peut être préparée avec un excellent état de surface. Enfin, il a également l'avantage d'avoir fait l'objet d'études préalables au sein du laboratoire. Nous nous attacherons tout d'abord à décrire la structure du carbone graphite ainsi que de ses principales formes allotropiques. Ensuite nous ferons une revue des résultats de la littérature en ce qui concerne les propriétés de mouillage des métaux et alliages (réactifs ou non) sur le carbone.

I - Le Carbone

I.1 - La structure graphite

La structure stable du graphite est hexagonale (cf figure 1.19). Les paramètres de maille sont a=0,2461 nm et c=0,6708 nm [Pacault, 1965]. Celle-ci peut être décrite comme un empilement ordonné de plans atomiques denses à symétrie hexagonale (appelés plans graphitiques ou plans de base). La séquence d'empilement est ABAB. Chaque plan subit par rapport au plan inférieur une translation horizontale Δ égale, en grandeur et en direction, à la liaison C–C. L'ensemble du cristal est obtenu par une succession alternée de translations $+\Delta$, $-\Delta$, $+\Delta$, etc. Les plans élémentaires possèdent chacun une très forte cohésion interne: chaque atome de carbone forme des liaisons covalentes avec ses trois voisins situés dans le plan à 0,1415 nm. Le quatrième électron de valence de l'atome est délocalisé dans le plan et assure une cohésion de type métallique. La cohésion entre les plans est faible car assurée par des liaisons de type van der Waals. La distance interréticulaire d_{002} est égale à 0,3354 nm. Dans la suite du texte, nous appellerons plans prismatiques tous les plans autres que les plans graphitiques.

Il existe également une forme rhomboédrique de graphite dans laquelle les translations Δ sont toutes de même signe (séquence d'empilement ABCABC). Le graphite rhomboédrique est métastable.

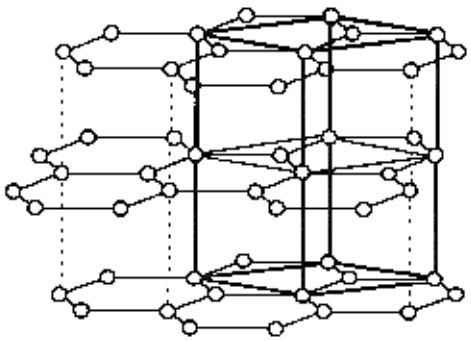


Figure 1.19 : représentation de la structure graphite

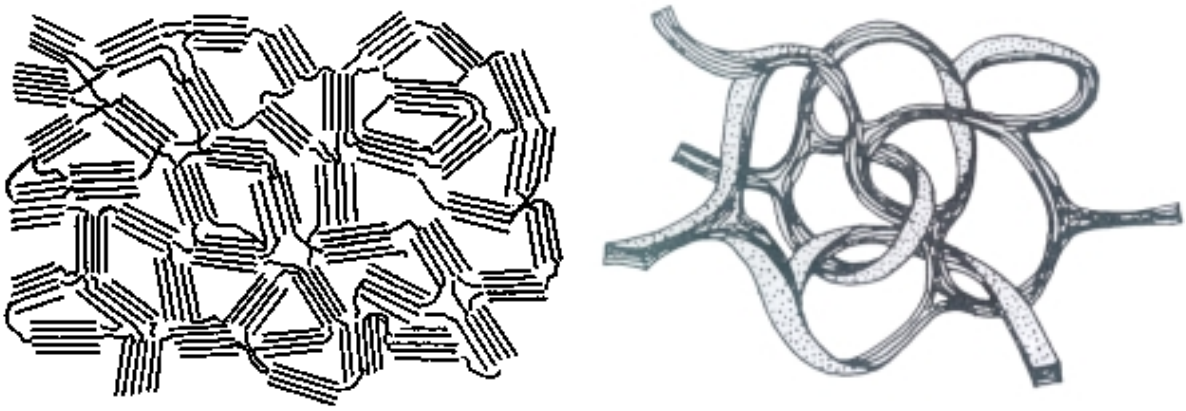
I.2 - Le pseudo-monocristal de graphite

Le pseudo-monocristal de graphite ou graphite pyrolytique hautement orienté est obtenu par compression à haute température de carbone pyrolytique (T > 2800°C). Les carbones pyrolitiques étant obtenus par le craquage d'hydrocarbures à haute température (1400°-3000°C). Les pseudo-monocristaux de graphite, obtenus par compression à haute température d'un pyrocarbone déjà bien graphité (traité à haute température), sont les carbones artificiels dont la structure est la plus proche de la structure graphite. La compression à haute température supprime la structure colonnaire et accentue les autres effets d'un traitement thermique [Fischbach, 1971; Moore, 1973]. La taille des cristallites du pseudo-monocristal de graphite peut atteindre plusieurs dizaines de microns et le défaut de parallélisme des axes **c** des cristallites est généralement inférieur au degré [Legendre, 1992]. Dans la suite de ce travail, par un abus de language, on nommera cette forme allotropique carbone graphite.

I.3 - Le carbone vitreux

Le carbone vitreux est un matériau graphitique qui doit son nom à certaines caractéristiques qu'il partage avec les verres comme son aspect lisse et brillant. Il est obtenu par la carbonisation de certains polymères, notamment des résines thermodurcissables du type phénolformaldéhyde, suivie d'un traitement thermique à haute température.
Les modèles généralement utilisés pour décrire la structure du carbone vitreux dérivent de la structure graphitique, et dans leurs grandes lignes, du classique modèle de Franklin [Franklin, 1951]. Les feuillets graphitiques le constituant ne seraient ni plans ni parallèles entre eux, ils seraient assemblés en empilements de petite taille: un empilement comportant typiquement 2 ou 3 feuillets constitués chacun de 4 ou 5 cycles aromatiques [Jenkins et Kawamura, 1971; Lei et al., 1994]. L'orientation aléatoire de ces "cristallites" pourrait conférer au matériau une structure macroscopique isotrope, s'opposant à celle du graphite. Dans ces modèles, les

feuillets graphitiques sont bien souvent reliés entre eux par des liaisons covalentes de type sp^2 très déformée où même sp^3 (figure 1.20). Si ces modèles décrivent de façon satisfaisante les propriétés mécaniques isotropes du carbone vitreux, ils ne sont pas à même d'expliquer le fait que le carbone vitreux soit non graphitisable, et ce même à très haute température. Le diamant à l'état pur, uniquement constitué de liaisons de type sp^3, se graphitise dés 1700°C, il n'est donc pas concevable qu'une structure ayant pour unité de base le feuillet graphitique, même de petite taille, puisse être non graphitisable.



a) b)

Figure 1.20: représentation de la structure du carbone vitreux selon les modèles de (a) Franklin [Franklin, 1951] *et (b) Jenkins et Kawamura* [Jenkins et Kawamura, 1971]

Au vu de ces constatations, Harris a récemment proposé un modèle de structure complètement différent, sans référence au graphite [Harris, 1997]. Dans ce modèle, les unités structurales du carbone vitreux ne sont pas des feuillets graphitiques mais plutôt de petites particules de type fullerène, ces particules composées de cycles à 5, 6 ou 7 atomes de carbones peuvent s'arranger de manière à donner des structures poreuses, isotropes, plus stable que le graphite (figure 1.21).

Cette structure a l'avantage de décrire de façon convaincante les propriétés mécaniques isotropes du carbone vitreux tout en justifiant sa stabilité vis-à-vis de la graphitisation.

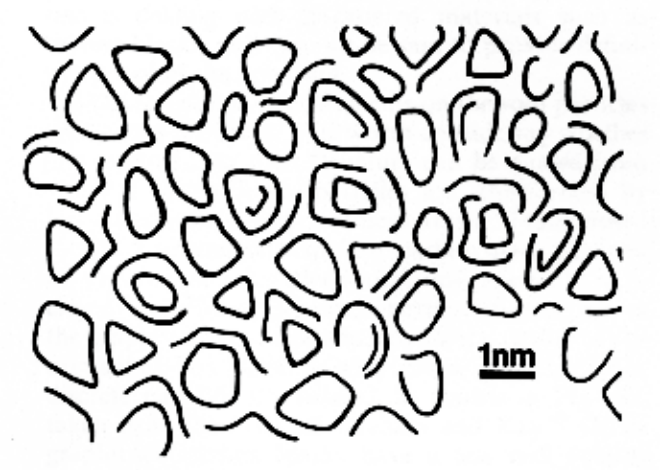


Figure 1.21 : modèle de structure du carbone vitreux basé sur des unités élémentaires fermées de type fullerène [Harris, 1997]

II - Revue des résultats expérimentaux de mouillage

Nous distinguerons deux grandes catégories de systèmes. Tout d'abord les systèmes non-réactifs comprenant les métaux qui ne forment pas de carbures et pour lesquels la dissolution du carbone est négligeable (par exemple le cuivre qui ne peut dissoudre plus de 1 ppm de carbone au voisinage de sa température de fusion). Ensuite nous nous intéresserons aux systèmes réactifs et là encore nous distinguerons deux types de réactivité: (i) la simple dissolution qui concerne principalement les métaux de type ferreux (Fe, Co, Ni, Pd), (ii) et la formation de carbures stables (Al, Si, Ti, Cr).

II.1 - Les systèmes non-réactifs

Pour ces systèmes, la plupart des résultats de la littérature ont été obtenus pour des substrats de graphite polycristallin. Ce type de susbtrat présente l'inconvénient majeur d'être difficile à polir, le clivage des grains pendant cette étape de préparation conduit généralement à des rugosités moyennes de l'ordre de 10^2 à 10^3 nm. Or de telles rugosités affectent grandement les valeurs des angles de contact à l'équilibre (plusieurs dizaines de degrés), et particulièrement pour les systèmes non-mouillants. Il convient donc de préciser que les résultats obtenus pour ces systèmes, si ils sont qualitativement corrects, ne peuvent en aucun cas être considérés comme des résultats quantitatifs de confiance.

II.1.1 - Les résultats expérimentaux

Naidich et Kolesnichenko [Naidich et Kolesnichenko, 1965] ont réalisé en 1965 une étude systématique de la mouillabilité du graphite par les métaux liquides en utilisant la méthode de la goutte posée. Depuis cette date, de nombreux autres travaux ont été consacrés à la mouillabilité dans ces systèmes, sans pour autant remettre fondamentalement en question les résultats de l'étude de Naidich et Kolesnichenko ainsi que les conclusions qui peuvent en être tirées. Nous avons choisi de présenter les résultats de ces auteurs car ils constituent un ensemble de résultats homogènes, dans la mesure où ils ont été obtenus avec un même protocole expérimental et des substrats identiques. Ceci présente un avantage considérable du fait qu'il est bien établi que l'atmosphère de travail exerce une influence importante sur la mouillabilité dans les systèmes métal/céramique en général [Chatain et al., 1988].

Les résultats reportés dans le tableau 1.1 concernent des métaux non-réactifs vis à vis du carbone, c'est-à-dire ne formant pas de carbures stables et dans lesquels la solubilité du carbone est très faible (typiquement de l'ordre de 10^{-3} at.%). Ces résultats ont été obtenus avec des substrats en graphite de "haute pureté", préalablement traités sous vide. Naidich et Kolesnichenko précisent que des résultats similaires ont été obtenus avec du graphite "commercial". Les expériences ont été réalisées sous vide secondaire ($P \approx 10^{-3}$ Pa) ou sous hydrogène dans le cas des métaux volatils.

Le tableau 1.1 montre qu'aucun des métaux étudiés ne mouille le graphite: l'angle de contact est voisin de 140 degrés dans tous les systèmes. Par conséquent, le travail d'adhésion est faible: il ne représente que 10 % environ du travail de cohésion du métal ($W_c = 2\sigma_{LV}$, équation 1.4). Dans une publication de revue [Naidich, 1981], Naidich indique des valeurs d'angle de contact mesurées sur des substrats de diamant avec les mêmes métaux que ceux présentés dans le tableau 1.1. Comme dans le cas du graphite, le mouillage observé est mauvais et le travail d'adhésion varie de 5 à 30 % environ du travail de cohésion du métal.

Métal	T (K)	Atmosphère	θ (degrés)	W_a ($mJ.m^{-2}$)	W_a/W_c (%)
Cuivre	1373	vide secondaire	140	316	12
Argent	1253	"	136	255	14
Indium	1073	"	142	106	11
Germanium	1373	"	148	98	8
Etain	1173	"	156	45	4
Plomb	1073	hydrogène	138	96	13
Antimoine	1173	"	140	84	12
Bismuth	1073	"	136	94	14

Tableau 1.1 : angles de contact expérimentaux et valeurs du travail d'adhésion dans des systèmes non-réactifs graphite/métal pur [Naidich et Kolesnichenko, 1965; Naidich, 1981]. *W_c représente le travail de cohésion du métal liquide*

L'angle de contact des métaux non-réactifs sur le graphite varie peu en fonction de la température. Par exemple, dans le système gallium pur/carbone (figure 1.22), Naidich et Chuvashov [Naidich et Chuvashov, 1983] ont mesuré une diminution de 13 degrés de l'angle de contact pour une élévation de température de 840 K. Par ailleurs, nous constatons sur la figure 1.22 que le gallium mouille de façon comparable le graphite et le carbone vitreux. On peut remarquer que selon les résultats de ces auteurs, le gallium mouille mieux le carbone vitreux que le graphite. Ce qui revient à dire que plus la structure du substrat s'affine et s'approche de la structure du graphite, plus le comportement du gallium devient non-mouillant. Nous discuterons dans la partie III, chapitre 2, § II.2.1 de ce manuscrit à partir de nos propres résultats de l'effet que l'on peut attendre sur le mouillage d'un changement de structure du substrat de carbone.

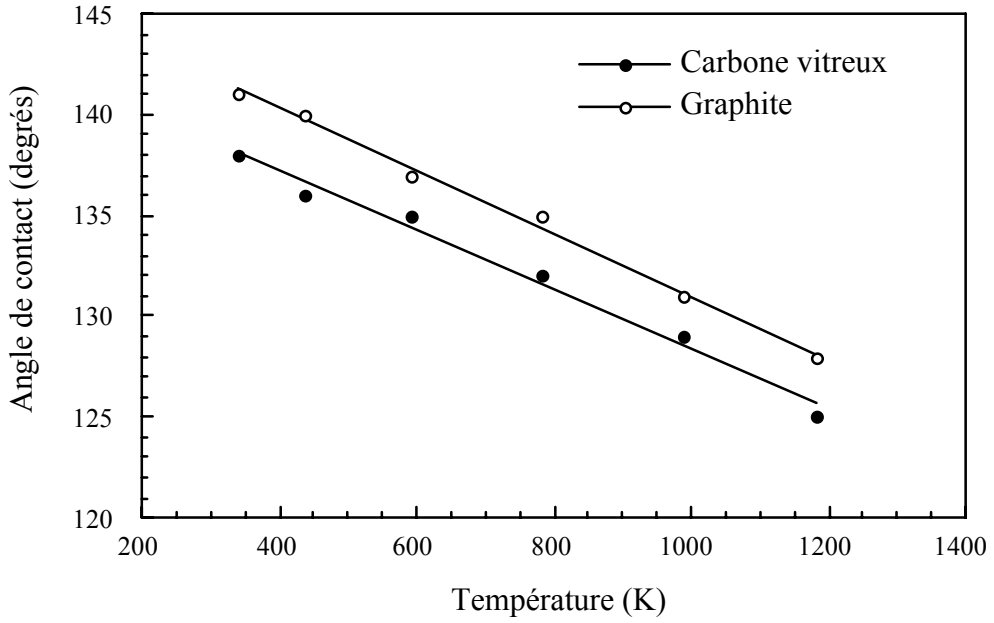


Figure 1.22: variation en fonction de la température de l'angle de contact du gallium pur sur le graphite et le carbone vitreux, d'après Naidich et Chuvashov [Naidich et Chuvashov, 1983] *(les expériences sont réalisées sous vide secondaire)*

II.1.2 - Interprétation

Les valeurs des travaux d'adhésion du tableau 1.1, de l'ordre de 100 mJ/m^2, sont attribuées à des interactions de type Van der Waals entre le liquide et le solide. La seule étude, à notre connaissance, qui soit focalisée sur la nature et l'intensité des interactions entre les métaux non-réactifs et le carbone est celle de Naidich et Kolesnichenko [Naidich et Kolesnichenko, 1965]. D'un point de vue théorique ces auteurs calculent le travail d'adhésion du métal sur le carbone en supposant que l'adhésion est exclusivement due à des interactions de type van der Waals.

Les calculs effectués par Naidich et Kolesnichenko sont basés sur l'établissement d'un potentiel de paire ayant la forme suivante:

$$w(r) = -\frac{K}{r^6} \tag{1.21}$$

où K est une constante et r la distance entre deux atomes interagissant. Précisons que les auteurs considèrent uniquement les interactions entre premiers voisins. Il apparaît clairement dans la relation 1.21 que r est un paramètre de première importance puisque il intervient avec

un exposant 6 dans le calcul du potentiel d'interaction. En admettant que r soit un paramètre ajustable, une fois son mode de calcul fixé, les résultats obtenus doivent refléter la tendance expérimentale, or il n'en est rien (figure 1.23).

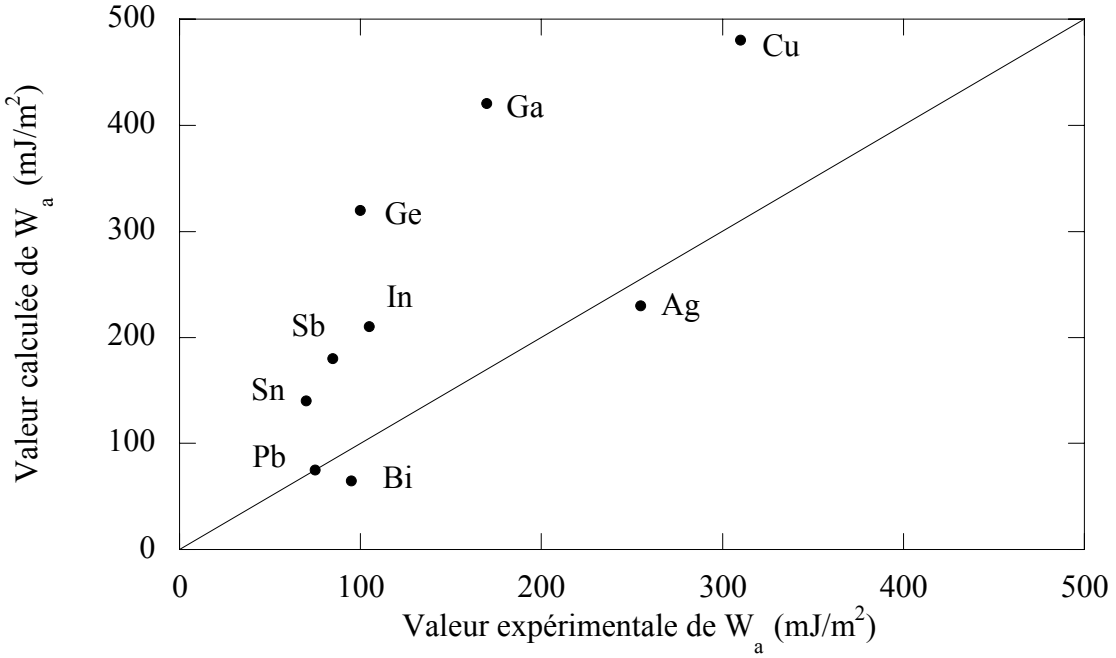


Figure 1.23: comparaison de la valeur expérimentale du travail d'adhésion pour différents couples non-réactifs métal/carbone avec la valeur calculée par Naidich et Kolesnichenko [Naidich et Kolesnichenko, 1965]

Un tel désaccord entre les valeurs expérimentales et calculées s'explique à la fois par la trop grande sensibilité au paramètre r qui ne peut être quantifié avec précision, mais aussi par les autres hypothèses faites dans ce modèle ainsi que par l'incertitude expérimentale dans le cas des substrats polycristallins [Dezellus et Eustathopoulos, 1999].
Nous verrons ultérieurement qu'il est possible de montrer l'importance des forces de van der Waals dans les systèmes non-réactifs métal/carbone par une autre méthode (partie III, chapitre2, § II.2.1).

II.2 - Les systèmes réactifs

En premier lieu nous considérerons les métaux ferreux qui conduisent à une dissolution du carbone, ensuite nous nous intéresserons aux métaux réagissant avec le carbone pour former des carbures. Enfin nous terminerons cette section en discutant l'effet des éléments d'addition réactifs dans une matrice métallique non-réactive.

II.2.1 - Les métaux ferreux

Ces métaux, Fe, Co, Ni, Pd et Pt dissolvent le carbone en quantité importante sans toutefois former de carbures stables. L'étude de la mouillabilité du carbone par ces métaux est rendue complexe par la multiplicité des phénomènes élémentaires agissant simultanément lors d'une expérience de mouillage.

Métal	Angle de contact mesuré avec le métal pur (degrés)	Angle de contact mesuré avec le métal présaturé en C (degrés)
Fe	50 ± 6	107 ± 5
Ni	57 ± 5	115 ± 4
Co	68 ± 4	120 ± 5

Tableau 1.3 : influence de la présaturation en carbone des métaux ferreux sur la mouillabilité du graphite pur par ces métaux à 1550°C [Naidich et Kolesnichenko, 1965]. *L'angle de contact mesuré avec les métaux purs est un angle apparent mesuré sur une interface liquide/solide non plane*

Parmi ceux-ci le plus important est bien entendu la dissolution qui, en modifiant fortement la géométrie de l'interface liquide/solide, ne permet pas d'accéder à la valeur de l'angle de Young. Il est difficile de s'affranchir de la dissolution car pour ce faire il faut présaturer le liquide en carbone, ce qui pose de nombreux problèmes expérimentaux. L'utilisation de graphite polycristallin est également un frein à la détermination d'un angle de Young correct: en effet nous avons vu précédemment que sa rugosité et sa porosité peuvent interférer avec les mesures d'angle à hauteur de quelques dizaines de degrés.
Pour ces différentes raisons, il est encore difficile de conclure sur la mouillabilité du carbone par les métaux de type ferreux. Les valeurs de θ mesurées avec des métaux pré-saturés en carbone semblent toutefois montrer que ces métaux ne mouillent pas le carbone mais que les valeurs obtenues sont tout de même 20 à 40° inférieures à celles observées pour les métaux non-réactifs sur le même type de substrat (cf tableau 1.1).

II.2.2 - Les métaux conduisant à la formation de carbures stables

En raison de son importance dans l'industrie métallurgique, et parce qu'il est un bon candidat pour la réalisation de composites métal/céramique, le couple Al/C a fait l'objet de nombreuses études. L'aluminium ne peut dissoudre qu'une faible quantité de carbone, quelques ppm à 900°C, en revanche l'aluminium liquide réagit avec le carbone pour former le carbure Al_4C_3 à caractère majoritairement covalent. Ferro et Derby ont montré que l'aluminium mouille bien ce carbure avec un angle d'équilibre de 55° à 1100°C [Ferro et Derby, 1995]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, § II.2.1.a de cette partie, le produit de la réaction entre l'aluminium et le carbone étant mieux mouillé que le substrat initial, l'aluminium liquide s'étale sur le carbone, et la cinétique de l'étalement est contrôlée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple ([Landry et Eustathopoulos, 1996], et figure 1.14a). Les différentes études concernant le système Al/C s'accordent sur un angle final proche de 50°, ce qui correspond à un travail d'adhésion représentant près de 75% du travail de cohésion du liquide. Une telle valeur, trop élevée pour des interactions de type van der Waals, reflète l'existence d'interactions chimiques entre l'aluminium et le carbure. On peut noter que les cinétiques de mouillage dans ce système sont fortement influencées par la structure du substrat. Ainsi, plus le degré de cristallinité augmente, plus la cinétique de l'étalement est lente [Landry et al., 1998].

Tout comme l'aluminium, le silicium dissout une faible quantité de carbone à sa température de fusion, la fraction molaire de carbone à la saturation à 1410°C étant inférieure à 10^{-3} [Scace et Slack, 1959], mais il réagit avec le carbone pour former SiC, carbure à caractère majoritairement covalent. Ce dernier est bien mouillé par le silicium liquide, l'angle de contact du silicium liquide pur sur le plan basal (0001) d'un cristal de α-SiC étant de 30-40° [Naidich et Nevodnik, 1969]. La cinétique d'étalement du silicium liquide sur le carbone vitreux est extrêmement rapide étant donné la température de fusion élevée du silicium (1410°C). L'angle de contact final, de 40° environ, est atteint en moins d'une minute [Whalen et Anderson, 1975]. Les angles de contact proches de 10° obtenus dans le cas du graphite polycristallin par ces auteurs s'expliquent, à la fois par la rugosité importante du substrat, et également par une infiltration du liquide à l'intérieur du solide sur plusieurs centaines de microns.

Enfin, on peut citer le titane et le chrome qui réagissent avec le carbone pour former des carbures à caractère métallique. A 1775°C et sous atmosphère d'argon, le chrome mouille le graphite (θ=40°) et le carbone vitreux (θ=35°) [Weisweiler et Mahadevan, 1972]. De même, le titane à 1740°C mouille bien le carbone. En effet les angles d'équilibre sont de 60° sur le graphite polycristallin et de 50° sur le carbone vitreux [Weisweiler et Mahadevan, 1972]. Ces résultats sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus dans le cadre du mouillage des carbures de titane et de chrome par les métaux de transition [Eustathopoulos et al., 1999].

II.2.3 - Les éléments d'alliage réactifs

Dans cette section nous nous intéresserons plus particulièrement à une matrice non-réactive composée de cuivre, et nous verrons l'effet sur le mouillage de l'addition d'éléments d'alliage réactifs.

Les métaux ferreux comme le nickel et le fer, dont la réactivité très faible se limite à une dissolution du carbone, ne sont pas en mesure d'améliorer le mouillage du cuivre sur le carbone [Naidich, 1981]. En revanche, le mouillage est fortement amélioré par l'addition d'éléments formant des carbures stables comme le titane, le chrome ou le silicium.

Dans le cas du chrome, au dessus d'une valeur limite de la fraction molaire de chrome dans le cuivre, x^*_{Cr}, la formation d'une couche continue de carbure induit une brusque diminution de l'angle de contact (figure 1.24) [Mortimer et Nicholas, 1973].

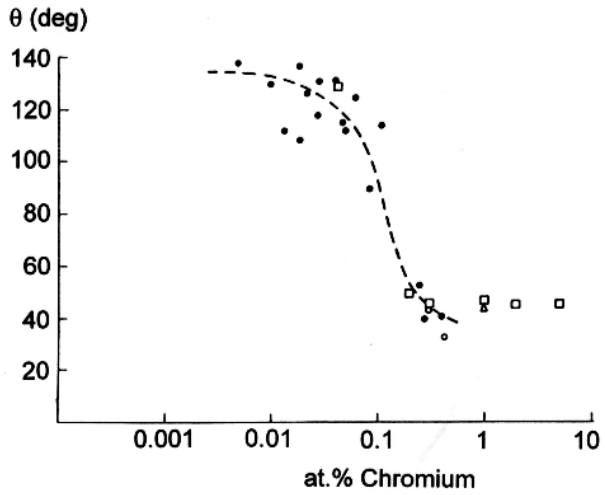


Figure 1.24: angle de contact d'alliages Cu-Cr sur carbone à 1150°C [Mortimer et Nicholas, 1973]

La valeur limite x^*_{Cr}, dépend non seulement de l'énergie de formation du carbure, mais également du coefficient d'activité γ_{Cr} du chrome dans la matrice métallique. Ainsi cette valeur varie selon le type de matrice. Plus les interactions entre le chrome et les atomes de la matrice métallique liquide sont faibles, plus le coefficient d'activité du chrome γ_{Cr} est élevé. La limite de réactivité étant définie à partir de l'activité du chrome dans le liquide, une valeur élevée de γ_{Cr} signifie une valeur de la fraction molaire limite x^*_{Cr} faible. En conclusion, plus les interactions entre le chrome et la matrice sont faibles, et plus la quantité de chrome à ajouter pour former une couche continue de carbure à l'interface liquide/solide et donc améliorer le mouillage est faible. La grandeur x^*_{Cr} peut être exprimée en fonction de

l'enthalpie libre standard de formation du carbure Cr_nC_m et du coefficient d'activité du chrome dans le liquide γ_{Cr} comme suit:

$$x^*_{Cr} = \frac{1}{\gamma_{Cr}} \exp\left(\frac{\Delta G^0_f}{nRT}\right) \tag{1.22}$$

avec n=3 dans le cas de la formation de Cr_3C_2 et n=7 dans le cas de Cr_7C_3. Comme nous l'avons précisé précédemment (cf chapitre 2, § II.2.1.b) la cinétique d'étalement des alliages Cu-Cr sur le carbone vitreux a été étudiée en détail par Voitovich et al. [Voitovich et al., 1999].

L'addition de titane dans une matrice non-réactive comme le cuivre, l'étain, l'argent [Naidich et Kolesnichenko, 1968], le gallium [Naidich et Chuvashov, 1983], l'alliage Ni-Pd [Kritsalis et al., 1991] ou encore Ag-Cu [Ljungberg et al., 1998] produit également une transition non-mouillage/mouillage en raison de la formation d'une couche du produit de réaction mouillable TiC. Si il n'est pas clairement établit que les métaux purs tels que le cuivre, l'argent ou le gallium mouillent le carbure de titane, il est en revanche bien connu que l'addition de titane, et ce même en faible quantité, conduit à un comportement mouillant par la formation de TiC_{1-y} sous-stoechiométrique à l'interface. Un exemple de cinétique d'alliage CuAg-Ti est donné sur la figure 1.25 à 830°C. On observe une cinétique d'étalement rapide, le temps caractéristique étant proche de la centaine de secondes.

Le mouillage du carbone par les métaux non-réactifs peut également être amélioré par l'addition de d'aluminium, de silicium ou encore de bore, suite à la formation de carbure à caractère covalent. Dans le cas des alliages Cu-Si, la limite de réactivité est proche de 15at% [Rado, 1997], valeur notablement plus élevée que pour le chrome (environ 10^{-4} at%) ou le titane(proche de 10^{-6} at%). Le couple Cu-Si/C constituera le système de base de notre étude expérimentale des cinétiques d'étalement à contrôle chimique.

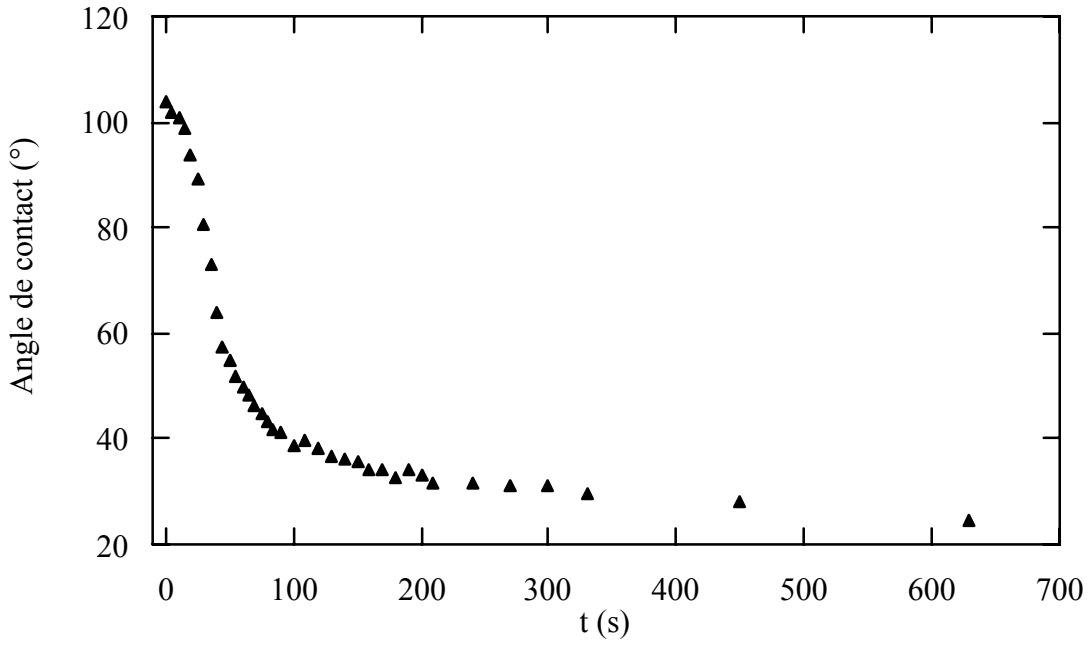


Figure 1.25: variation de l'angle de contact en fonction du temps pour un alliage CuAg-2,7at%Ti sur C_v à 830°C sous vide. L'amélioration du mouillage est due à la formation d'une couche de carbure de titane TiC [Ljungberg et al., 1998]

III - Conclusions

Au cours de cette revue des résultats de la littérature concernant le mouillage du carbone par les métaux liquides, nous avons constaté qu'il existe une nette distinction entre les métaux inertes vis-à-vis du carbone et les métaux réactifs.

Pour les métaux ferreux la réactivité consiste uniquement en une faible dissolution du carbone. Le mouillage de ces métaux sur des substrats de carbone n'est pas encore bien établi. Néanmoins, ils paraissent être non-mouillant ($\theta > 90°$) mais avec des angles de 20 à 40° inférieurs à ceux observés pour les métaux non-réactifs.

Les métaux inertes (Au, Ag, Cu, Sn, Pb...) ne mouillent pas le carbone et forment des angles très supérieurs à 90°, qu'ils soient purs ou bien alliés entre eux. Le travail d'adhésion, dans le cas des interfaces carbone/métal non-réactif, ne représente que 15% environ du travail de cohésion du liquide. Une telle valeur est attribuée à des interactions dispersives de type van der Waals à l'interface. Pour ces métaux, le mouillage peut-être sensiblement amélioré ($\theta_f < 90°$) par l'addition d'éléments réactifs formant des carbures à caractère métallique, c'est le cas du chrome ou du titane, ou bien à caractère covalent comme l'aluminium ou le silicium.

Cette revue nous a amené à choisir pour la partie expérimentale de notre travail les couples

Cu-Si/C (mais aussi Ni-Si/C et Ge-Si/C) et Sn-Ti/C, le silicium et le titane conduisant à la formation de carbures mouillables, respectivement SiC et TiC. Un nombre limité d'expériences complétant le travail de Voitovich et al. sera également réalisé sur le couple Cu-Cr/C.

Conclusion de la partie I

Dans cette partie, après une brève description des grandeurs caractéristiques du mouillage sur des surfaces solides idéales et réelles, nous avons effectué une revue bibliographique des résultats sur la dynamique d'étalement non-réactif, puis réactif.

Les métaux liquides étant des liquides de très faible viscosité, leur étalement non-réactif est très rapide et généralement achevé, dans le cas de gouttes de dimension millimétriques, en moins de 10^{-2} secondes. Ce temps étant de plusieurs ordres de grandeur inférieur au temps d'un étalement accompagné par la formation à l'interface liquide/solide de couches 3D de phases mouillables, il apparaît clairement que l'étalement réactif n'est pas contrôlé par la résistance visqueuse mais par la croissance de la nouvelle phase à la ligne triple [Landry et Eustathopoulos, 1996].

Ce n'est qu'à partir de 1996 que des modèles de mouillage réactif ont été proposés. Nous avons plus particulièrement détaillé celui proposé par Landry et al. qui fait intervenir un couplage entre le phénomène d'étalement et la croissance du produit de réaction à la ligne triple. Cette approche a fait ressortir deux types d'étalement: à contrôle diffusionnel et à contrôle chimique.
Pour le premier type (étalement réactif à contrôle diffusionnel) un important travail à la fois expérimental [Voitovich et al., 1999] et de modélisation [Mortensen et al., 1997] a permis d'avancer de façon considérable dans la connaissance de ce type d'étalement. Toutefois, des divergences entre le modèle et les résultats expérimentaux subsistent aussi bien dans le domaine des angles élevés qu'à l'approche de l'équilibre de mouillage.

Pour ce qui est de l'étalement réactif à contrôle chimique, la seule véritable étude expérimentale se limite à l'étude du couple Al/C réalisée par Landry et al.. Or ce couple présente deux inconvénients majeurs: une forte oxydabilité de l'aluminium qui a masqué les phases initiales de l'étalement, et l'hydrolyse du produit de réaction interfacial (Al_4C_3) qui a beaucoup gêné la caractérisation fine de l'interface réactionnelle.
Plusieurs questions n'ont pas été élucidées ou abordées par Landry et al.:
(i) quelle est l'origine du régime transitoire d'étalement ? L'angle de contact observé au cours de ce régime a-t-il un sens thermodynamique ou alors résulte-t-il de la géométrie du système et du volume de la goutte (hypothèse retenue par Landry et al.) ?

(ii) quelle est l'origine de la courbure invariablement présente sur les courbes expérimentales r(t) même dans le domaine dit d'étalement linéaire ? Comment les étapes élémentaires intervenant lors de la croissance du produit de réaction (dissolution, diffusion à courte et longue distance et attachement atomique sur le nouveau cristal) influencent la cinétique d'étalement ?
(iii) Comment s'effectuent les transitions du régime transitoire au régime linéaire et du régime linéaire au régime final d'équilibre de mouillage ?
A toutes ces questions nous tenterons d'apporter des réponses en utilisant comme support expérimental les résultats de cinétiques sur des substrats de carbone (vitreux et graphite) d'alliages sélectionnés après une étude bibliographique des résultats existants sur le mouillage des métaux sur le carbone. La grande majorité de nos expériences sera réalisée sur des alliages Cu-Si (mais aussi Ni-Si et Ge-Si) où l'élément réactif est le silicium. Des expériences ponctuelles porteront sur des alliages Cu-B dilués en bore donnant lieu à la formation de B_4C. Un nombre limité d'expériences sera réalisé sur le système Sn-Ti/C donnant lieu en principe à la formation du carbure mouillable de caractère métallique TiC.
L'ensemble des résultats expérimentaux et leur analyse feront l'objet de la partie III de ce manuscrit.

Dans la partie IV nous présenterons notre contribution à l'étude de l'étalement réactif à contrôle diffusionnel, contribution focalisée sur les divergences précédemment évoquées entre le modèle analytique de Mortensen et al. et les résultats expérimentaux. Ces derniers seront pour l'essentiel constitués de l'étude exhaustive de Voitovich et al. sur le couple Cu-Cr/C complétée par des expériences spécifiques réalisées au cours du présent travail. La discussion de ces résultats sera faite à l'aide d'une approche numérique du processus diffusionnel, approche qui s'affranchit des limitations du modèle analytique de Mortensen et al.

Enfin la partie V de ce mémoire sera entièrement consacrée à l'étude de l'évaporation/condensation réactive sur la surface libre du substrat en avant de la ligne triple.

Références de la partie I

Asthana R., *Metallurgical and Materials Transactions, A* , **26A**, (1995), p 1307.

Carré A. et Shanahan M. E. R., *Langmuir* , **11**, (1995), p 3572.

Cassie A. B. D., *Discussion of the Faraday Society* , **3**, (1948), p 11.

Chatain D., Coudurier L. et Eustathopoulos N., *Revue de Physique Appliquée* , **23**, 6 (1988), p 1055.

de Gennes P. G., *Reviews of Modern Physics* , **57**, 3, part I (1985), p 827.

de Jonghe V., *Thèse INP Grenoble* (1993).

Denesuk M., Cronin J. P., Zelinski B. J. J., Kreidl N. J. et Uhlmann D. R., *Physics and Chemistry of Glasses* , **34**, 5 (1993), p 203.

Dezellus O. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **40**, 11 (1999), p 1283.

Dezellus O., Hodaj F. et Eustathopoulos N., *Proceedings of the second International Conference on High Temperature Capillarity* (Cracow, Poland, 1998) édité par Eustathopoulos N. et Sobczak N. (Foundry Research Institute, Cracow), p 18.

Eick J. D., Good R. J. et Neumann A. W., *Journal of Colloid and Interface Science* , **53**, 2 (1975), p 235.

Espié L., Drevet B. et Eustathopoulos N., *Metallurgical and Materials Transactions, A* , **25A**, 3 (1994), p 599.

Eustathopoulos N., Nicholas M. et Drevet B., *Wettability at High Temperature*, édité par Pergamon Materials (1999).

Ferro A. C. et Derby B., *Acta Metallurgica et Materialia* , **43**, 8 (1995), p 3061.

Fischbach D. B., *Chemistry and Physics of Carbon* , **7**, (1971), p 1.

Franklin R. E., *Proceedings of the Royal Society (London), A* , **A209**, (1951), p 196.

Garandet J. P., Drevet B. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **38**, 9 (1998), p 1391.

Grigorenko N., Poluyanskaya V., Eustathopoulos N. et Naidich Y. V., *Proceedings of the second International Conference on High Temperature Capillarity* (Cracow (Poland), 1998) édité par Eustathopoulos N. et Sobczak N. (Foundry Research Institute, Cracow), p 27.

Harris P. J. F., *International Materials Reviews* , **42**, 5 (1997), p 206.

Hitchcock S. J., Carroll N. T. et Nicholas M. G., *Journal of Materials Science* , **16**, 3 (1981), p 714.

Hocking L. M. et Rivers A. D., *Journal of Fluid Mechanics* , **121**, (1982), p 425.

Jenkins G. M. et Kawamura K., *Nature* , **231**, (1971), p 175.

Johnson R. E. et Dettre R. H., *Advances in Chemistry* , **43**, (1964), p 112.

Kritsalis P., Coudurier L., Parayre C. et Eustathopoulos N., *Journal of the Less-Common Metals* , **175**, 1 (1991), p 13.

Landry K., *Thèse INP Grenoble* (1995).

Landry K. et Eustathopoulos N., *Acta Materialia* , **44**, 10 (1996), p 3923.

Landry K., Kalogeropoulou S. et Eustathopoulos N., *Materials Science and Engineering, A* , **254**, 1-2 (1998), p 99.

Landry K., Rado C. et Eustathopoulos N., *Metallurgical and Materials Transactions, A* , **27A**, (1996), p 3181.

Legendre A., *Le matériau carbone. Des céramiques noires aux fibres de carbone*, édité par Eyrolles (1992).

Lei H. N., Métrot A. et Troyon M., *Carbon* , **32**, 1 (1994), p 79.

Ljungberg L., Dezellus O., Jeymond M. et Eustathopoulos N., *Proceedings 9th CIMTEC* (Florence, Italy, 1998).

Meier A., Chidambaram P. R. et Edwards G. R., *Acta Materialia* , **46**, 12 (1998), p 4453.

Moore A. W., *Chemistry and Physics of Carbon* , **11**, (1973), p 69.

Mortensen A., Drevet B. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **36**, (1997), p 645.

Mortensen A., Hodaj F. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **38**, 9 (1998), p 1411.

Mortimer D. et Nicholas M., *Journal of Materials Science* , **8**, 5 (1973), p 640.

Mullins W. W., *Acta Metallurgica* , **6**, (1958), p 414.

Naidich Y. V., in *Progress in Surface and Membrane Science* , édité par Cadenhead D. A. et Danielli J. F. (Academic Press, New York, 1981) p

Naidich Y. V. et Chuvashov Y. N., *Journal of Materials Science* , **18**, 7 (1983), p 2071.

Naidich Y. V. et Kolesnichenko G. A., in *Surface Phenomena in Metallurgical Processes* , édité par Belyaev A.I. (Consultants Bureau, New York, 1965) p 218.

Naidich Y. V. et Kolesnichenko G. A., *Poroskovaa Metallurgia* , **67**, 7 (1968), p 71.

Naidich Y. V. et Nevodnik G. M., *Inorganic Materials* , **5**, 11 (1969), p 1759.

Neumann A. W. et Good R. J., *Journal of Colloid and Interface Science* , **38**, 2 (1972), p 341.

Nicholas M. G. et Peteves S. D., *Proceedings of the first International Conference on High Temperature Capillarity* (Smolenice Castle, 1994) édité par Eustathopoulos N. (Reproprint, Bratislava, 1995), p 18.

Les Carbones, édition, édité par Pacault A. (Masson, 1965).

Rado C., *Thèse INP Grenoble* (1997).

Rivollet I., *Thèse INP Grenoble* (1986).

Saiz E., Tomsia P. et Cannon R. M., *Acta Materialia* , **46**, 7 (1998), p 2349.

Scace R. I. et Slack G. A., *(The) Journal of Chemical and Physics* , **30**, (1959), p 1551.

Shuttleworth R. et Bailey G. L. J., *Discussion of the Faraday Society* , **3**, (1948), p 16.

Smith C. S., *Trans. AIME* , **175**, (1948), p 15.

Summ B. D., Yushchenko V. S. et Shchukin E. D., *Colloids and Surfaces* , **27**, (1987), p 43.

Tamai Y. et Aratani K., *Journal of Physical Chemistry* , **76**, (1972), p 3267.

Tanner L. H., *Applied Physics* , **12**, 9 (1979), p 1473.

Tomsia A. P., Saiz E., Foppiano S. et Cannon R. M., *Proceedings of the second International Conference on High Temperature Capillarity* (Cracow (Poland), 1998) édité par Eustathopoulos N. et Sobczak N. (Foundry Research Institute, Cracow), p 59.

Voitovich R., Mortensen A., Hodaj F. et Eustathopoulos N., *Acta Materialia* , **47**, 4 (1999), p 1117.

Warren J. A., Boettinger W. J. et Roosen A. R., *Acta Materialia* , **46**, 9 (1998), p 3247.

Weisweiler W. et Mahadevan V., *High Temperatures. High Pressures* , **4**, 1 (1972), p 27.

Wenzel R. N., *Industrial and Engineering Chemistry* , **28**, 8 (1936), p 988.

Whalen T. J. et Anderson A. T., *Journal of the American Ceramic Society* , **58**, 9-10 (1975), p 396.

Yost F. G. et O'Toole E. J., *Acta Materialia* , **46**, 14 (1998), p 5143.

Partie II: Approche expérimentale

I – Les méthodes utilisées 66
I.1. - Méthode de la goutte posée 66
I.2 - Variante de la goutte "déposée" 68
I.3 - Variante de la goutte "transférée" 70
I.4 - Mesure de l'énergie de surface du liquide 71
I.4.1 - Méthode de la goutte posée 71
I.4.2 - Limitations de la méthode de la goutte posée classique 73
I.4.3 - La méthode de la large goutte 73
II - Installations expérimentales 74
II.1 - Le four métallique vertical 75
II.2 - Le four métallique horizontal 76
III - Système d'acquisition du profil de la goutte 77
III.1 - Projection sur un écran 77
III.2 - Photographie 77
III.3 - Enregistrement vidéo couplé à un système informatique 77
IV - Atmosphère 80
V - Le Carbone 80
V.1 - Présentation générale 80
V.3 - Rugosité 81
V.3.1 - Rugosité du carbone vitreux 82
V.3.2 - Rugosité du pseudo-monocristal 83
VI - Les alliages 83
VII - Caractérisation 84

Conclusions de la partie II 85

Références de la partie II 86

Partie II

Approche expérimentale

Dans cette partie nous présenterons les installations expérimentales et les différentes techniques mises en œuvre dans ce travail, ainsi que les matériaux utilisés.

I – Les méthodes utilisées

I.1. - Méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée consiste à suivre l'évolution du profil d'une goutte placée sur un substrat plan et horizontal, soit par projection de l'ombre du profil sur un écran, soit à l'aide d'un appareil photographique ou d'un système vidéo relié à un ordinateur. On mesure θ_g, θ_d, h et r qui sont respectivement les angles de contact à gauche et à droite, la hauteur et le rayon à la base de la goutte (figure 2.1). On vérifie que l'angle mesuré est un angle d'avance, c'est à dire un angle qui résulte d'une diminution en fonction du temps de la hauteur de la goutte et d'une augmentation de son rayon.

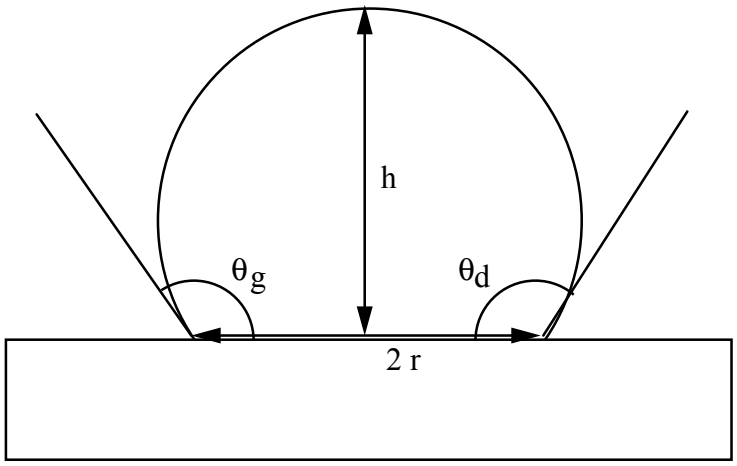


Figure 2.1: définition des dimensions linéaires et des angles de contact mesurés

Pour des gouttes dont la masse est faible (pour les métaux liquides typiquement quelques dizaines de mg), la déformation du liquide sous l'effet de la gravité est faible et la forme des gouttes s'écarte peu d'une sphère tronquée. Cette condition est vérifiée quand la hauteur de la goutte est bien inférieure à la "longueur capillaire" qui est égale à:

$$a = \left(\frac{2\sigma_{LV}}{\rho g} \right)^{1/2} \tag{2.1}$$

Pour un métal liquide cette quantité est de l'ordre de quelques millimètres et nous vérifierons expérimentalement que pour ce type de goutte l'approximation d'une goutte sphérique est valable. Pour ces gouttes on peut accéder à la valeur de θ en mesurant les dimensions linéaires qui sont la hauteur h et le rayon de base r:

$$\theta = 2\arctan(h / r) \tag{2.2}$$

Dans ce mémoire l'angle obtenu directement à partir des angles de contact à gauche et à droite sera appelé **angle mesuré** et l'angle évalué à partir des dimensions linéaires sera noté **angle calculé**.

En comparant les valeurs directement mesurées et l'angle calculé nous pouvons contrôler que le profil de la goutte est circulaire. Néanmoins il faut remarquer que les angles mesurés sont en général légèrement inférieurs de 1 à 4 degrés aux angles calculés; la différence dépend de l'expérimentateur qui aura plus ou moins tendance à fortement "tangenter" le profil de la goutte.

Toujours dans l'approximation d'une sphère tronquée, on calcule le volume de la goutte à partir des dimensions linéaires ou de l'angle de contact en utilisant une des relations suivantes:

$$V = \frac{1}{6}\pi h^3 + \frac{1}{2}\pi h r^2 \tag{2.3}$$

$$V = \frac{\pi r^3}{3} \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{\sin^3\theta} \tag{2.4}$$

$$V = \frac{\pi h^3}{3} \frac{(1 - \cos\theta + \sin^2\theta)}{(1 - \cos\theta)^2} \tag{2.5}$$

Dans la pratique, on utilise les deux premières formules qui font intervenir soit les dimensions linéaires soit l'angle de contact et le rayon de base qui est la plus précise des dimensions de la goutte.

Pour des métaux peu volatils, la variation réelle du volume de la goutte au cours de l'expérience, comme elle peut être vérifiée par pesée de la goutte solidifiée, est typiquement inférieure à 3%. Au cours d'une expérience d'étalement isotherme le volume calculé devrait donc être pratiquement constant en fonction du temps. Des variations apparentes importantes du volume calculé peuvent pourtant apparaître à cause d'une dissymétrie plus ou moins permanente de la goutte. L'information donnée par le volume calculé en fonction du temps permet donc d'effectuer une deuxième vérification de la symétrie de la goutte au cours de l'expérience.

Dans la pratique, la méthode de la goutte posée dans sa version classique consiste à placer un petit morceau de solide sur le substrat de l'étude et de chauffer jusqu'à une température

supérieure à la température de fusion. La goutte posée peut être constituée d'un métal pur (figure 2.2a) ou encore d'un alliage AB préparé préalablement ou alors in-situ (cf figure 2.2b).

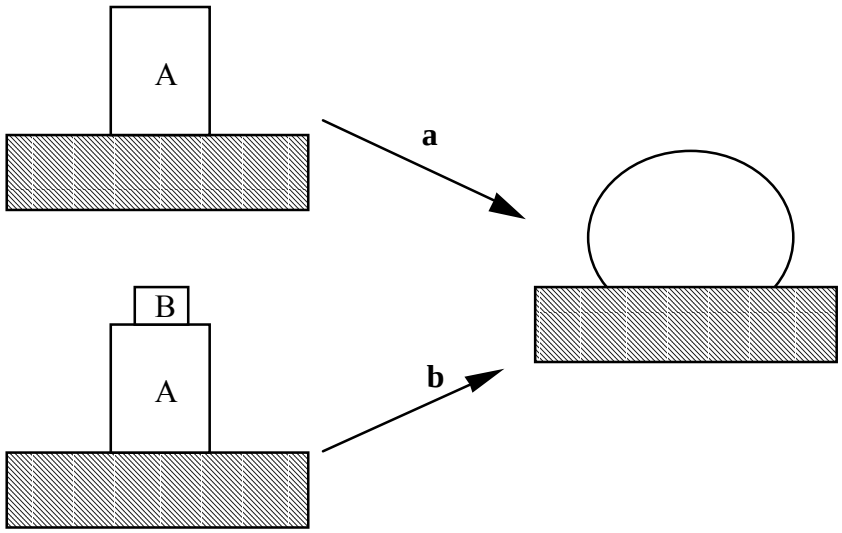


Figure 2.2: méthode la goutte posée classique, (a) cas d'un métal pur, (b) cas d'un alliage AB

Quand on s'intéresse à réaliser des études de cinétique d'étalement à température constante, il est clair que la version classique de la goutte posée n'est pas satisfaisante car les processus de fusion et d'homogénéisation de l'alliage interfèrent avec la cinétique d'étalement. C'est la raison pour laquelle dans ce travail nous avons opté pour deux variantes de cette méthode qui permettent de découpler les étapes d'élaboration et l'étalement sur le substrat de l'étude.

I.2 - Variante de la goutte "déposée"

Cette technique a été mise en œuvre dans le four métallique horizontal. Une expérience se déroule comme suit. Le substrat est placé au centre du four sur la platine tournante. L'alliage est formé par fusion de ses constituants dans un creuset muni d'un piston. Dans la partie inférieure du creuset nous avons fixé un capillaire en alumine de 0,6 mm de diamètre intérieur et environ 5 mm de longueur. Des capillaires de diamètre inférieur, typiquement 0,4 mm ont également été utilisé de manière à mieux contrôler la masse d'alliage déposé.

Lorsque la température expérimentale est atteinte, un délai de 5 à 10 minutes est nécessaire à la stabilisation de la température. L'alliage est alors extrudé hors du creuset à travers le capillaire pour former une goutte (figure 2.3) dont on peut estimer le volume et la masse à l'aide de son rayon. L'extrusion de l'alliage à travers le capillaire a en principe pour effet d'éliminer mécaniquement le film d'oxyde qui pourrait entourer le métal [Naidich et al.,

1983]. L'ensemble du creuset est amené au contact du substrat pour déposer la goutte et il est ensuite éloigné. Nous pouvons ainsi visualiser en continu l'étalement isotherme de la goutte sur son substrat. L'utilisation du programme PC-SCOPE nous permet d'enregistrer jusqu'à une image toutes les 2 s. Pour pouvoir accéder aux angles de contacts initiaux et aux cinétiques très rapides nous avons enregistré sur cassette vidéo toutes les expériences ainsi réalisées. Nous pouvons obtenir de la sorte 25 images par secondes, ce qui signifie que le premier angle mesuré est représentatif du mouillage pendant les premières 40 ms.

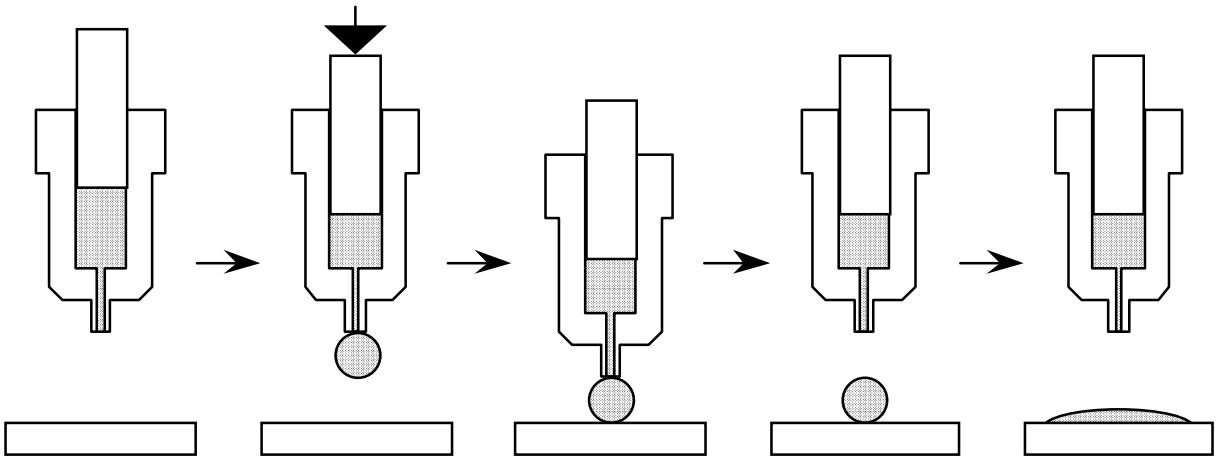


Figure 2.3: différentes étapes du dépôt d'une goutte de métal liquide à l'aide d'un introducteur capillaire

Cette technique permet un contrôle satisfaisant de la quantité de liquide déposé et la masse de l'alliage reste voisine de celle habituellement utilisée: de 30 à 60 mg. Les contraintes imposées sur la masse de l'alliage viennent tout d'abord de considérations capillaires pour pouvoir négliger les effets de la pesanteur sur la forme de la goutte mais également des dimensions des substrats qui dans le cas du graphite pseudo-monocristallin peuvent être inférieures à 10 mm de côté.

Une autre difficulté tient à la masse critique nécessaire pour détacher la goutte du capillaire. En effet, nous nous sommes retrouvés dans la situation d'une goutte de faible masse accrochée au tube capillaire et qui soulevait un substrat de graphite pseudo-monocristallin trop léger. Cette masse critique qui correspond à la masse minimum de l'ensemble goutte plus substrat peut être estimée en utilisant la formule [Lucas, 1984]:

$$m\,g = 2\,\pi\,r\,\sigma_{LV}\,f \qquad (2.6)$$

où f est un facteur correctif proche de 1. En prenant f = 1, la masse critique m pour un rayon de 0,3 mm et un alliage Cu-40at%Si (σ_{LV} = 0,9 J/m^2) est de 180 mg. Pour les expériences sur

le carbone vitreux, aucun problème n'a été rencontré, les plaquettes étant de dimensions et d'épaisseur suffisamment importante. Néanmoins, dans le cas du graphite pseudo-monocristallin, il n'est pas toujours aisé de trouver des plaquettes de masse supérieure à la masse critique. Ces plaquettes étant difficile à se procurer et ne pouvant être réutilisées, nous avons dû optimiser la taille de chacune de manière à les économiser tout en s'assurant que leur masse était supérieure à la masse critique.

I.3 - Variante de la goutte "transférée"

Cette dernière variante de la goutte posée a été mise en œuvre dans le four métallique vertical. Un substrat de saphir est placé au centre de la platine avec les métaux de base de l'alliage étudié. Le substrat de l'étude est fixé sur un pendule en alumine et se trouve maintenu en vis-à-vis du saphir (figure 2.4).

Une fois la fusion de l'alliage et sa désoxydation achevée, la goutte et le substrat de saphir sont translatés vers le substrat de l'étude par un moteur pas à pas. Dès que le premier contact a lieu, le moteur gérant la translation est stoppé et l'étalement commence. Lorsque la configuration globale du système le permet, la platine supportant le saphir est éloigné du pendule de manière à transférer totalement la goutte d'un substrat à l'autre.

Tout comme la variante de la goutte déposée, cette méthode a l'avantage de dissocier l'élaboration de l'alliage et sa désoxydation de la cinétique d'étalement, ce qui est indispensable pour une étude cinétique correcte.

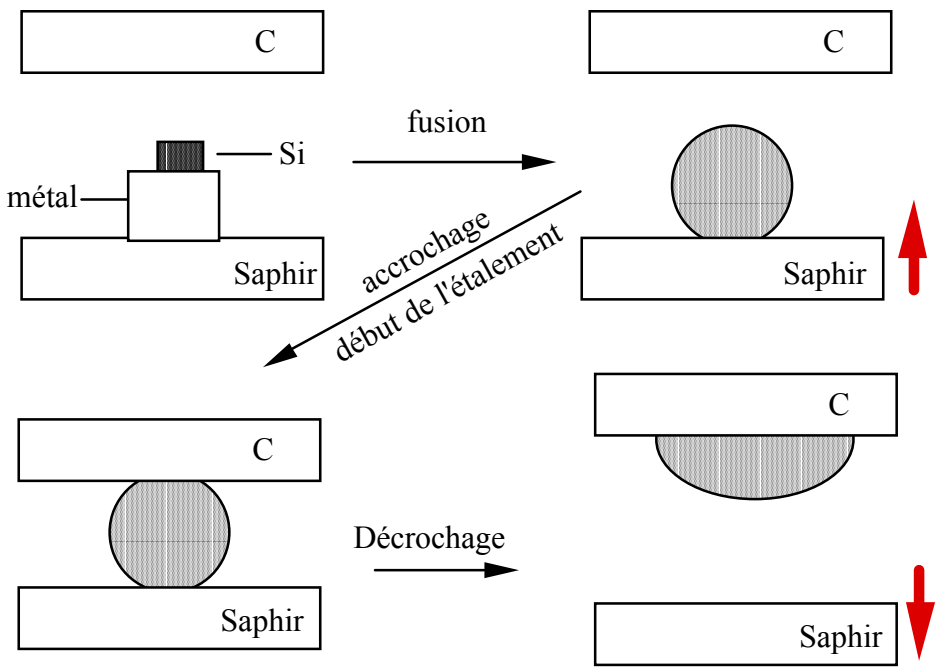


Figure 2.4: schéma de principe de la méthode de la goutte "transférée"

I.4 - Mesure de l'énergie de surface du liquide

I.4.1 - Méthode de la goutte posée

L'évaluation pour un couple donné du travail d'adhésion W_a par l'équation de Young-Dupré nécessite également la connaissance de l'énergie superficielle σ_{LV} de l'alliage. Pour la plupart des alliages binaires étudiés dans ce travail les valeurs de cette grandeur ont déjà été déterminées. Toutefois dans un nombre de cas limité, afin de confirmer que nos conditions expérimentales spécifiques ne conduisaient pas à des valeurs de σ_{LV} différentes (par exemple par des effets non contrôlés d'adsorption de l'oxygène) nous avons également réalisé des déterminations de σ_{LV} par la méthode de la "large goutte", variante de la goutte posée. Contrairement aux expériences de mesure de θ, où nous avons utilisé de faibles masses d'alliages, une mesure précise de σ_{LV} nécessite l'utilisation de masses de 1 à 2 ordres de grandeur plus élevées (quelques grammes).

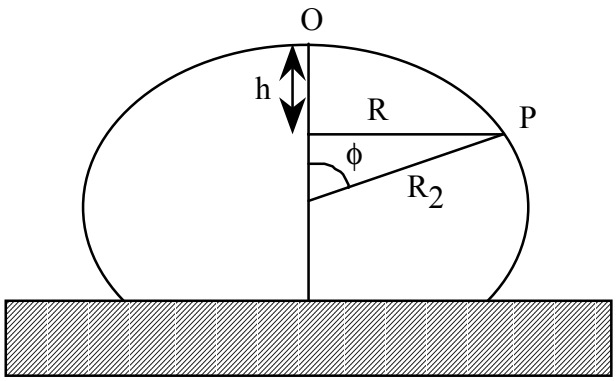


Figure 2.5: définition des grandeurs intervenant dans le calcul de l'énergie de surface d'un liquide par la méthode de la goutte posée

En effet le principe même de cette méthode est d'écrire en tout point P de la surface de la goutte l'égalité entre la pression hydrostatique ρgh (où ρ est la densité du liquide et g l'accélération de la pesanteur) et la pression capillaire à ce point. Cette dernière est donnée par l'équation de Laplace qui relie la différence de pression d'une face à l'autre de la surface à la tension de surface:

$$P_L^P - P_V^P = \sigma_{LV} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{2.7}$$

où P_L^P est la pression sur la face liquide de l'interface liquide/vapeur, P_V^P la pression du côté de la phase vapeur, R_1 le rayon de courbure principal situé dans le plan de la figure 2.5 (non indiqué sur cette figure) et R_2 le rayon de courbure dans le plan perpendiculaire à celui de la figure (R_2=R/sinϕ).
Dans ces conditions l'équation de Laplace devient:

$$P_L^P - P_V^P = \sigma_{LV} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin\phi}{R} \right) \tag{2.8}$$

Si on applique l'équation 2.8, valable en tout point de la surface du liquide, au point O dénommé apex et caractérisé par R_1=R_2=b on obtient:

$$P_L^O - P_V^O = \frac{2\sigma_{LV}}{b} \tag{2.9}$$

Ensuite, par différence entre les équations 2.8 et 2.9 et en faisant l'hypothèse que la pression dans le gaz est constante sur l'ensemble de la surface on a:

$$P_L^P - P_L^O = \sigma_{LV} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin\phi}{R} \right) - \frac{2\sigma_{LV}}{b} \tag{2.10}$$

Cette différence de pression est équilibrée par la pression hydrostatique $\Delta\rho gh = \rho_L - \rho_V$ d'une colonne de liquide de hauteur h. Ici on peut négliger la valeur de la densité de la vapeur par rapport à celle du liquide ce qui conduit à l'expression suivante:

$$\sigma_{LV} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin\phi}{R} \right) - \frac{2\sigma_{LV}}{b} = \rho_L gh \tag{2.11}$$

A partir de cette équation, si l'on mesure R_1, ϕ, R et h en plusieurs points du profil de la goutte, on peut moyennant l'injection d'une valeur de ρ déterminer la valeur de b et ensuite de σ_{LV}. La valeur de ρ est connue par ailleurs ou alors déterminée en calculant le volume de la goutte et en mesurant sa masse m.
Les différentes méthodes d'analyse de la forme de la goutte posée permettant de calculer la valeur de σ_{LV} sont décrites dans plusieurs ouvrages et articles de revue [Passerone et Ricci, 1988; Keene, 1993].

I.4.2 - Limitations de la méthode de la goutte posée classique

La méthode de la goutte posée classique pour conduire à une bonne précision doit être appliquée à des systèmes répondant à des exigences particulières:
(i) l'absence de toute réactivité entre le métal et son conteneur,
(ii) la mesure, pour être convenable et précise, nécessite également d'être faite pour un système non-mouillant (θ>>90°),
(iii) pour équilibrer la pression capillaire par la pression hydrostatique, il est nécessaire que la goutte soit de dimension macroscopiques. Or, pour de telles gouttes il est difficile d'assurer l'axisymétrie du système.
Pour les alliages Cu-Si (système de base de notre étude expérimentale) la réactivité du silicium vis-à-vis de l'oxygène, du carbone et de l'azote interdit un grand nombre de substrats. L'alumine ne réagit pas avec le silicium mais l'angle de contact est proche de 90°, ce qui ne permet pas des mesures suffisamment précises.
Pour cette raison nous avons appliqué, en collaboration avec C. Rado et pour la première fois au LTPCM, la technique de la "large goutte" mise au point par Naidich et Eremenko [Naidich et Eremenko, 1961].

I.4.3 - La méthode de la large goutte

Le principe de cette méthode est d'imposer à la goutte une géométrie connue et simple (cf figure 2.6). Il est ainsi possible d'obtenir des gouttes symétriques et ayant des angles de contact apparent mesurables avec précision quel que soit le système.
Pour cela on utilise un creuset à embouchure circulaire dont on a biseauté les bords suivant un angle connu. On s'arrange alors pour que le volume total de liquide soit supérieur au volume intérieur du creuset. Les mesures nécessitent l'existence d'un rayon R minimum supérieur à celui du creuset. Pour cela il faut que $\phi>\alpha$, sinon le ménisque ne déborde pas du creuset. De plus, il est également nécessaire que $\phi<\theta_Y$ sinon la force de gravité prend le pas sur les forces superficielles et la goutte s'écoule du creuset.
Ces deux conditions donnent naissance à l'inégalité de Gibbs:

$$\alpha < \phi < \theta_Y \qquad (2.12)$$

Il faut donc que $\theta_Y>\alpha$, ce qui est facile à mettre en œuvre puisqu'il est possible de réaliser des chanfreins avec des angles de 10° à 20°. On peut noter que la goutte commence généralement à s'écouler avant $\phi=\theta_Y$ en raison des vibrations et autres petites perturbations de la ligne triple.

Une fois l'inégalité de Gibbs obtenue et après optimisation des différents paramètres, on peut avoir une goutte qui se prête bien à la mesure d'énergie superficielle.

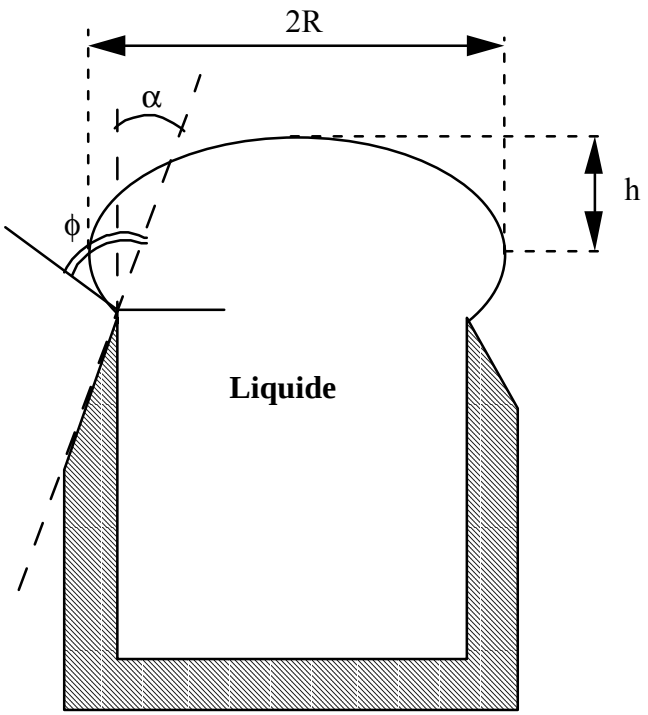


Figure 2.6: principe de mesure d'énergie superficielle par la méthode de la large goutte

Le détail de la méthode dépouillement et les résultats obtenus sont donnés en annexe 1. Nous avons fait un effort sur ce point parce qu'il nous a permis, entre autres, de tester la méthode d'acquisition, de traitement et d'analyse des images utilisée au cours de ce travail (cf § III) en mesurant une grandeur, l'énergie superficielle σ_{LV}, qui est très sensible aux erreurs faites sur la position de l'interface.

On a ainsi pu montrer qu'il nous est possible de mesurer des grandeurs σ_{LV} avec une erreur de 3% environ. Cette précision est inférieure d'un facteur 5 à celle obtenue dans certains laboratoires spécialisés dans la mesure des énergies superficielles liquide/vapeur (Passerone, Keene) mais elle est satisfaisante et dans le contexte de la présente étude sachant que l'erreur sur le travail d'adhésion W_a due à l'incertitude sur la valeur de l'angle de contact θ est de 10% ou plus.

II - Installations expérimentales

Les expériences de goutte posée ont été réalisées principalement dans deux installations que nous dénommerons four métallique vertical et four métallique horizontal.

II.1 - Le four métallique vertical

Le four est constitué (figure 2.7) d'une enceinte cylindrique verticale en acier inoxydable à double paroi et refroidie par un circuit d'eau. Le chauffage est assuré par un résistor cylindrique en molybdène, asservie à un système de régulation permettant d'assurer une succession de rampes et de paliers d'amplitude et de durée variable. Un thermocouple de mesure en Pt/Pt10%Rh est placé entre les deux substrats, il est étalonné à chaque manipulation sur la température de fusion du cuivre pur.

La régulation est assurée par un autre thermocouple situé sous le substrat de saphir. L'isolation thermique est assurée par une succession de 5 écrans concentriques: les trois plus proches du centre sont en molybdène et les deux autres sont en acier inoxydable. La translation de la platine supportant le substrat de saphir se fait par un passage étanche et est contrôlée par un moteur à pas variable.

L'installation est reliée d'une part à une alimentation en hélium et d'autre part à un système de pompage qui comprend une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide. Cet ensemble permet d'assurer un vide secondaire de 10^{-7} mbar à froid et de 4.10^{-6} mbar à chaud lorsqu'il est mesuré par une jauge placée sur l'enceinte même du four. Un second piège à azote liquide en amont de la pompe primaire permet de limiter la rétro-diffusion d'huile provenant de cette pompe.

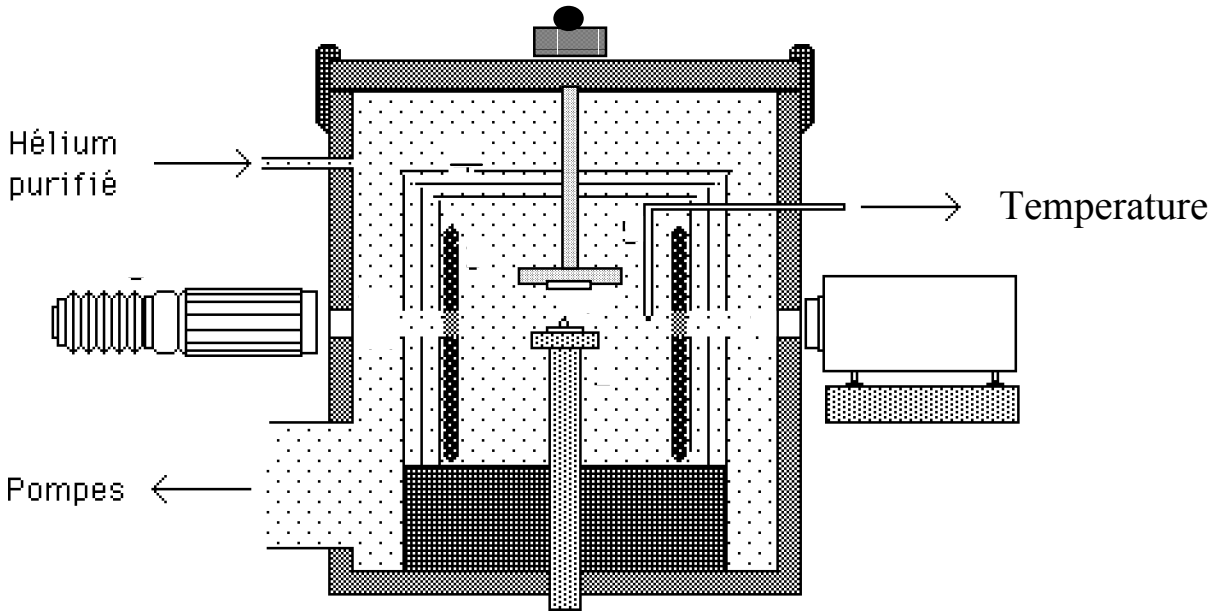


Figure 2.7: schéma du four métallique vertical

II.2 - Le four métallique horizontal

Le principe de fonctionnement de cet appareil est similaire à celui du four métallique vertical. Le four est constitué d'une enceinte à double paroi en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau (figure 2.8). Le chauffage est assuré à l'intérieur de l'enceinte par un résistor en molybdène entouré de cinq écrans pour assurer l'isolation thermique. Les trois écrans internes sont en molybdène et les deux écrans externes en acier inoxydable. L'échantillon est placé au centre du four sur une platine en alumine qui peut tourner autour de son axe grâce à un passage tournant actionné de l'extérieur.
La température maximale d'utilisation est de 1500°C et la pression limite obtenue à froid, avec un dispositif de vide similaire à celui du four alumine, est de 2 10^{-8} mbar.

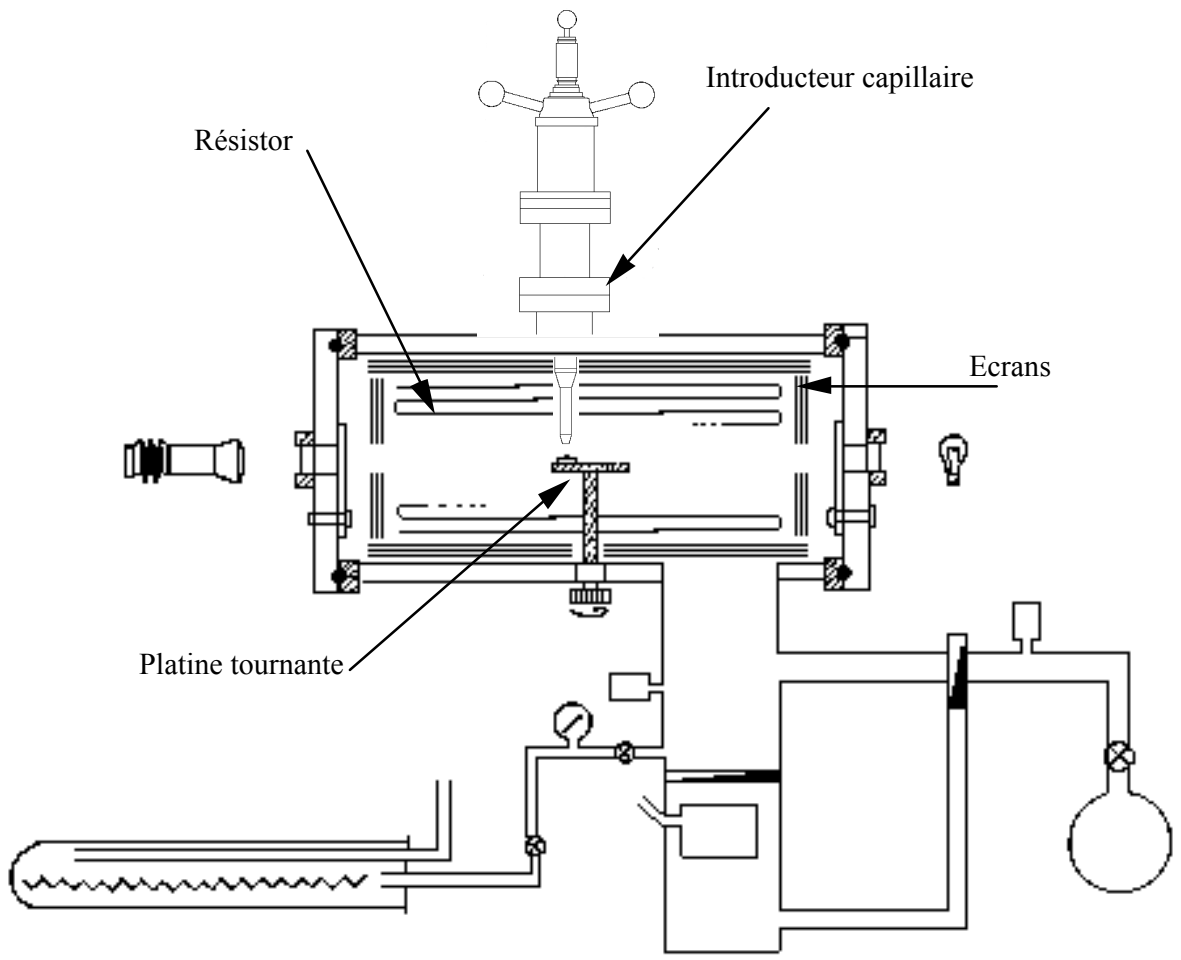


Figure 2.8: schéma du four métallique horizontal

III - Système d'acquisition du profil de la goutte

Le principe consiste à visualiser ou enregistrer le profil de la goutte. L'échantillon est éclairé par une source lumineuse placée à une extrémité du four. A son autre extrémité, et dans l'axe optique, est placé un objectif photographique constitué d'un zoom 70-210 mm, d'un soufflet et selon la configuration d'un doubleur de focal et d'une bague allonge. Cet ensemble peut ainsi s'adapter à toutes les installations expérimentales utilisées.

III.1 - Projection sur un écran

La première méthode consiste à projeter sur un écran l'image de la goutte agrandie 20 à 30 fois. Sur une feuille placée sur l'écran, l'expérimentateur trace la ligne triple, la tangente au sommet et les tangentes à droite et à gauche de la goutte.
Typiquement, le temps nécessaire entre 2 mesures successives est de 30 secondes. Cette technique est simple et rapide à employer. Elle est plus particulièrement dévolue aux expériences relativement lentes pour que le phénomène soit suffisamment bien échantillonné (temps d'étalement de plusieurs centaines de secondes), ainsi que pour la mesure d'angles à l'équilibre, c'est à dire lorsque la goutte a fini de s'étaler.

III.2 - Photographie

Un appareil photographique est fixé à l'extrémité de l'objectif. Nous utilisons le film Kodalith Ortho 2556 car il est caractérisé par un fort contraste qui nous permet d'avoir une bonne résolution du contour de la goutte. Cette façon de procéder est utilisée pour des cinétiques moyennement rapides (en effet on peut prendre 1 photo toutes les 2 à 5 s) et/ou lorsqu'une grande précision sur le contour de la goutte est recherchée. Nous avons essentiellement utilisé cette méthode pour les mesures d'énergie superficielle.

III.3 - Enregistrement vidéo couplé à un système informatique

Les images de la goutte sont enregistrées par l'intermédiaire d'une caméra CCD noir et blanc munie de l'objectif décrit précédemment et reliée à un ensemble Soprano-Comet d'I2S. Celui-ci est constitué d'un PC, d'une carte d'acquisition Comet et d'un progiciel de traitement et d'analyse d'image PC-SCOPE COMET.

L'image monochrome obtenue par ce système est constituée de 720 × 576 pixels codés sur 8 bits (256 niveaux de gris). La vitesse d'acquisition et de stockage est d'environ 1 image toutes les deux secondes. Il faut noter que le temps nécessaire à l'acquisition d'une image n'est que de 40 ms et que la plus grande partie du temps est utilisée pour le stockage sur le disque dur et le fonctionnement du progiciel.

Pour des cinétiques d'étalement très rapides (temps d'étalement de quelques secondes), l'emploi d'un magnétoscope s'est avéré nécessaire. L'enregistrement vidéo ainsi réalisé peut être visualisé sur un moniteur ou être utilisé par le progiciel PC-SCOPE. La fonction arrêt sur image ou défilement image par image nous permet d'obtenir la même fréquence d'échantillonnage que la fréquence vidéo (25 images par seconde). De plus cet enregistrement permet de conserver à faible coût l'ensemble de l'expérience réalisée et offre la possibilité de l'analyser à nouveau ultérieurement.

Le contraste et le gain de l'image sont réglés de manière à obtenir une image très contrastée avec le noir de la goutte et le fond blanc saturés. Néanmoins, le profil de la goutte qui apparaît bon à faible grossissement nous apparaît moins net à plus fort grossissement, la transition entre le fond blanc et le noir de la goutte a lieu sur quelques pixels. Pour obtenir une transition plus marquée du profil de la goutte, les images sont traitées par des procédures d'extraction de contour.

Plusieurs possibilités nous sont offertes. Elles consistent à calculer le gradient sur les niveaux de gris autour de chaque point constituant l'image. Après plusieurs essais, l'opérateur choisi est un Laplacien constitué du masque 3 × 3:

$$H_2 : \begin{matrix} -1 & -1 & -1 \\ -1 & 8 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{matrix}$$

Au voisinage 3 × 3 d'un pixel donné, les niveaux de gris sont:

$$\begin{matrix} g1 & g2 & g3 \\ g4 & g5 & g6 \\ g7 & g8 & g9 \end{matrix}$$

La convolution obtenue remplace la valeur g5 du pixel considéré par la valeur:

$$[(g5 - g4)-(g6 - g5)]+[(g5 - g2)-(g8 - g5)]+[(g5 - g1)-(g9 - g5)]+[(g5 - g3)-(g7 - g5)]$$

qui correspond à la moyenne sur les 4 directions (diagonales et médianes) de la variation *de la variation* des niveaux de gris. L'image obtenue est inversée afin d'obtenir un contour noir sur fond blanc. Un exemple d'une image traitée est montrée sur la figure 2.9.

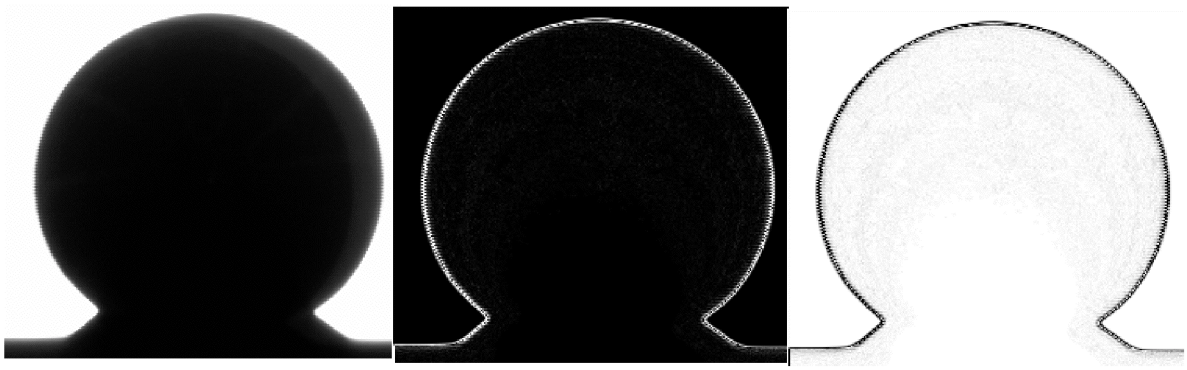


Figure 2.9: résultats obtenus après les différentes étapes de traitement de l'image

Un logiciel de dessin nous permet de réaliser les mesures des dimensions et des angles (figure 2.9). La ligne triple correspond à l'intersection du profil et du reflet de la goutte sur le substrat poli. Une déformation est induite par l'ensemble d'acquisition et de traitement des images. L'anamorphose (rapport des grandissements suivant l'axe X et Y) a été déterminée en utilisant une bille calibrée. Il est de 1,011 pour une image bien contrastée et de 1,015 pour une image moyennement contrastée. Cet anamorphose perturbe peu les mesures de θ et elle est prise en compte pour le calcul des dimensions de la goutte.

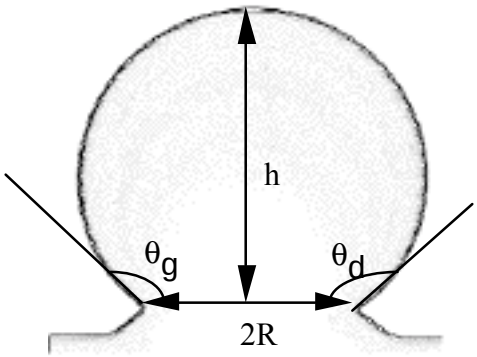


Figure 2.10: définition des grandeurs mesurées au cours de l'expérience de goutte posée

Nous avons testé la méthodologie de traitement des images détaillée dans ce paragraphe par la mesure de σ_{LV} qui est une grandeur très sensible à la mesure de la position de l'interface liquide/vapeur. Les résultats obtenus (cf annexe 1) indiquent qu'il nous est possible de mesurer de telles valeurs avec une précision meilleure que 3% ce qui montre la fiabilité de la méthode d'acquisition et de traitement des images que nous avons employée.

IV - Atmosphère

Les expériences sont réalisées sous vide dynamique, sous micro-fuite d'hélium ou sous pression statique d'hélium. L'hélium (hélium C, Air Liquide contenant initialement moins de 3 ppm d'H_2O, 2 ppm d'O_2 et 1,5 ppm de C_nH_m) est toujours purifié avant son introduction dans l'enceinte du four par passage sur un lit chauffé à 400°C de getters Zr-Al. Dans le cas de la micro-fuite, le débit d'hélium est ajusté à l'aide d'une vanne micrométrique de façon à obtenir une pression dans l'enceinte de 10^{-3} Pa dans les fours métalliques.
Dans ces fours la pression partielle d'oxygène p_{O2} au voisinage de 800°C a été mesurée par une jauge à électrolyte solide avec une référence Pd/PdO. Les résultats obtenus indiquent pour le four métallique horizontal une pression partielle d'oxygène à 800°C sous un vide secondaire de 5.10^{-5} Pa de l'ordre de 10^{-15} Pa, tandis que dans le four métallique vertical à la même température et pour un vide secondaire de 10^{-4} Pa la pression partielle d'oxygène est également voisine de 10^{-15} Pa [Laurent, 1988].

V - Le Carbone

V.1 - Présentation générale

Nous avons réalisé les expériences de goutte posée avec deux types de substrat de carbone produits par Le Carbone - Lorraine : le carbone vitreux V25 et le pseudo-monocristal de graphite.
Le carbone vitreux est un matériau graphitique qui doit son nom à certaines caractéristiques qu'il partage avec les verres comme son aspect lisse et brillant. Il est obtenu par la carbonisation de certains polymères, notamment des résines thermodurcissables du type phénolformaldéhyde, suivie d'un traitement thermique. La variante V25 que nous avons utilisée subit un traitement thermique à 2773 K.
Le pseudo-monocristal de graphite ou graphite pyrolytique hautement orienté est obtenu par compression à haute température de carbone pyrolytique (T > 3073 K). Ce matériau est polycristallin mais sa structure et ses propriétés sont très proches de celles du monocristal de graphite.
Nous avons sélectionné ces substrats car ils n'ont pas de porosité ouverte et sont très purs, contrairement aux graphites courants (tableau 2.1). Ces deux caractéristiques présentent un intérêt majeur pour les expériences de goutte posée. Le carbone vitreux présente deux avantages supplémentaires : il est dur (dureté shore égale à 120-125), ce qui permet d'obtenir

des surfaces polies de très faible rugosité ($R_a \approx 2$ nm) et sa résistance mécanique est élevée, ce qui facilite la préparation métallographique des échantillons pour la caractérisation de la réactivité interfaciale. Pour ces deux raisons, nous avons utilisé le carbone vitreux plus largement que le pseudo-monocristal de graphite.

Type de carbone	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)*	Porosité ouverte	Perméabilité à N_2 à T ambiante ($cm^2.s^{-1}.atm^{-1}$)	taux de cendres (ppm)
Carbone vitreux	1,50 à 1,55	0	10^{-10}	50
Pseudo-monocristal	2,255 à 2,266	0	–	< 50

Tableau 2.1: propriétés des substrats de carbone [Landry, 1995]. **La masse volumique du cristal parfait de graphite est égale à 2,267 $g.cm^{-3}$*

V.3 - Rugosité

La rugosité du substrat est une des causes possibles de l'hystérésis de mouillage. Il est donc essentiel que les substrats destinés aux expériences de goutte posée soient préalablement polis et que leur rugosité soit caractérisée.

Dans le cadre de ce travail, les substrats de carbone vitreux ont été polis avec une succession de pâtes diamantées en commençant par des granulométries de 45 µm et des plateaux lisses pour conserver une surface plane et en finissant avec des feutres et des pâtes diamantées de 1 µm pour obtenir une rugosité moyenne très faible.

Les substrats de pseudo-monocristal de graphite ont été préparés par clivage parallèlement à leur surface. Ces substrats ne sont en effet pas polissables en raison de l'orientation trop marquée des plans graphitiques parallèlement à leur surface.

La rugosité des surfaces ainsi obtenues est caractérisée à l'aide d'un profilomètre optique. Celui-ci nous permet d'obtenir, avec une précision supérieure à 1 nm, la rugosité moyenne Ra qui est définie comme la moyenne arithmétique des écarts absolus du profil de la surface par rapport au plan médian et la rugosité totale Rt qui est la distance verticale entre le point le plus haut et le point le plus bas de la surface inspectée. Cet appareil nous renseigne aussi sur la distribution des pentes à la surface de l'échantillon poli.

Outre la grande précision obtenue sur la rugosité, cet appareil offre l'avantage d'éviter tout contact qui pourrait détériorer la surface polie de l'échantillon. Néanmoins, la taille de la zone

inspectée reste limitée au mieux à un rectangle de 800 par 560 µm de cotés. Trois mesures sont donc effectuées sur la surface destinée à recevoir la goutte.

V.3.1 - Rugosité du carbone vitreux

La rugosité moyenne des substrats de carbone vitreux est égale à quelques nanomètres (figure 2.11). La longueur d'onde moyenne des aspérités étant de l'ordre de quelques dizaines de microns dans le cas d'une rugosité aussi faible, le rapport R_a/λ_a est de l'ordre de 10^{-3} pour ces substrats. Ceci indique qu'il est possible de déterminer, aux erreurs de mesure près, l'angle de contact intrinsèque sur les substrats de carbone vitreux (cf. Partie I, chapitre 1, § II.1).

	Promètre optique		
Substrat	R_a (nm)	R_t (nm)	Taille de la zone inspectée (μm^2)
Carbone vitreux	1 à 2	10 à 20	800 x 560
Pseudo-monocristal	10^3	$7x10^3$	800 x 560
	2 à 4	10 à 30	≈ 20 x 20

Tableau 2.2: paramètres de rugosité des surfaces polies des substrats de carbone

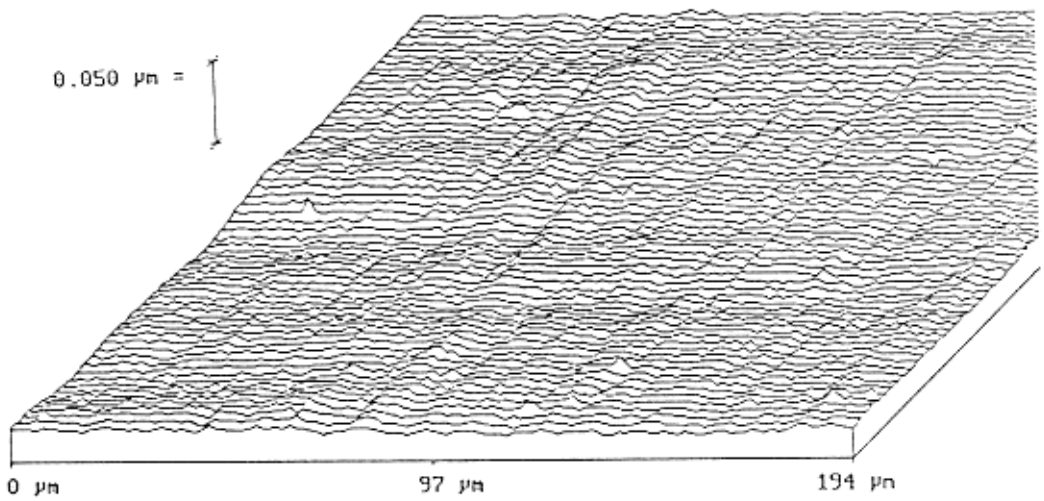


Figure 2.11: profil de surface des substrats de carbone vitreux

V.3.2 - Rugosité du pseudo-monocristal

Les substrats de pseudo-monocristal constituent un cas à part du point de vue de la rugosité. Le profil présenté sur la figure 2.12a montre que la surface de ces substrats est ondulée. Ces ondulations sont celles des plans graphitiques eux-mêmes.

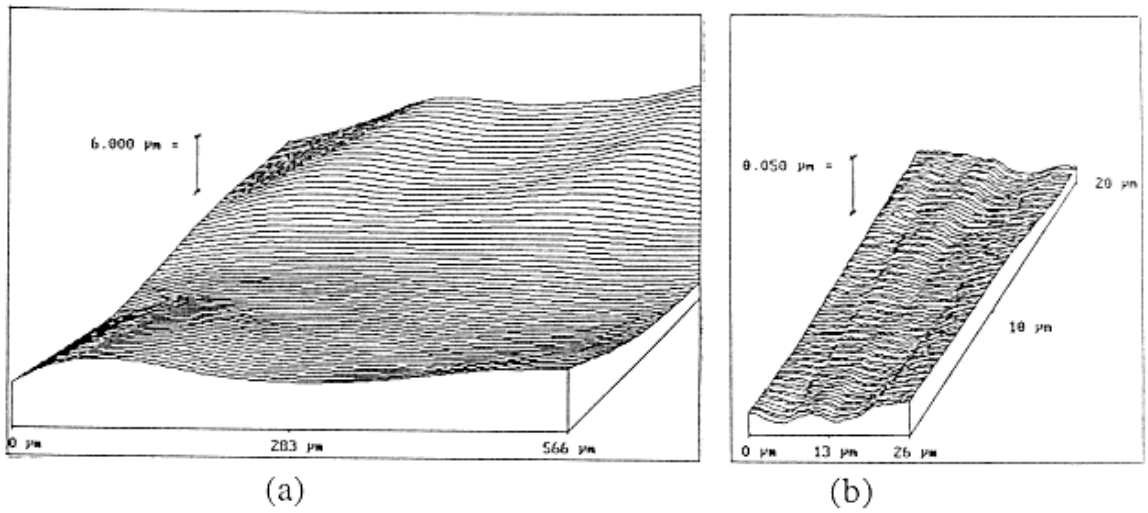


Figure 2.12: profils de surface des substrats de pseudo-monocristal de graphite à deux échelles différentes: (a) la taille de la zone inspectée est 566x766 µm^2, (b) la taille de la zone inspectée est 26x20 µm^2

Les paramètres de rugosité mesurés sur des zones de grande taille reflètent ces ondulations (tableau 2.2). D'après le profil de surface, la longueur d'onde moyenne des ondulations peut être estimée à une centaine de microns. La rugosité moyenne produite par les ondulations étant égale à 1 µm, le rapport R_a/λ_a correspondant est de l'ordre de 10^{-2}. Par conséquent, les ondulations perturbent très peu le mouillage. La rugosité locale des pseudo-monocristaux est proche de celle des carbones vitreux (figure 2.9 et tableau 2.2).

VI - Les alliages

Les métaux qui ont été utilisés au cours de cette étude ont été choisis pour leur grande pureté (tableau 2.3).

Tous les métaux sauf le silicium et le germanium sont grattés au scalpel après avoir été nettoyés aux ultrasons dans l'acétone et séchés avec un gaz neutre. Le silicium est nettoyé aux ultrasons dans l'acétone puis plongé dans l'acide fluorhydrique. Il est ensuite rincé à l'eau

déionisée, à l'alcool puis à l'acétone et séché avec un gaz neutre. Les alliages sont formés à partir des métaux purs après ajustement des masses. Ils sont, selon la méthode expérimentale utilisée, élaborés avant l'expérience par fusion des constituants sur un saphir dans la même installation (goutte transférée), soit élaborés en creuset au-dessus du substrat de l'étude (goutte déposée).

	fournisseur	pureté
Cu	Prolabo	99,999 %
Ni	Johnson Matthey	99,997 %
Si	Johnson Matthey	99,9995 %
B	Johnson Matthey	99,5 %
Sn	Prolabo	99,999 %
Ti	Johnson Matthey	99,7 %
Ge	Johnson Matthey	99,9999 %

Tableau 2.3: pureté annoncée des métaux utilisés

VII - Caractérisation

Les échantillons (substrat, alliage et éventuellement creuset ou bien saphir de pré-élaboration) sont pesés avant et après les expériences pour déterminer la perte de masse par évaporation.

Une première observation est réalisée en microscopie optique de manière à vérifier la propreté de la goutte. Cet examen nous permet également de détecter la présence de couches réactionnelles en avant de la ligne triple et de relever leurs caractéristiques (dimensions et épaisseur à l'aide du profilomète optique).

Les échantillons sont enrobés puis tronçonnés. L'une des moitié est alors désenrobée et la goutte est dissoute dans un bain d'acides ou de bases approprié de manière à étudier la couche réactionnelle. Sur ce type d'échantillons nous avons effectué des observations en microscopie optique et électronique mais également des profils d'épaisseur de la couche à la limite du substrat de carbone. La deuxième moitié de chaque échantillon est polie et utilisée pour un examen au microscope électronique à balayage (MEB) de l'interface réactionnelle.

Conclusions de la partie II

Dans cette partie nous avons présenté les installations expérimentales que nous avons utilisées et qui sont des fours métalliques dans lesquels il est possible d'atteindre en température des vides secondaires de 10^{-4} à 10^{-5} Pa.

Nous avons ensuite décrit les méthodes expérimentales que nous avons mises en œuvre dans l'objectif d'étudier des cinétiques d'étalement isothermes. Ces méthodes sont la **goutte transférée** et la **goutte déposée**, et elles permettent toutes les deux de découpler l'élaboration de l'alliage métallique liquide de son étalement sur le substrat de l'étude.

Le système d'acquisition des images que nous avons utilisé est une caméra vidéo CCD qui, couplée avec un enregistrement vidéo nous permet d'obtenir des images à partir d'un temps de contact de 40 ms. La qualité de la méthode d'acquisition ainsi que de la méthode de traitement et d'analyse des images ont été testées et validées par une mesure d'énergie superficielle, grandeur très sensible à la mesure de la position de l'interface liquide/vapeur.

Le substrat que nous utiliserons en majorité dans la suite de cette étude est le carbone vitreux car sa surface peut être préparée avec des rugosités très faibles, de l'ordre de quelques nanomètres. Nous réaliserons également quelques expériences spécifiques sur des substrats de graphite pseudo-monocristallin.

Références de la partie II

Keene B. J., *International Materials Reviews* , **38**, 4 (1993), p 157.

Landry K., *Thèse INP Grenoble* (1995).

Laurent V., *Thèse INP Grenoble* (1988).

Lucas L. D., in , édité par (© Techniques de l'ingénieur, Paris, 1984) p 1.

Naidich Y. et Eremenko V. N., *Fizika metallov i metallovedenie* , **11**, 6 (1961)

Naidich Y. V., Chubashov Y. N., Ishchuk N. F. et Krasovskii V. P., *Poroshkovaya Metallurgiya* , **246**, 6 (1983), p 67.

Passerone A. et Ricci E., in *High Temperature Tensiometry in "Drops and Bubbles" in Materials Research* , édité par Möbius D. et Miller R. (Elsevier Science, 1988) p 475.

Partie III: Etalement contrôlé par la cinétique réactionnelle - Etude des alliages Me-Si/C

Chapitre 1: Résultats expérimentaux 90
I - Le cas non-réactif..... 90
I.1 Le cuivre pur 90
I.1.1 – Résultats de mouillage..... 90
I.1.2– Caractérisation de l'interface..... 91
I.2 - L'alliage non-réactif Cu-10at%Si..... 92
I.2.1 - Résultats de mouillage 92
I.2.2 - Caractérisation..... 95
II– Le cas réactif: les alliages Cu-Si riches en silicium..... 96
II.1 – Description des résultats d'une expérience type: Cu-40at%Si/C_v 96
II.1.1 – Le mouillage..... 96
II.1.2 – Caractérisation..... 99
II.2 – Effet de la teneur en silicium 101
II.3 – Effet de la température..... 105
II.4 – Effet de la matrice métallique 106
II.5 – Effet de la structure du substrat..... 108
II.6 - Effet de la masse de la goutte 113
II.7 - Effet d'une perturbation de la configuration du système 116
II.7.1 - Diminution du rayon de base 116
II.7.2 - Augmentation du rayon de base..... 118
II.8 - Expérience spécifique sur le produit de réaction..... 119
III - Etude des systèmes Cu-B/C et Sn-Ti/C..... 121
III.1 - Le système Cu-13at%B/C_v 121
III.1.1 - La cinétique d'étalement 122
III.1.2 - Caractérisation de l'interface..... 123
III.1.3 - Expérience de mouillage sur le produit de réaction..... 124
III.2 - Le système Sn-2at%Ti/C_v..... 126
III.2.1 - Les cinétiques d'étalement 126
III.2.2 - Caractérisation de l'interface liquide/solide..... 129
III.3 - Résumé 131

Chapitre 2: Interprétation 132
I - Etude thermodynamique du système Cu-Si/C 132
I.1 Coupe isotherme schématique du diagramme Cu-Si-C 132
I.2 - Choix des données thermodynamiques 134
I.3 – Résultats 134
II – Les angles caractéristiques 135
II.1 – L'angle de contact final 135
II.2 – L'angle de contact initial 136
II.2.1 – Les métaux purs 136
II.2.2 - Le cuivre faiblement allié: Cu-10at%Si 138
II.2.3 - Les alliages réactifs Me-Si 142
III - La cinétique réactive 145
III.1 - Détermination du nombre de régimes cinétiques 145
III.1.1 - Existence d'un régime linéaire final 145
III.1.2 - Peut on distinguer le régime "transitoire" du régime quasi-linéaire ? 146
III.1.3 - Conclusions 147
III.2 - Le régime à vitesse d'étalement décroissante (RVD) 149
III.2.1 - Relation entre la vitesse d'étalement et la vitesse réactionnelle 149
III.2.2 - Mécanisme réactionnel pour a proche de 1 159
III.2.3 - Confrontation avec les cinétiques expérimentales 163
III.2.4 - Influence de la diffusion à courte distance 171
III.3 - Le régime d'étalement à vitesse constante (RVC) 180
IV - Généralisation aux solutés réactifs bore et titane 185
IV.1 - Les angles caractéristiques 185
IV.1 - L'angle de contact initial 185
IV.2 - L'angle de contact final 186
IV.2 - La cinétique réactive 187
IV.2.1 - L'alliage Cu-13at%B/C_v 187
IV.2.2 - L'alliage Sn-2at%Ti 188

Conclusions de la Partie III 190

Références de la partie III 193

Partie III

Etalement contrôlé par la cinétique réactionnelle
Etude des alliages Me-Si sur Carbone

Dans cette partie nous nous sommes particulièrement intéressés aux systèmes Me-Si/C et en particulier au couple Cu-Si/C. En effet, celui-ci présente l'avantage d'avoir déjà été en partie étudié au sein du laboratoire. Sa mise en œuvre expérimentale est donc connue et reproductible, et les données thermodynamiques le concernant ont déjà fait l'objet d'une sélection [Rado, 1997]. Néanmoins, nous avons également réalisé des expériences spécifiques avec des systèmes contenant d'autres solutés réactifs que le silicium (titane et bore) dans l'objectif de généraliser les résultats et conclusions obtenus à partir de l'étude détaillée des alliages Me-Si/C.

Nous verrons que l'étalement des alliages Me-Si sur le carbone se traduit par une forte diminution de l'angle de contact de 150° à 40°. Au cours de la discussion nous commencerons par dénombrer les régimes cinétiques à l'aide des courbes r(t) et θ(t), mais également avec l'appui de la microstructure de la couche de carbure formée pendant l'étalement. Ensuite, nous confronterons nos résultats aux descriptions du mouillage réactif déjà existantes et nous proposerons une interprétation originale capable de rendre compte des cinétiques observées.

Chapitre 1: Résultats expérimentaux

La présentation des résultats expérimentaux se fera en deux temps: dans l'objectif d'établir une référence, nous commencerons par exposer les résultats obtenus pour le cuivre pur sur le carbone, ensuite nous décrirons les résultats obtenus pour un alliage non-réactif, et enfin nous nous intéresserons aux alliages réactifs riches en silicium.

I - Le cas non-réactif

I.1 Le cuivre pur

Si le comportement du cuivre pur a été étudié c'est pour nous servir de référence dans l'étude des alliages Cu-Si. Néanmoins, nous verrons que les résultats obtenus avec le cuivre pur ont un intérêt intrinsèque pour la compréhension du mouillage non-réactif par les métaux liquides, c'est dans l'objectif de conforter et de généraliser ces résultats que nous avons étudié le couple Au/C.

I.1.1 – Résultats de mouillage

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées dans cette partie de l'étude. La goutte posée classique mais aussi la variante de la goutte déposée. En effet, cette dernière nous permet d'accéder à l'angle initial ainsi qu'à la cinétique de l'étalement non-réactif puisque la fusion et l'étalement sont découplés. Le premier angle mesuré par cette méthode caractérise le système étudié après 40 ms de contact.

	Carbone vitreux: C_v			Carbone monocristallin: C_g		
	θ (degrés)	W_a ($mJ.m^{-2}$)	$\frac{\Delta W_a}{W_a}$ (%)	θ (degrés)	W_a ($mJ.m^{-2}$)	$\frac{\Delta W_a}{W_a}$ (%)
Cu	139° ± 2	310	9	122° ± 2	600	8
Au	135° ± 2	340	6	119° ± 2	590	5

Tableau 3.1: angle de contact et travail d'adhésion obtenus pour le cuivre et l'or purs sur deux types de carbone (vitreux et monocristallin)

Lorsque la méthode utilisée est la goutte déposée, ces angles de contact sont obtenus dès la première image, après 40 ms, ce qui implique des vitesses d'étalement supérieures à 10 $mm.s^{-1}$.

Les valeurs des travaux d'adhésion sont calculées en prenant pour l'énergie superficielle de l'or liquide à 1100°C une valeur de 1156 $mJ.m^{-2}$, et pour le cuivre liquide à cette même température une valeur de 1280 $mJ.m^{-2}$ que nous avons mesuré par la méthode de la large goutte (cf annexe 1). L'incertitude sur W_a est calculée en prenant une précision de 2° pour les angles de contact mesurés (précision de la méthode mais également dispersion des résultats expérimentaux). On peut noter que dans ce domaine d'angles de contact élevés, une légère erreur sur θ induit une forte incertitude sur la valeur du travail d'adhésion.

I.1.2– Caractérisation de l'interface

Une caractérisation de l'interface liquide/solide est possible parce qu'au cours du refroidissement, sous l'effet des contraintes mécaniques, la goutte se sépare du substrat par une rupture adhésive. La profilométrie optique montre l'absence de dissolution du carbone dans le cuivre (figure 3.1). De ce fait il est impossible de repérer avec certitude la zone où se trouvait la ligne triple avant que la goutte ne soit séparée du substrat. Ce résultat indique également l'absence de réactivité localisée à la ligne triple comme la formation d'un sillon du type de ceux décrits par Saiz et al. par exemple [Saiz et al., 1998]. En conclusion, du fait de la faible solubilité du carbone dans le cuivre liquide à 1100°C (x_C=3,5.10^{-7}, [Oden et Gokcen, 1992]), ce type de mouillage non-réactif ne conduit à aucune modification détectable de l'interface liquide/solide.

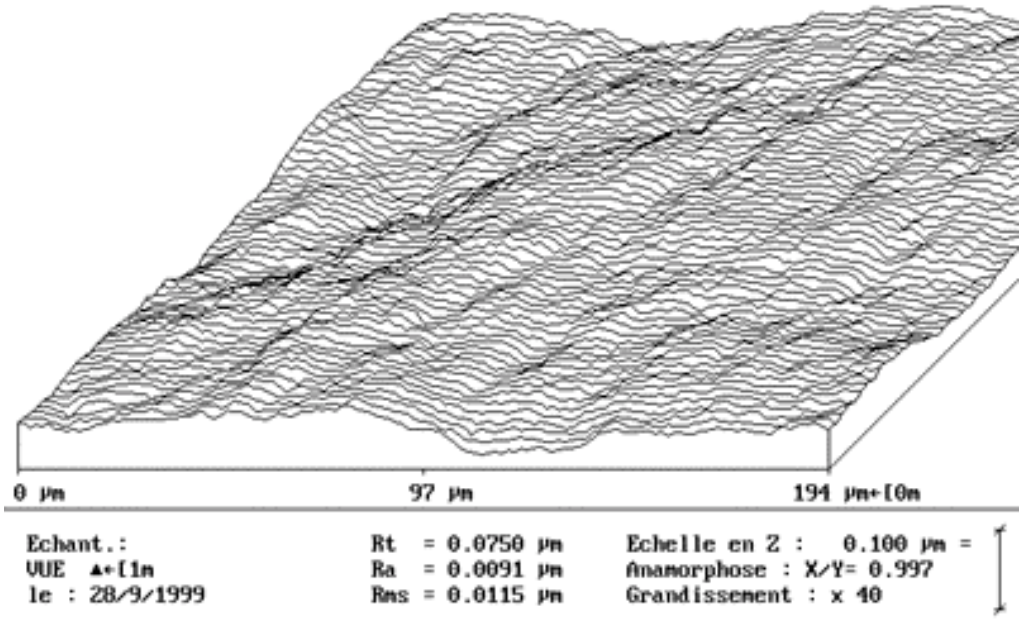


Figure 3.1: surface de carbone vitreux sous la goutte de cuivre pur. La rugosité est inchangée par le contact avec le liquide après 1mn de contact à 1100°C

I.2 - L'alliage non-réactif Cu-10at%Si

I.2.1 - Résultats de mouillage

Tout comme l'étude du cuivre pur nous permet de visualiser l'influence du silicium comme élément d'alliage, l'étude du comportement d'un alliage non-réactif sur le carbone nous servira de référence pour mettre en relief l'effet de la réaction chimique de formation du carbure de silicium. Rado a montré que la limite de réactivité des alliages Cu-Si sur le carbone correspond à une teneur en silicium de 15at% [Rado, 1997]. Nous avons donc choisi de travailler avec une teneur de 10at% de manière à nous assurer de ne pas atteindre la teneur limite en cours d'expérience par évaporation, tout en travaillant avec une importante concentration en élément potentiellement actif. La méthode utilisée est la méthode de la goutte déposée sous vide dynamique et la température de travail est de 1100°C. Au cours de ces expériences, le substrat subit, par la montée en température sur une rampe de 200 $K.h^{-1}$ pour atteindre la température de travail suivie d'un palier de 25 minutes pendant l'élaboration de l'alliage dans le creuset, un traitement thermique. La figure 3.2 présente une cinétique, ainsi que la configuration macroscopique du système au cours des trois étapes d'une expérience: le premier contact, la traction pour provoquer le décrochage et finalement le décrochage de la goutte.

Le premier angle de contact est de 147°, cet angle reste constant jusqu'au décrochage de la goutte malgré une évolution du rayon de base (étape A). Cette évolution est due à une augmentation de volume du liquide. En effet, la goutte étant toujours en contact avec la masse de liquide à l'intérieur du creuset par l'intermédiaire du capillaire, la pression imposée par le piston peut permettre un échappement du liquide du creuset vers l'extérieur. A t=250 s, l'ensemble de la seringue est remonté afin de provoquer le décrochage de la goutte (étape B). On observe que la ligne triple recule alors de 20 µm avant de se stabiliser, dans le même temps, l'angle de contact diminue également jusqu'à une valeur de 112°. La goutte se sépare alors du capillaire et vient s'écraser sur la surface du carbone. Cette séparation brutale provoque une augmentation du rayon de base de près de 100% tandis que l'angle de contact est de 134° environ. Cette position n'évolue pas par la suite et semble être une position stationnaire (étape C).

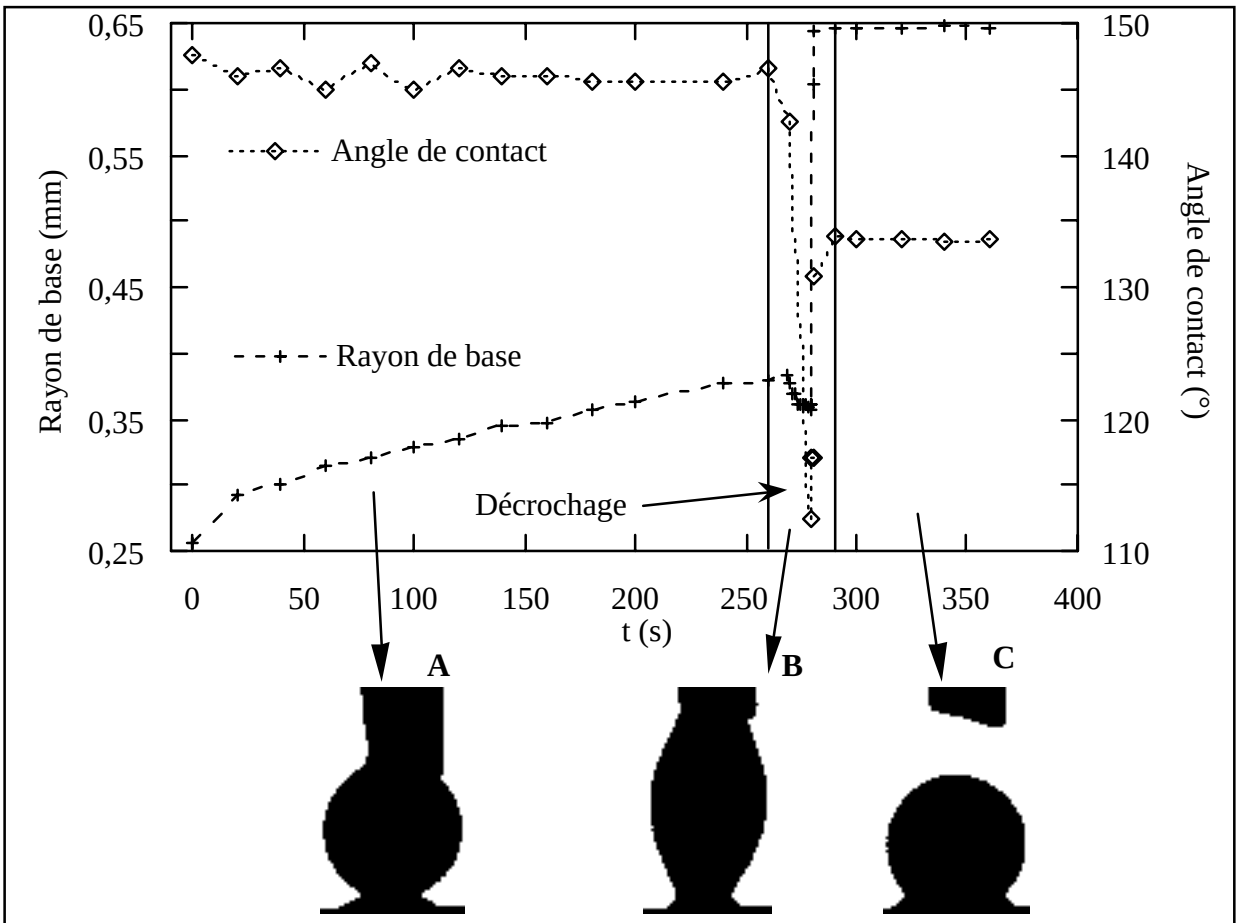


Figure 3.2 cinétique d'étalement et configuration macroscopique d'un alliage Cu-10at%Si sur le carbone vitreux à 1100°C sous vide dynamique (méthode de la goutte déposée)

Une première remarque s'impose: au cours de toutes les expériences réalisées avec des métaux purs non-réactifs (Cu, Au et Ge), nous ne sommes jamais parvenu dans des conditions expérimentales analogues à séparer la goutte du creuset. En effet, lors de cette opération, l'interface liquide/carbone est si faible qu'elle ne peut rivaliser avec la cohésion du liquide dans le capillaire, ce qui fait que la goutte se sépare du substrat. Ici, il est intéressant de noter que l'ajout de silicium à la matrice non-réactive permet de renforcer suffisamment l'interface liquide/carbone pour parvenir à séparer la goutte du capillaire tout en restant dans le domaine de non-réactivité.

La deuxième constatation faite à partir de cette expérience est l'existence de deux angles stationnaires pour un même système: un angle de mouillage spontané de 147° et un angle "forcé" de 134° (cf partie I, chapitre 2, § I.1 pour les définitions du mouillage "spontané" et du mouillage "forcé"). Nous avons tenté de voir si ces angles sont reproductibles et si d'autres angles stationnaires sont possibles. Pour cela nous avons effectué une expérience dans des

conditions strictement identiques au cours de laquelle nous avons procédé à diverses perturbation de la configuration (figure 3.3).

Au cours de l'expérience présentée sur la figure 3.3, la goutte d'alliage est déposée une première fois sur le carbone, l'angle de contact est de 145°, pratiquement identique au premier angle de l'expérience précédente (la reproductibilité de cet angle a été vérifiée sur plusieurs autres expériences). Après un temps de maintien de quelques secondes la goutte est séparée du substrat en remontant le piston à l'intérieur du creuset et non la seringue dans son ensemble. Cette technique permet une séparation plus soudaine et dans ce cas, la goutte démouille totalement le carbone. Elle est alors à nouveau déposée sur la même zone (angle initial de 140°) et forcée, à l'aide du piston, à s'écraser sur la surface pendant une durée de une minute. La goutte est alors à nouveau retirée du substrat (on observe un recul de la ligne triple et une diminution de l'angle jusqu'à 105°), puis redéposée sur la même zone: l'angle de contact stationnaire est de 127°, valeur proche de celle observée lors de l'expérience précédente (134°).

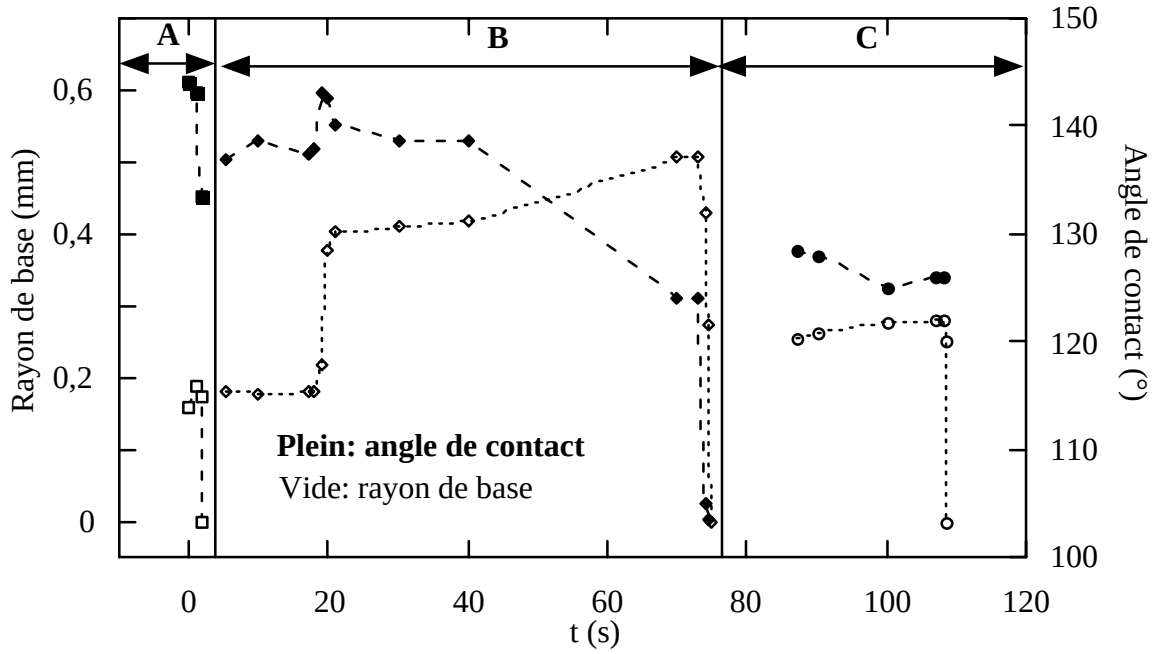
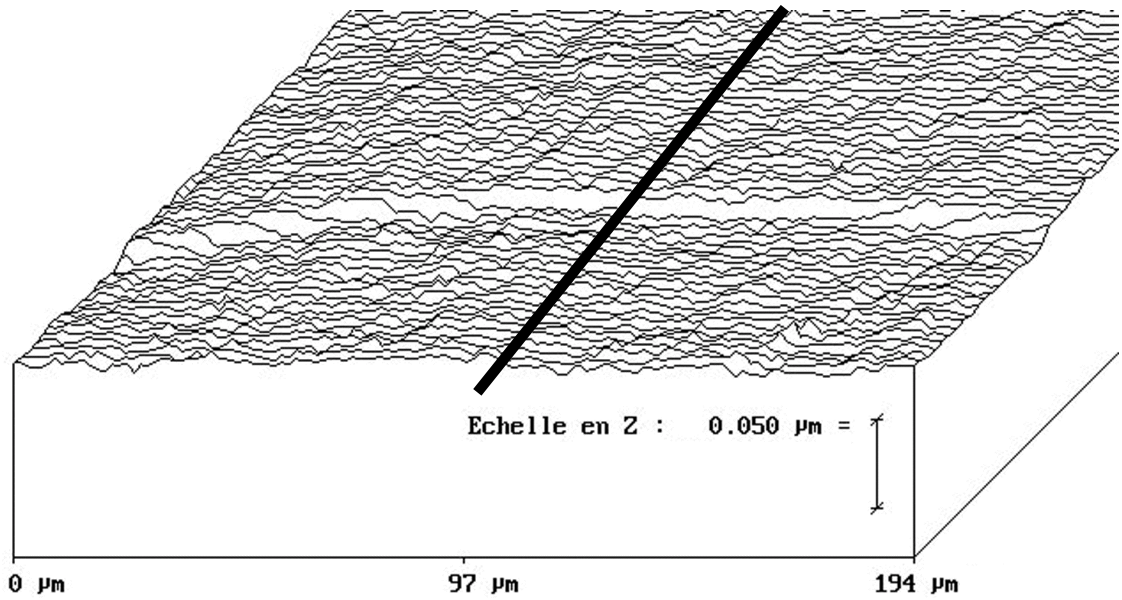


Figure 3.3: cinétique d'étalement d'un alliage Cu-10at%Si sur le carbone vitreux à 1100°C sous vide dynamique. Deux séquences accrochage/décrochage sur la même zone du substrat

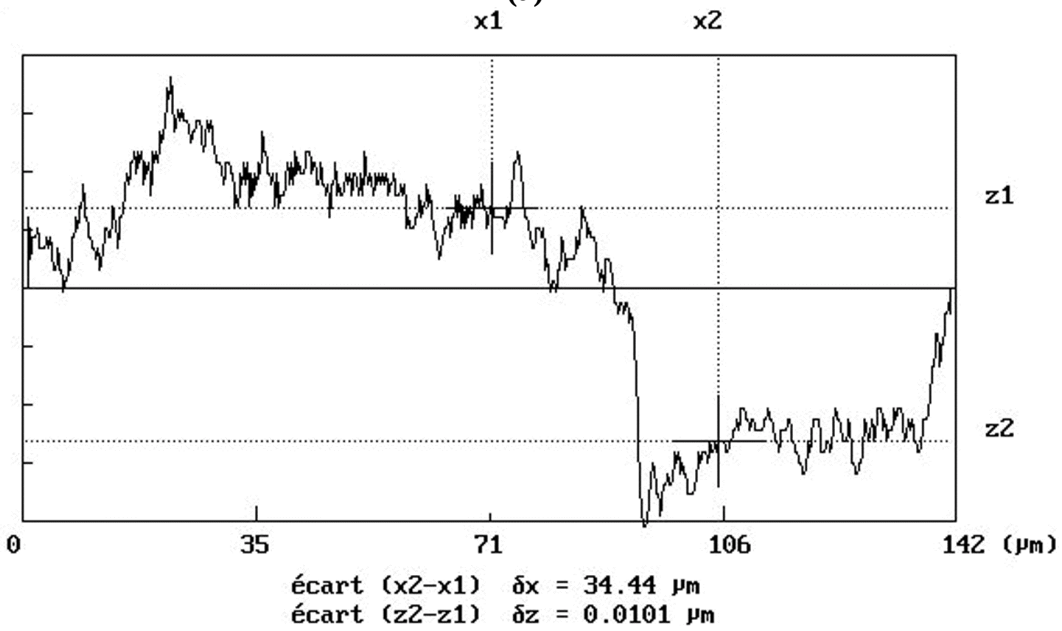
Ces résultats de mouillage confirment l'existence de deux angles stationnaires possibles. Ils montrent également que l'interface Cu-Si/C, bien que non-réactive du point de vue de la formation d'une nouvelle phase à l'interface, est plus forte qu'une interface typiquement non-réactive comme Cu/C_v. De plus, il est montré que l'angle de contact spontané est sensible au fait que la surface de carbone ait déjà vu le liquide auparavant.

I.2.2 - Caractérisation

Les expériences de mouillage ont montré que l'existence d'un contact préalable entre le liquide et la surface modifie la valeur de l'angle spontané obtenu sur cette même surface. Il est donc important de caractériser la surface de carbone après un contact prolongé avec le liquide.



(a)



(b)

Figure 3.4: caractérisation au profilomètre optique d'une interface Cu-10at%Si/C_v après 2 minutes de contact. (a) vue 3D, (b) profil le long de la ligne signalée en noir sur 3.4a

Nous avons donc caractérisé la zone de la surface de carbone sur laquelle a été effectué l'expérience présentée sur la figure 3.3. Pour cela nous avons tiré profit du fait que comme le montre la figure 3.3 la goutte a pu être retirée du substrat après 110 s de contact, permettant ainsi sa caractérisation par profilométrie optique.
Le topographie 3D présentée sur la figure 3.4a montre l'existence d'une dissolution à l'interface liquide/carbone. Le profil de la figure 3.4b effectué perpendiculairement à la ligne triple révèle une profondeur de dissolution d'environ 5 nm. Il faut noter que les échelles en x et en z sur la figure 3.4b sont différentes, ainsi la transition qui paraît brutale entre la surface libre de carbone et la surface ayant vu le liquide s'effectue en réalité selon une pente caractérisée par un angle de 0,1°.

II– Le cas réactif: les alliages Cu-Si riches en silicium

Dans cette section nous présenterons les résultats de l'étude systématique qui a été réalisée sur le système Cu-Si/C. Nous commencerons par la description d'une expérience type puis nous verrons l'influence sur la cinétique des paramètres: température, teneur en silicium, nature de la matrice métallique, et enfin structure du substrat de carbone.

II.1 – Description des résultats d'une expérience type: Cu-40at%Si/C_v

II.1.1 – Le mouillage

Les résultats expérimentaux concernant la cinétique d'étalement des alliages Cu-Si sur le carbone vitreux ont été obtenus dans le four métallique vertical par la méthode de la goutte transférée. Nous avons préféré cette méthode à la goutte posée classique car elle permet de dissocier l'élaboration de l'alliage et l'étalement réactif. Ainsi, les cinétiques obtenues ne sont pas perturbées par la fusion ou la désoxydation et ont l'avantage d'être parfaitement isothermes. Les expériences sont réalisées sous une atmosphère d'hélium purifié de manière à éviter l'évaporation du cuivre et l'évolution de la teneur en silicium qui en découlerait.
Nous allons décrire en détail une expérience de mouillage en prenant comme exemple un alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux à 1180°C. Cet alliage correspond en effet à la teneur en silicium moyenne de l'ensemble de l'étude, et la température de 1180°C est également au centre du domaine étudié. La figure 3.5 présente l'évolution en fonction du temps de l'angle de contact instantané θ et du rayon de base de la goutte r. La cinétique d'étalement se déroule entre 180° et l'angle final θ_f pour lequel les dimensions r et θ n'évoluent plus.

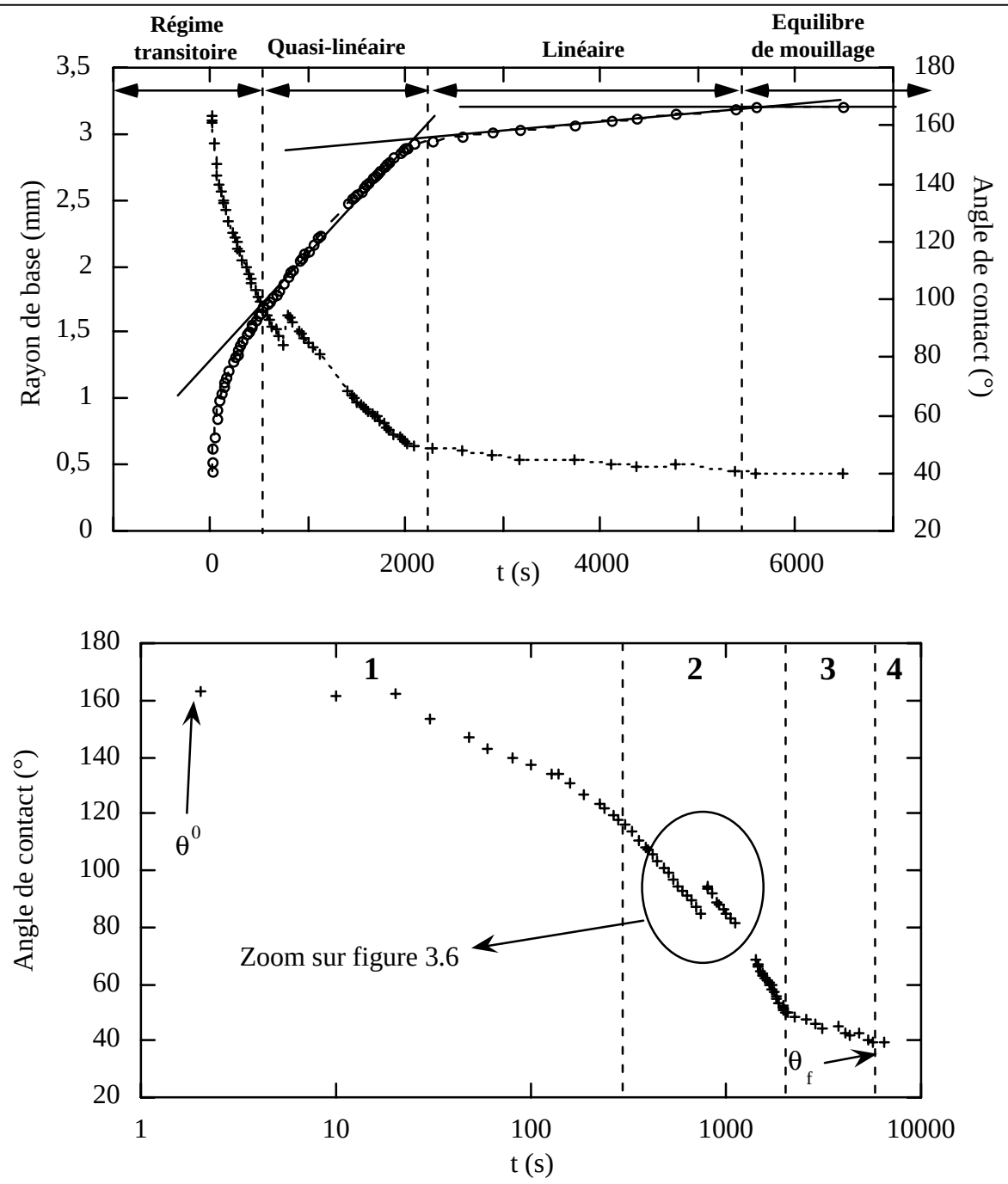


Figure 3.5: exemple de cinétique d'étalement d'un alliage Cu-40at%Si sur un substrat de carbone vitreux à 1180°C, four métallique vertical, atmosphère He purifié

Le régime cinétique compris entre 180° et le premier angle mesuré de 160° environ, que nous appellerons angle initial θ_0, est trop rapide pour être accessible par nos moyens. Ce régime, analogue à celui observé pour le couple Cu/C, nous l'attribuons à un étalement non-réactif.

Etant donné qu'après l'obtention de l'angle θ_0 l'angle de contact diminue rapidement, il est difficile d'extrapoler la valeur du premier angle sur une cinétique $\theta(t)$ où l'échelle de temps est linéaire. C'est pour cette raison que nous présentons la cinétique d'évolution de l'angle de contact en fonction du logarithme du temps.

Sur la cinétique d'évolution du rayon de base de la goutte en fonction du temps, on distingue trois régimes réactifs. Un premier régime réactif, qui correspond aux angles les plus élevés appelé par Landry régime transitoire. La vitesse d'étalement au cours de ce régime est importante et décroît fortement avec le temps. Cette vitesse décroissante tend à se stabiliser à une valeur quasiment constante (500 $nm.s^{-1}$), c'est donc une transition à caractère continu qui conduit du premier au deuxième régime réactif. Landry a nommé ce régime "linéaire", pour notre part nous réserverons cette appellation au suivant (n°3, non identifié par Landry) et nous appellerons le régime n°2 "quasi-linéaire" pour marquer le fait que lors de ce régime, bien que la variation de la vitesse soit faible, elle n'est pas nulle. Pour un angle de contact de 50°, que nous noterons θ_N, on remarque une forte rupture de pente dans le régime quasi-linéaire. Le rayon de base évolue toujours de façon linéaire avec le temps mais la vitesse est cette fois d'un ordre de grandeur inférieure à celle observée au cours du régime précédent. Cette transition très nette donne naissance à un régime non identifié dans le travail de Landry que nous appellerons régime linéaire pour marquer le fait que les variations de la vitesse d'étalement dans ce régime ne sont pas mesurables. C'est ce régime qui conduit la goutte jusqu'à sa position d'équilibre. Etant donné le caractère continu de la transition entre le régime transitoire et le régime quasi-linéaire nous examinerons dans le Chapitre 2 si la distinction faite ici, suggérée par Landry, est bien justifiée.

L'évolution du volume de la goutte au cours du temps nous permet de vérifier qu'il n'y a pas d'évaporation et que par conséquent l'expérience est bien réalisée à teneur en silicium constante.

On peut noter sur la cinétique de l'angle de contact une perturbation intervenant pour un angle proche de 85°. Pour cette valeur, on observe une augmentation de θ de près de 15°. Cette perturbation correspond au moment du transfert de la goutte du substrat de saphir vers le substrat de carbone. Avant le transfert, le volume de la goutte est partagé entre les deux substrats tandis qu'une fois celui-ci effectué, c'est le substrat de carbone qui supporte la totalité du volume du liquide (cf figure 3.6). Cette brusque augmentation du volume de liquide pour un rayon de base sur le carbone pratiquement constant conduit à une brusque augmentation de l'angle de contact. En revanche, dans le domaine d'angle compris entre 80° et 100°, le transfert de la goutte s'avère avoir une très faible influence sur la cinétique d'évolution du rayon de base de la goutte. Cette faible influence sur l'évolution du rayon, malgré la modification importante subit par la géométrie du système, indique que, au moment du transfert (θ proche de 90°), la cinétique d'étalement est très certainement limitée par un

phénomène fortement localisé. En effet, dans le cas d'un régime contrôlé par un phénomène délocalisé, comme la diffusion au sein du liquide, une modification majeure de la géométrie du système a une incidence de premier ordre sur la cinétique d'étalement y compris aux angles faibles [Voitovich et al., 1999]. Nous concluons que la perturbation de la cinétique d'étalement apportée par la méthode de la goutte transférée est faible. Nous verrons ultérieurement que bien contrôlée ce type de perturbation de la géométrie du système peut être riche d'enseignements.

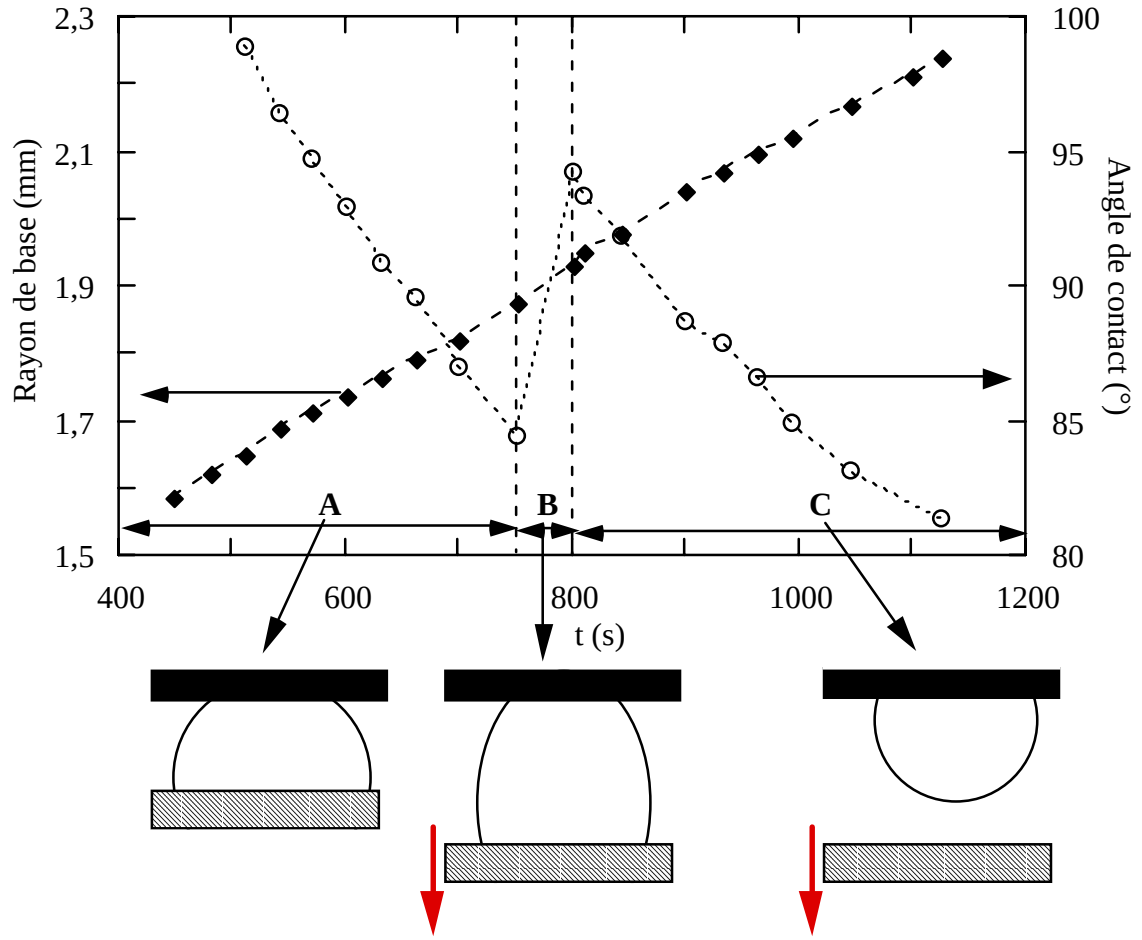


Figure 3.6: perturbation de la cinétique associée au transfert de la goutte du substrat de saphir vers le substrat de carbone lors de l'utilisation de la méthode de la goutte transférée (la flèche rouge indique le sens du mouvement du plateau portant le saphir, le carbone restant immobile)

II.1.2 – Caractérisation

Une fois l'expérience terminée, la goutte est enrobée dans de la résine de manière à pouvoir effectuer une coupe transversale. Une moitié est alors désenrobée puis dissoute dans

un bain d'eau régale. Cette opération nous permet d'obtenir une vue de dessus de la zone du substrat de carbone sur laquelle se trouvait la goutte (figure 3.7). L'autre moitié de la goutte est préparée pour une analyse MEB classique.

La vue de dessus de la zone de contact (figure 3.7) montre l'existence d'une couche réactionnelle continue. Une analyse par diffraction de rayons X rasants ainsi qu'une analyse à la microsonde de Castaing, ont permis d'identifier la couche de réaction comme étant du SiC-β (cubique). Enfin, l'épaisseur de la couche a été caractérisée par différentes méthodes: la microscopie électronique et la microsonde de Castaing ont été utilisées pour la zone loin de la ligne triple finale et ont toutes deux données des valeurs proches de 100 nm (La microsonde permet ce type d'analyse car en faisant varier l'énergie du faisceau électronique incident on fait varier la taille de la "poire" d'émission, ce qui permet, lorsque l'on connaît la nature des différentes couches, de remonter à leur épaisseur). La profilométrie optique et l'imagerie AFM ont permis une mesure de l'épaisseur de la couche à quelques dizaines de nanomètres de la ligne triple finale. Les deux méthodes conduisent à une épaisseur proche de 30 nm (± 10 nm).

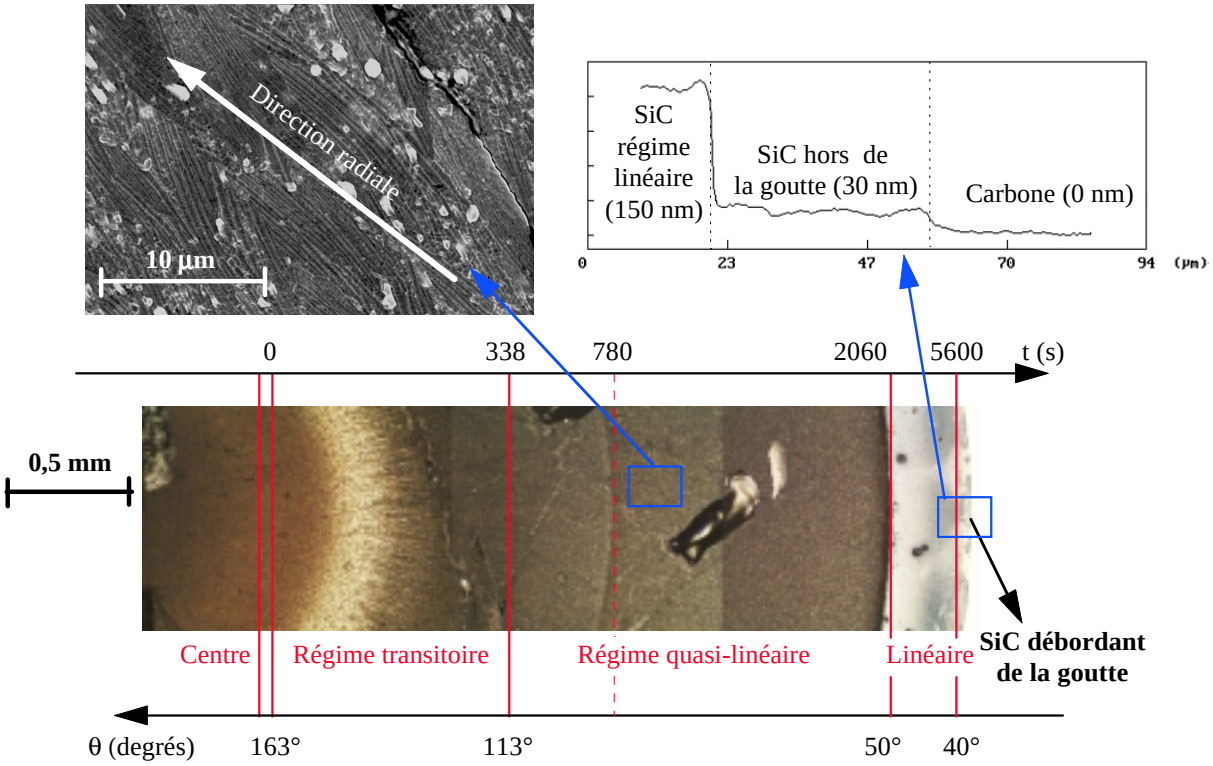


Figure 3.7: interface liquide/solide en vue de dessus après dissolution de la goutte. Expérience réalisée avec un alliage Cu-40at%Si sur carbone vitreux à 1180°C (cinétique présentée sur la figure 3.5)

On peut noter sur la figure 3.7 des différences de morphologie dans la couche de carbure de silicium. Nous verrons que ces différences, une fois reliées à la cinétique du rayon de base de la goutte, peuvent être exploitées pour mieux comprendre les mécanismes qui différencient les trois régimes cinétiques évoqués plus haut.
La vue de dessus de la couche réactionnelle sera à nouveau utilisée dans le cas du silicium pur car la microstructure est alors plus aisément identifiable, en raison de la dimension même des grains de carbure.

II.2 – Effet de la teneur en silicium

Les trois principaux modèles proposés pour décrire le mouillage réactif conduisent à un effet de la teneur en élément réactif. En effet, deux d'entre eux relient l'étalement et la réactivité [Landry et Eustathopoulos, 1996; Meier et al., 1998] et le troisième préconise un effet de la dissolution et de l'adsorption [Saiz et al., 1998]. Dans tous les cas la teneur en élément réactif doit influencer la cinétique.

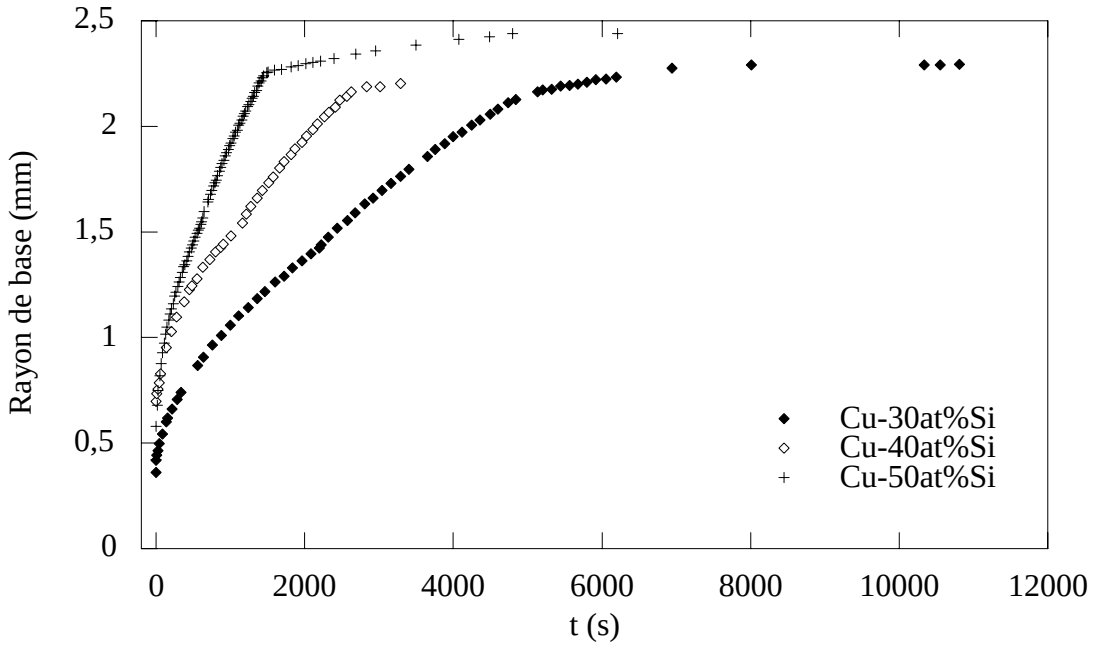


Figure 3.8: influence de la teneur en silicium sur la cinétique d'étalement d'un alliage Cu-Si sur le carbone vitreux à 1150°C, méthode de la goutte transférée, atmosphère He purifié

C'est pour cette raison que nous avons étudié le comportement des alliages Cu-30at%Si, Cu-50at%Si et le silicium pur. La figure 3.8 présente les cinétiques d'évolution du rayon de base de la goutte pour les trois alliages Cu-Si à 1150°C. On remarque tout d'abord que les

trois régimes sont conservés dans tous les cas et que l'augmentation de l'activité du silicium dans l'alliage accélère la cinétique d'étalement. On relève par exemple que la vitesse d'extension radiale au cours du régime quasi-linéaire est augmentée d'un facteur 3 lorsque la teneur en silicium augmente de 30 à 50 at%.

Aucune différence notable n'a été relevée lors des différentes caractérisations de la couche de réaction interfaciale. Celle-ci est toujours continue et son épaisseur au centre est équivalente à celle obtenue pour l'alliage Cu-40at%Si. On peut noter que malgré des temps de maintient en température variant d'un facteur 4, l'épaisseur de la couche de réaction au centre de la goutte reste inférieure à 200 nm, ce qui suggère que la croissance du produit de réaction loin de la ligne triple suit une loi parabolique.

La cinétique d'étalement du silicium pur sur le carbone vitreux est présentée sur la figure 3.9.

En ce qui concerne l'évolution de l'angle de contact d'un angle non-mouillant à un angle mouillant par l'intermédiaire de trois régimes cinétiques distincts, elle est similaire à celles obtenues pour les alliages Cu-Si mais elle se différencie par le fait qu'elle est de plusieurs ordres de grandeurs plus rapide puisque l'équilibre est atteint en 45 s.

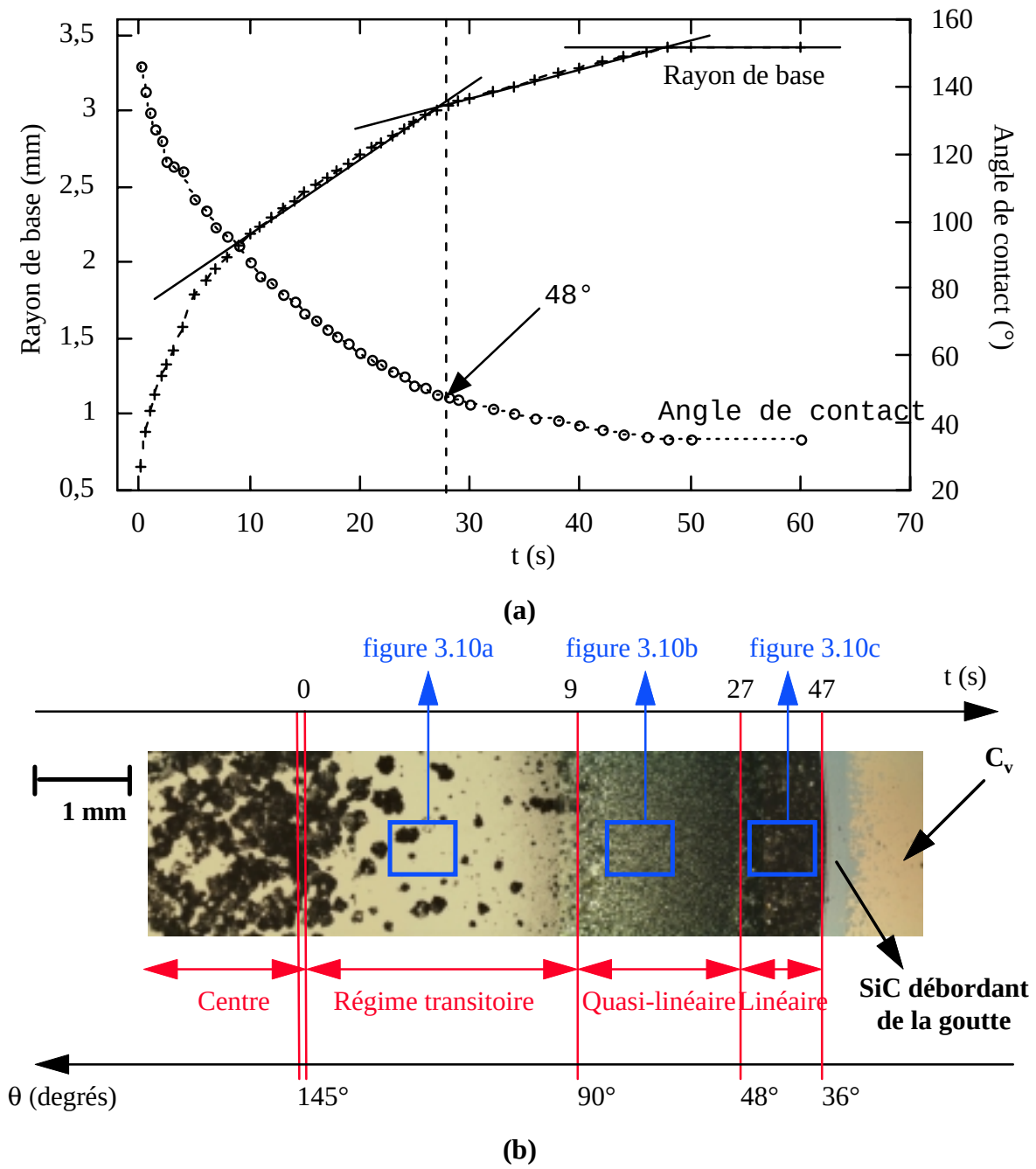


Figure 3.9: (a) cinétique d'étalement du silicium pur sur le carbone vitreux à 1420°C (méthode de la goutte déposée sous vide), (b) microstructure de la couche de carbure de silicium associée obtenue après dissolution dans l'acide (0: position de la ligne triple après 40 ms. La couche grise située au delà de la ligne triple finale sur 50 µm est du carbure de silicium formé hors de la goutte entre t=47 s et t=100 s, durée de l'expérience)

Du point de vue de la caractérisation, on observe à l'interface une couche continue de carbure de silicium d'épaisseur micronique (figure 3.10). Du fait de son épaisseur, la microstructure de cette couche est plus accessible que celle 10 fois moins épaisse obtenue avec les alliages Cu-Si et c'est pour cette raison qu'elle sera utilisée ultérieurement pour la compréhension des mécanismes qui régissent les différents régimes cinétiques. Sur les micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage on constate l'existence de trois domaines:

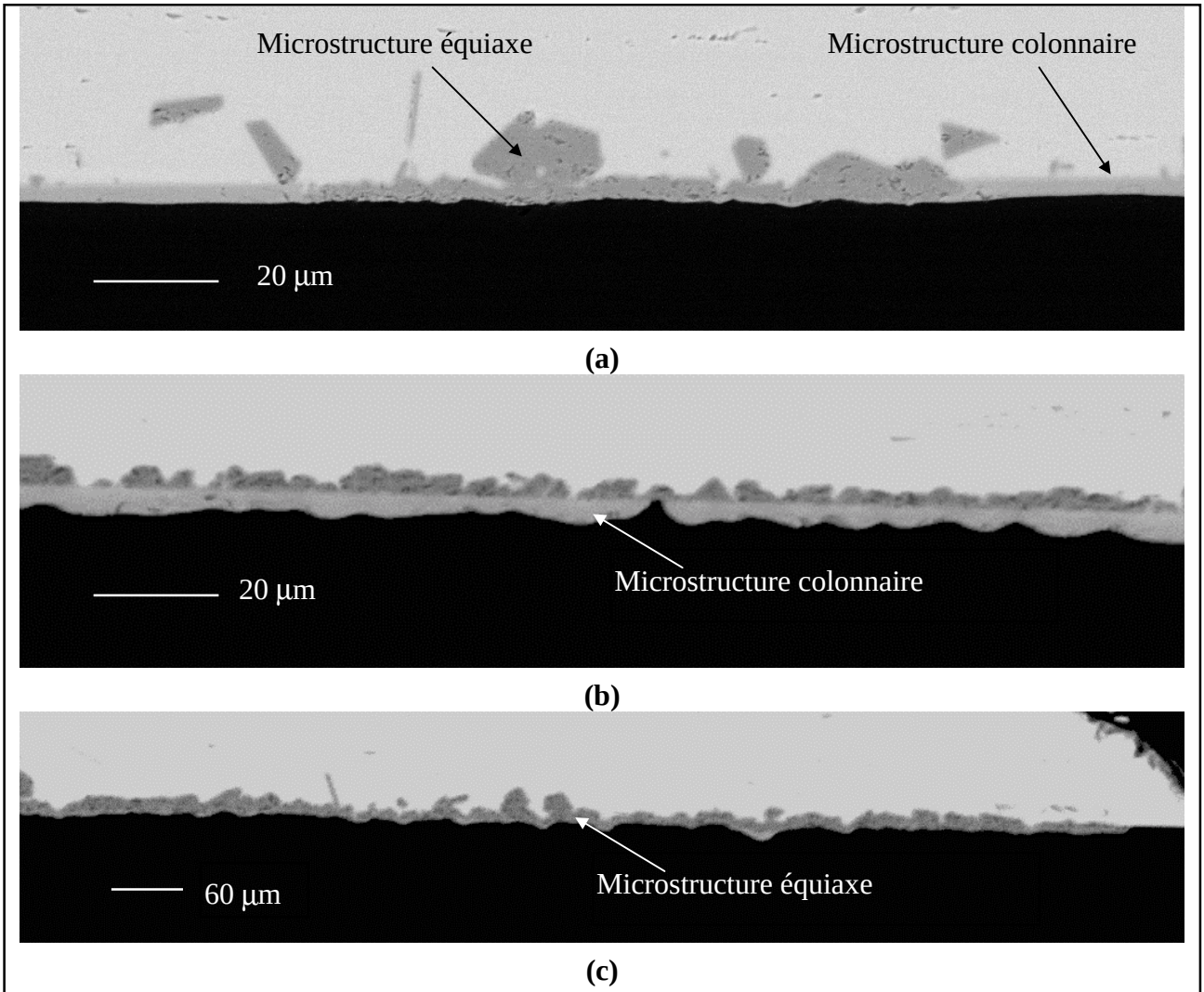


Figure 3.10: détails de l'interface silicium/carbone après une expérience de mouillage à 1420°C après t=100s, (a) au cœur du régime transitoire, (b) au cœur du régime quasi linéaire, (c) au cœur du régime linéaire

(i) un domaine central (figure 3.10a) qui correspond sur la figure 3.9 à la surface recouverte pour les angles supérieurs à 90° et où coexistent à l'interface liquide/solide deux morphologies de la couche de carbure: une couche continue à très faible rugosité qui apparaît en gris clair sur la figure 3.10a et dont la microstructure est typiquement celle d'une couche issue d'une

croissance colonnaire, et une couche rugueuse composée de grains de carbure microniques issus d'un mode de croissance équiaxe.
(ii) un domaine correspondant au régime quasi-linéaire est présentée sur la figure 3.10b. Ce domaine se caractérise par la présence à l'interface liquide/solide de deux couches de carbure: côté carbone d'une couche continue de faible rugosité à microstructure typiquement colonnaire et côté liquide d'une couche rugueuse de grains microniques. Ce sont ces grains qui apparaissent en gris sur la vue de dessus de la figure 3.9.
(iii) et enfin un domaine qui correspond au régime linéaire et qui coïncide comme on le voit sur la figure 3.10c avec la formation à l'interface liquide/solide d'une couche de carbure de silicium dont le mode de croissance est exclusivement équiaxe et qui se compose donc de grains de carbure microniques.

II.3 – Effet de la température

L'effet de la température a été étudié dans un domaine compris entre 1100°C et 1250°C. L'étude de l'influence de la teneur en silicium nous a permis de constater que plus l'alliage est riche en silicium, plus il est facile de distinguer les différents régimes, et ce à toutes les températures. C'est pour cette raison que nous présentons l'effet de la température sur la cinétique d'étalement de l'alliage Cu-50at%Si. Cet effet se traduit par une nette accélération de la cinétique d'étalement. L'équilibre final est atteint en 6000 s à 1100°C tandis que 1200 s suffisent à 1200°C (voir les figures présentant les cinétiques en annexe 2). Les régimes linéaires et quasi-linéaires sont thermiquement activés par une loi de type Arrhenius, mais avec des énergies d'activation différentes (figure 3.11). Le régime quasi-linéaire possède une énergie d'activation de 255 ± 30 $kJ.mol^{-1}$ environ. En revanche, le régime linéaire présente une plus grande sensibilité à la température avec une énergie d'activation de 335 ± 15 $kJ.mol^{-1}$ (cette incertitude de 15 $kJ.mol^{-1}$ est certainement très sous-estimée en raison du faible nombre de points expérimentaux).

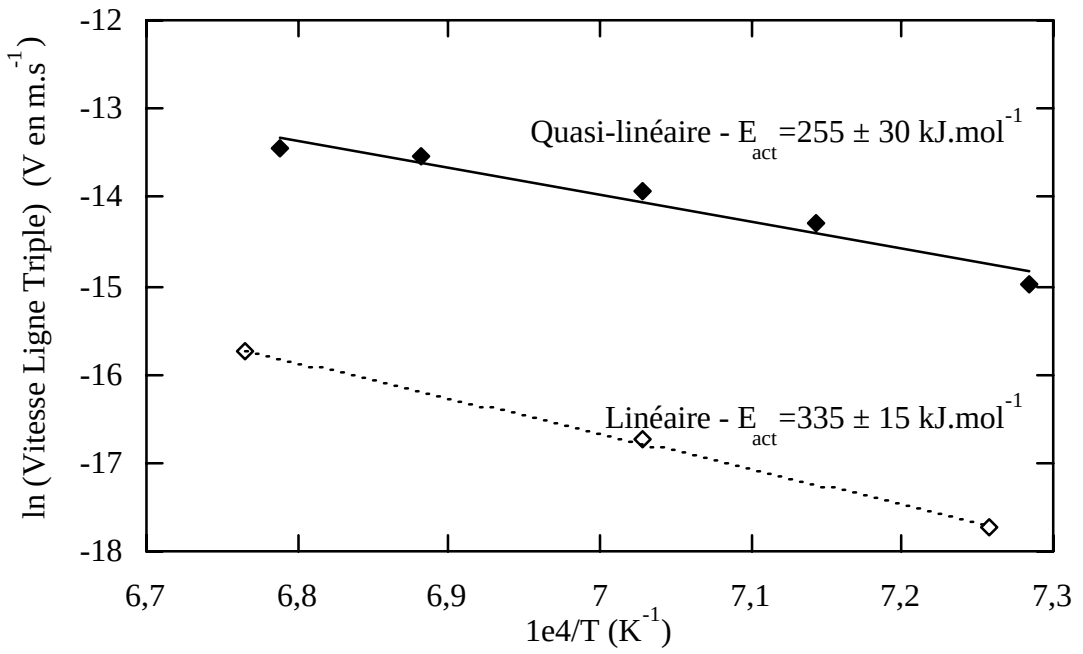


Figure 3.11: énergies d'activation des régimes cinétiques quasi-linéaires et linéaires de l'étalement d'un alliage Cu-50at%Si entre 1100°C et 1250°C

II.4 – Effet de la matrice métallique

Nous avons vu que la température et l'activité du silicium dans l'alliage ont une influence de premier ordre sur la cinétique d'étalement des alliages Cu-Si. Ces deux grandeurs déterminent directement la vitesse réactionnelle de la formation de carbure de silicium à la ligne triple. La matrice métallique non-réactive Me, bien qu'elle ne participe pas à la réaction de formation du carbure de silicium, peut également avoir une influence sur la réaction de formation du carbure mouillable d'une part par l'intermédiaire des interactions Me-Si, et d'autre part par l'intermédiaire des interactions Me-C. C'est dans cet objectif que nous avons effectué des expériences avec deux autres matrices dont les interactions avec le carbone diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs: le nickel (la solubilité maximale du carbone dans le nickel est x_C=10at% à 1318°C) et le germanium (solubilité négligeable [Olesinski et Abbaschian, 1984]).

Pour les trois alliages on observe des cinétiques d'étalement équivalentes. Toutes sont composées du même nombre de régimes: un régime transitoire suivi d'un régime quasi-linéaire et d'un régime linéaire. Ces résultats confirment donc l'existence d'un régime linéaire final pour les faibles angles. On peut remarquer que ce régime est d'autant plus net que la vitesse moyenne d'étalement est importante.

On observe que les vitesses d'étalement au cours du régime quasi-linéaire si elles sont du même ordre de grandeur n'en sont pas moins différentes, la vitesse la plus importante étant obtenue pour la matrice nickel.

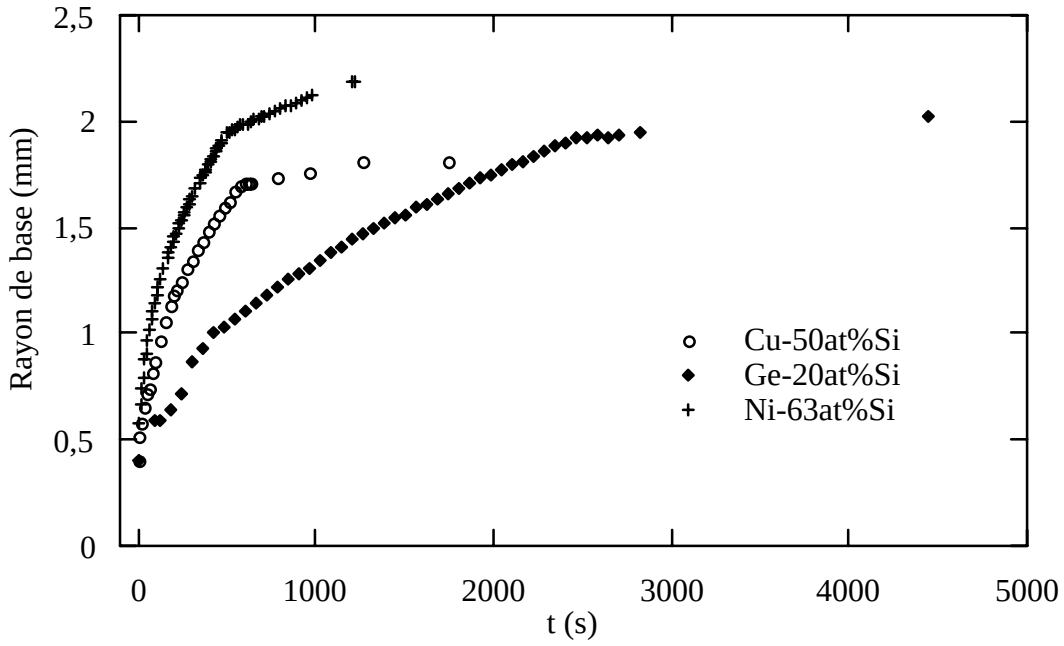


Figure 3.12: influence de la nature de la matrice métallique non-réactive sur la cinétique d'étalement des alliages Me-Si pour des températures voisines de 1200°C (Cu-50at%Si à 1200°C, Ge-20at%Si à 1187°C et Ni-63at%Si à 1202°C)

L'influence de la température a également été étudiée pour les alliages Ni-63at%Si et Ge-20at%Si (cf annexe 2 pour le détail des courbes cinétiques expérimentales). On peut noter dans le tableau 3.2 que les valeurs des énergies d'activation trouvées pour les régimes quasi-linéaire et linéaire sont dans les deux cas en bon accord avec les valeurs citées auparavant pour l'alliage Cu-50at%Si. En raison d'un nombre de points expérimentaux trop réduit (trois) les incertitudes sur la valeur des énergies d'activation concernant les alliages Ni-Si et Ge-Si ne peuvent être considérées comme étant significatives.

	Cu-50at%Si	Cu-40at%Si	Ge-20at%Si	Ni-63at%Si
Régime quasi-linéaire	255 ± 30 kJ.mol^{-1}	250 ± 15 kJ.mol^{-1}	270 ± 10 kJ.mol^{-1}	255 ± 5 kJ.mol^{-1}
Régime linéaire	335 ± 15 kJ.mol^{-1}			365 ± 2 kJ.mol^{-1}

Tableau 3.2: énergie d'activation du régime quasi-linéaire et du régime linéaire lorsque celui-ci est correctement mesurable pour les alliages Cu-Si, Ge-Si et Ni-Si sur le carbone vitreux

II.5 – Effet de la structure du substrat

Dans le cadre d'un modèle de mouillage réactif basé sur un couplage entre l'étalement et la réaction interfaciale, si la cinétique globale n'est pas contrôlée par la diffusion en phase liquide, il est possible que la structure du substrat influence la cinétique d'étalement.

Il en va de même pour un modèle de mouillage réactif fondé sur la dissolution du substrat et l'adsorption d'espèces tensio-actives à l'interface liquide/solide. Non seulement l'étape de dissolution peut être influencée par la structure du substrat, mais également l'étape d'adsorption par des différences au niveau du nombre de sites d'adsorption et de la structure électronique de surface.

Dans l'objectif de vérifier et de quantifier cet effet du substrat nous avons réalisé des expériences sur des substrats de graphite monocristallin. Pour cela nous avons choisi un alliage Cu-50at%Si de manière à obtenir des cinétiques sur le monocristal de graphite qui soient suffisamment rapides pour être exploitables.

Si l'angle final d'équilibre est le même sur les deux substrats, le premier angle de contact varie de 155° à 125° selon que le substrat est un carbone vitreux ou du graphite monocristallin.

De façon générale l'équilibre de mouillage est plus rapidement atteint sur le carbone vitreux que sur le graphite monocristallin. La vitesse d'étalement au cours du régime quasi-linéaire est 5 fois plus faible sur le monocristal que sur le carbone vitreux. L'augmentation de la cristallinité du substrat conduit donc à un fort ralentissement de la cinétique d'étalement.

Du point de vue de la caractérisation de l'interface, le monocristal se différencie très nettement du carbone vitreux. On observe tout d'abord une forte pénétration du liquide entre les feuillets graphitiques (figure 3.14). Du fait de cette pénétration et de la fragilité du substrat il n'a pas été possible de dissoudre une goutte d'alliage et de visualiser la couche de réaction en vue de dessus. Néanmoins, par analogie avec le cas du carbone vitreux pour lequel nous avons trouvé au centre de la goutte une couche de réaction d'environ 100 nm, on peut supposer l'existence d'une couche continue de SiC à l'interface d'épaisseur plus faible puisque nous n'avons pas pu la mettre en évidence au cours des analyses MEB.

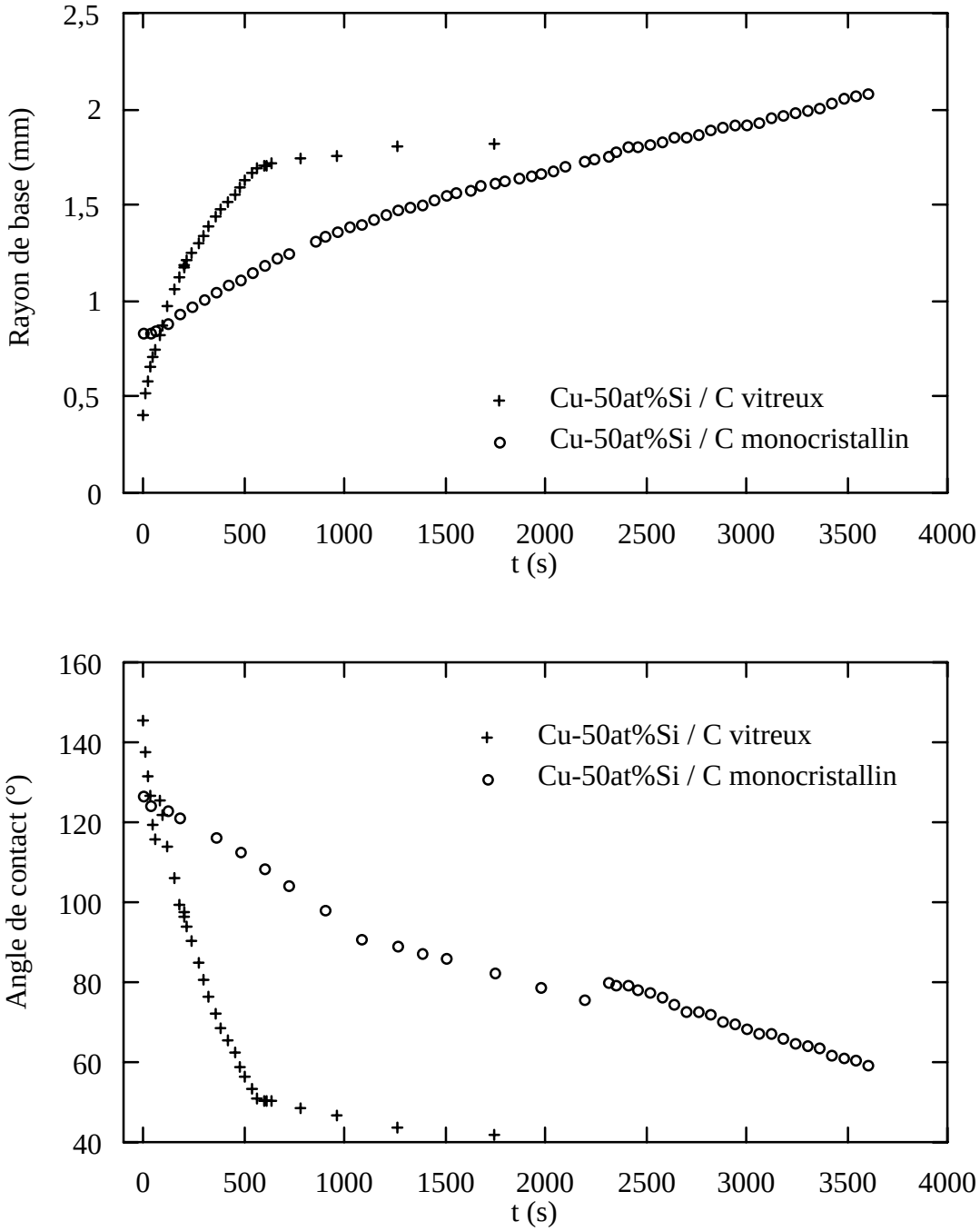


Figure 3.13: influence de la structure du substrat sur la cinétique d'étalement d'un alliage Cu-50at%Si à 1200°C :a) sur le carbone vitreux, b) sur le monocristal de graphite (expérience interrompue avant d'atteindre l'équilibre de mouillage)

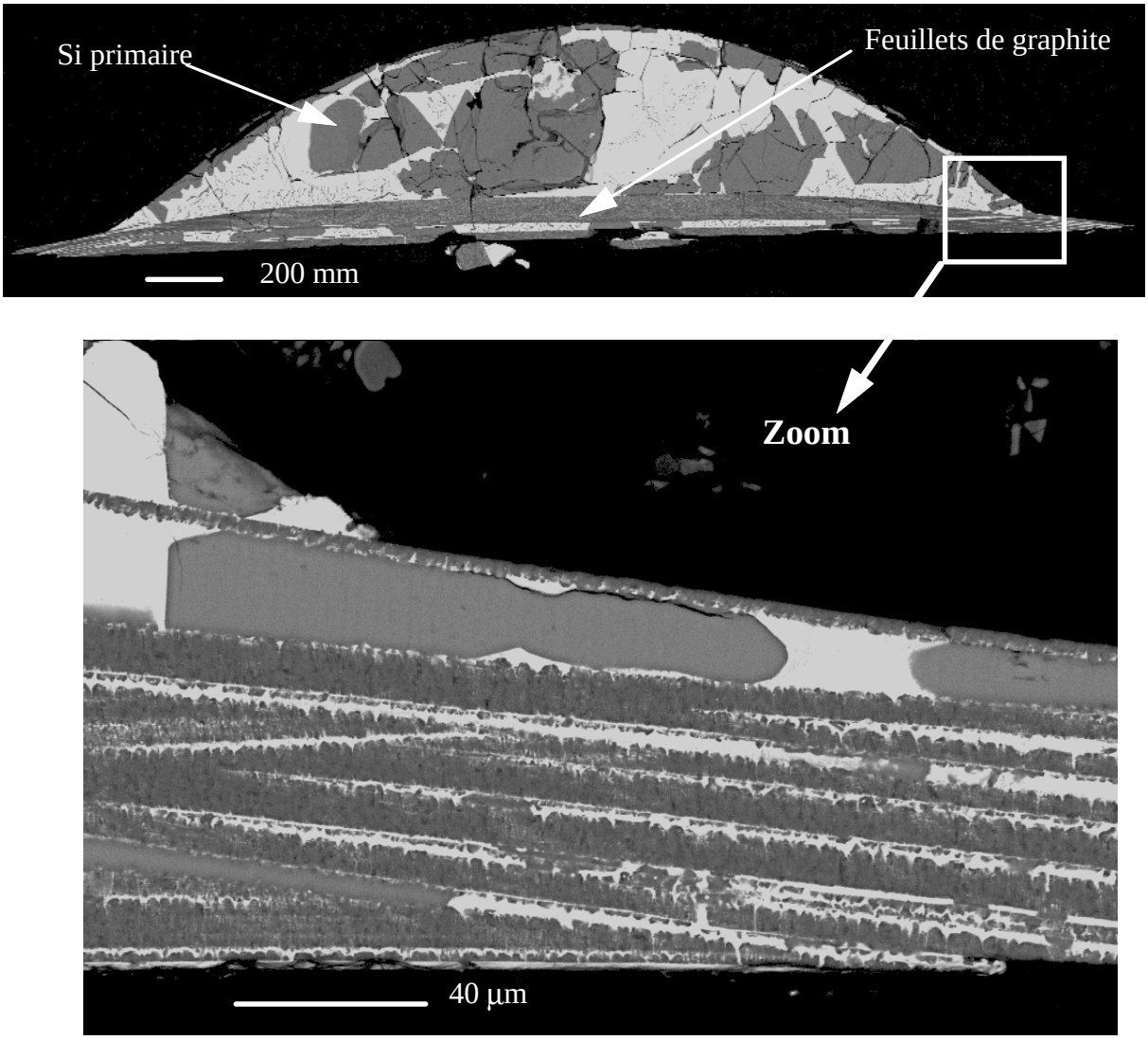


Figure 3.14: détail d'une coupe transversale effectuée sur une expérience Cu-50at%Si sur le graphite monocristallin à 1200°C

Quelle est l'origine du décollement des feuillets graphitiques observé sur la figure 3.14 ? Une tentative d'explication est que ce décolllement résulte des contraintes nées au voisinage de l'interface par la formation du carbure de silicium sur le graphite associées à la faible cohésion des plans graphitiques (assurée par des forces de van der Waals). L'alliage liquide s'infiltrerait alors entre les feuillets par une pénétration réactive, c'est à dire une pénétration rendue possible par la formation de carbure de silicium à la surface des feuillets. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'approfondir ce phénomène. Toutefois, du fait qu'il est en mesure de perturber l'étape finale de la cinétique d'étalement, nous éviterons d'utiliser de façon quantitative cette portion de cinétique.

Dans l'objectif de réaliser une caractérisation de l'interface liquide/graphite nous avons réalisé une expérience ponctuelle sur un substrat de graphite polycristallin par la méthode de la

goutte transférée. Ce type de substrat présente en effet l'avantage d'avoir une meilleure cohésion et donc de supporter la dissolution de la goutte après l'expérience de mouillage. Il est bien entendu qu'aucune analogie concernant la microstructure ne pourra être faite avec le monocristal si les cinétiques d'étalement ne sont pas suffisamment voisines.

La figure 3.15 présente la cinétique d'étalement de l'alliage Cu-50at%Si sur le graphite polycristallin à la température de 1150°C. L'expérience n'a pas été menée à son terme pour nous permettre éventuellement de caractériser l'interface liquide/solide en début d'étalement. On peut noter que la diminution d'angle de contact constatée au moment du décrochage s'explique par une importante diminution du volume de liquide due à un transfert de la goutte incomplet (une gouttelette est restée sur le saphir).

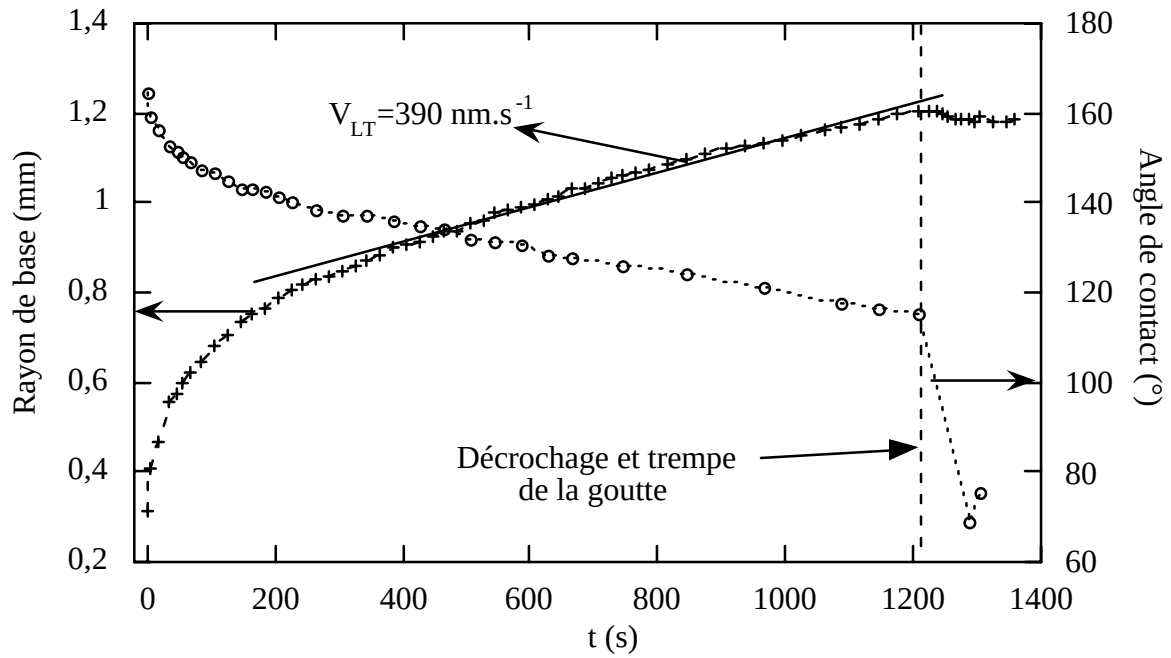


Figure 3.15: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané d'une goutte d'alliage Cu-50at%Si sur le graphite polycristallin à T=1150°C, sous atmosphère d'helium purifié par la méthode de la goutte transférée (la goutte a été trempée avant que l'équilibre ne soit atteint)

La première remarque qui peut être faite concernant cette cinétique est qu'elle se différencie d'une cinétique du même alliage et à la même température sur le graphite monocristallin en trois points:

(i) on constate tout d'abord que le premier angle de contact n'est pas de 125° mais de plus de 160°,

(ii) pour les angles élevés la vitesse est importante et diminue rapidement tandis que sur le monocristal on observe un léger palier de quelques dizaines de secondes pendant lesquelles la

situation semble ne pas évoluer avant que le rayon ne commence à augmenter de façon monotone (cf figure 3.13),

(iii) enfin en dessous de 130° le rayon de base augmente de façon quasi-linéaire avec une vitesse de 390 nm.s^{-1}, valeur bien supérieure à la vitesse de 86 nm.s^{-1} observée dans le régime quasi-linéaire du même alliage sur le monocristal (dans ces conditions la vitesse sur le carbone vitreux est proche de 900 nm.s^{-1}).

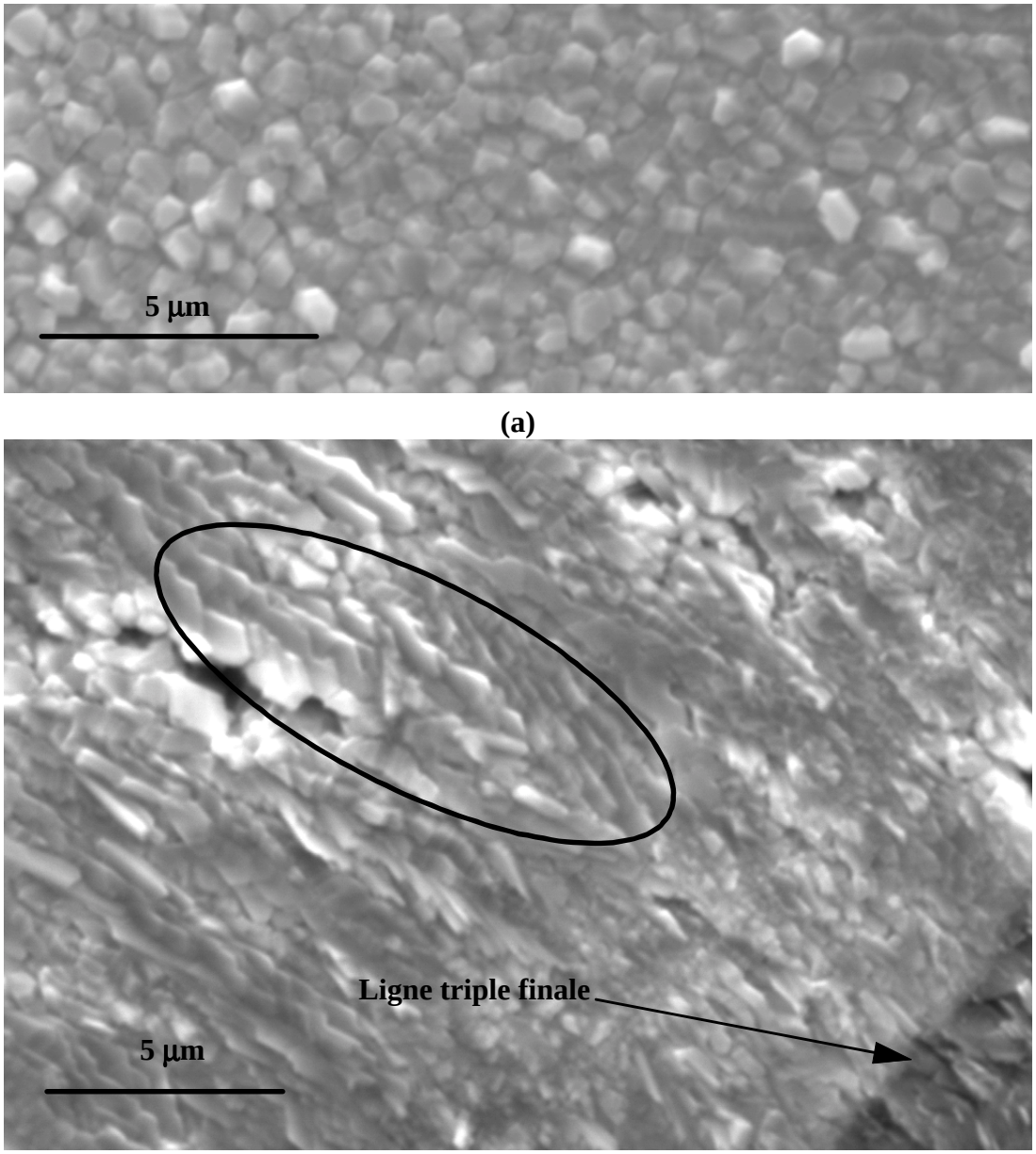


Figure 3.16: caractérisation en électrons secondaires d'une vue de dessus de la couche de carbure de silicium formée au cours de l'expérience Cu-50at%Si sur le graphite polycristallin à 1150°C,(a) au centre de l'interface liquide/solide, (b) à proximité de la ligne triple finale

Du fait de ces différences entre les deux cinétiques, la caractérisation de l'interface liquide/graphite polycristallin ne peut être utilisée comme étant analogue à celle du monocristal.

La figure 3.16 présente une vue de dessus en électrons secondaires de la couche de carbure de silicium formée au cours de l'expérience après dissolution de la goutte dans un bain d'acides.

La figure 3.16a est une vue du centre de l'interface liquide/solide et rend compte de la microstructure de la couche formée pour les angles supérieurs à 130°. La microstructure de cette portion de la couche de carbure est entièrement équiaxe et très fine puisque formée de grains d'une taille moyenne inférieure au micron.

La microstructure de la couche à proximité de la ligne triple finale est totalement différente (figure 3.16b). La croissance n'est plus équiaxe mais dendritique avec des dendrites en forme de plaquette comme on peut notamment le voir dans la zone cerclée de noir. La largeur de ces plaquettes augmente lorsque l'on s'éloigne de la ligne triple jusqu'à atteindre des valeurs microniques à 15 μm de la ligne triple.

On peut noter que la transition entre les deux types de microstructure se produit de façon progressive autour de θ=130° environ.

Cette microstructure sera utilisée ultérieurement au cours de la discussion.

II.6 - Effet de la masse de la goutte

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la masse de l'alliage sur la cinétique d'étalement.

Les expériences ont été réalisées à partir de l'alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux à 1200°C. Les masses utilisées sont de 49 mg et 163 mg. Les résultats sont présentés sur la figure 3.17.

Du point de vue de la cinétique, aucune différence notable n'est constatée entre les deux gouttes. On dénombre en effet les mêmes régimes cinétiques. De plus les vitesses d'étalement au cours du régime quasi linéaire sont proches: 1090 $nm.s^{-1}$ pour la goutte de 163 mg et 900 $nm.s^{-1}$ pour la goutte de 49 mg. Il y a donc un effet de la masse sur la cinétique d'étalement qui est faible, le rapport des vitesses étant compris entre 1,2 et 1,30 pour un rapport de masse de 3,3.

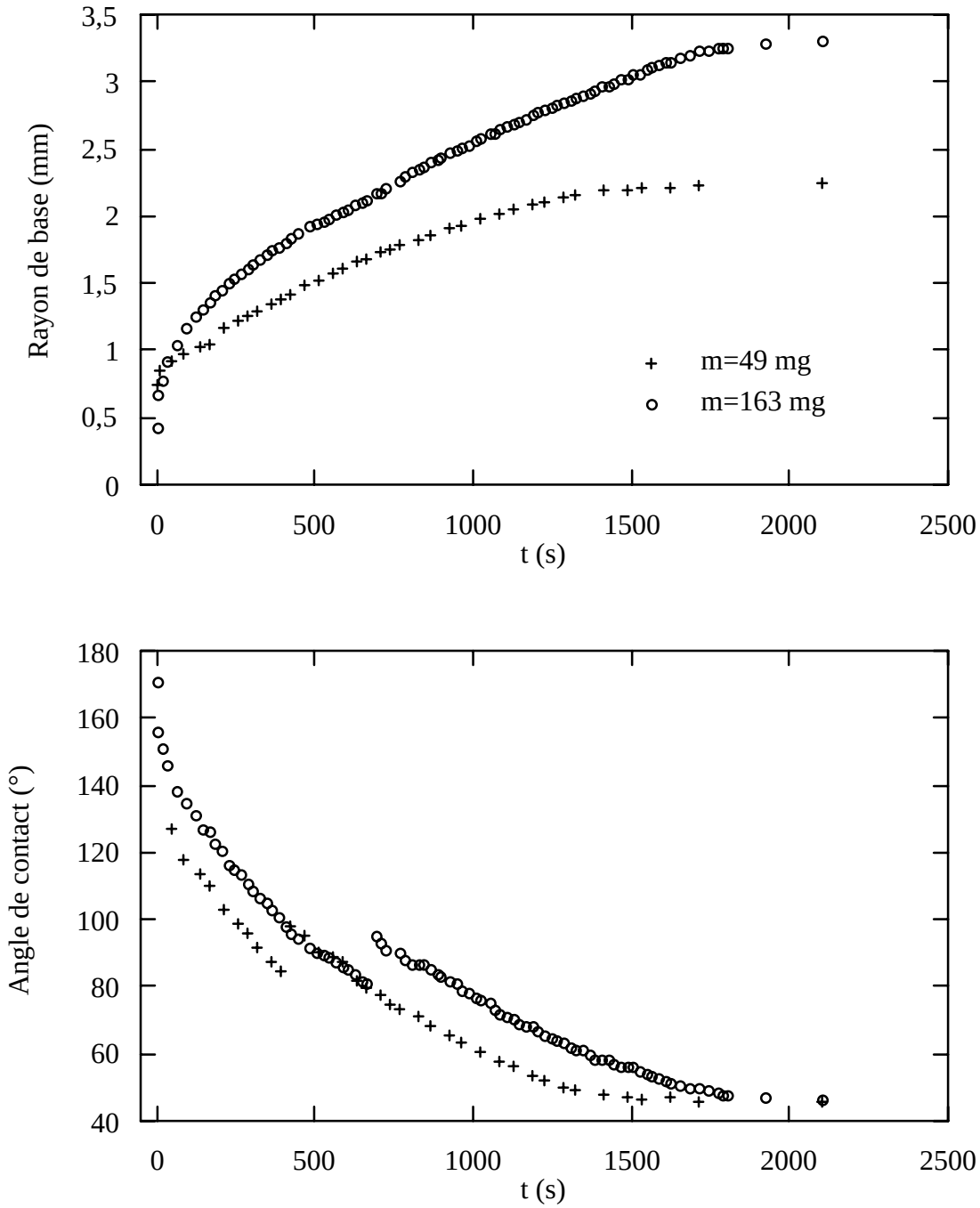


Figure 3.17: cinétique d'évolution du rayon de base et de l'angle de contact en fonction du temps pour un alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux à 1200°C pour deux masses différentes

Sur la figure 3.18 on compare les résultats d'une deuxième série d'expériences réalisées avec des masses qui différent d'un facteur 4 à des températures légèrement différentes. Dans ce cas aussi les vitesses d'étalement en régime quasi-linéaire diffèrent de 20% environ.

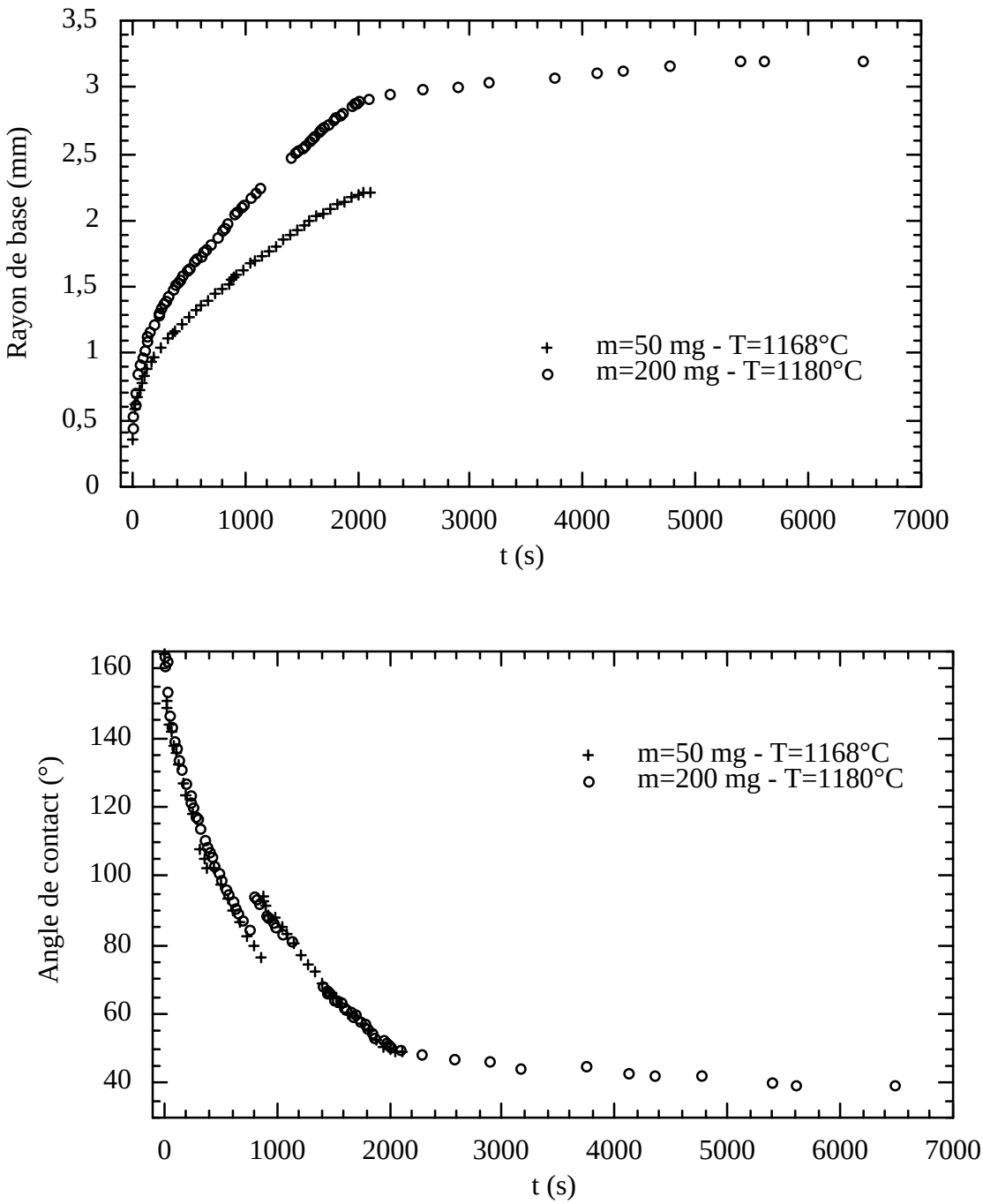


Figure 3.18: cinétique d'évolution du rayon de base et de l'angle de contact en fonction du temps pour un alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux pour deux masses différentes à des températures voisines

Les résultats obtenus seront confrontés par la suite à l'interprétation que nous proposerons de la cinétique d'étalement réactif (cf § III.2.1 du chapitre 2, équation 3.9).

II.7 - Effet d'une perturbation de la configuration du système

L'objectif est ici de se placer dans le cadre d'un système dont la cinétique est bien connue et de modifier brusquement la configuration du système au cours de l'un des régimes. La modification doit être suffisamment importante pour que la goutte se retrouve de façon forcée dans une configuration qui est habituellement celle d'un autre régime. Il est rapidement apparu que si des modifications importantes peuvent être imposées au système au début du régime transitoire, cela est impossible par la suite au cours du régime quasi-linéaire (voir aussi § III.2.1 du chapitre 2). Les perturbations imposées à la goutte sont de deux types: la première consiste en une diminution brutale du rayon de base de la goutte et du volume de liquide, tandis que la seconde est une augmentation soudaine de ce rayon de base.

II.7.1 - Diminution du rayon de base

L'expérience a été réalisée à l'aide de la méthode de la goutte déposée. Le principe est d'extraire une goutte du capillaire, de l'amener au contact du substrat de carbone pendant quelques secondes afin de nous situer au cœur du régime transitoire et de la remonter ensuite vers le haut en remontant le piston à l'intérieur du creuset. Cette action provoque la séparation de la goutte en deux parties dont la plus petite reste sur le substrat de carbone. L'ensemble de l'expérience est présenté sur la figure 3.19.

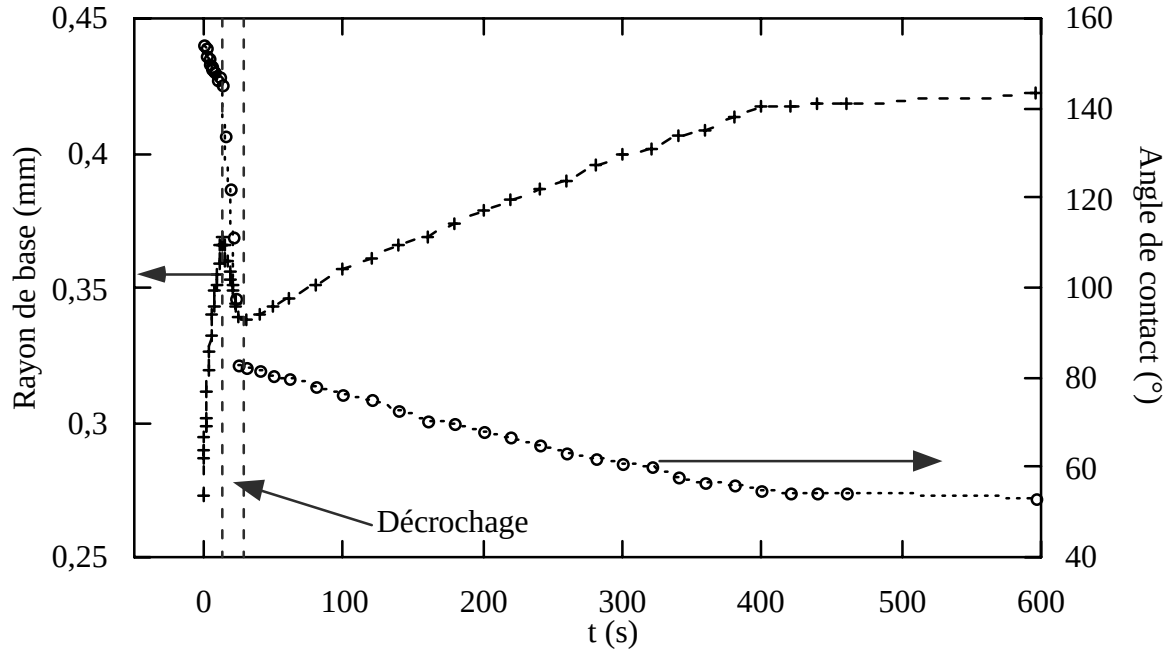


Figure 3.19: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané pour une goutte d'alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux à 1100°C lors d'une expérience accroché/décroché provoquant une diminution du rayon de base de la goutte

Avant le décrochage alors que l'angle de contact décroît de 155° à 140° la cinétique est classique, l'évolution du rayon de base en fonction du temps se fait à vitesse décroissante. Puis la goutte est tirée vers le haut par la remontée du piston, la ligne triple recule alors de 26 μm. Après 8 s de traction, la goutte se sépare en deux parties. La gouttelette restant sur le carbone vitreux est caractérisée par un angle de contact de 80° et par un rayon de base qui est celui de la goutte complète juste avant le décrochage, c'est à dire le rayon avant perturbation diminué des 26 μm du recul. La cinétique d'étalement se poursuit alors par un étalement quasi-linéaire, jusqu'à une rupture de pente observée pour θ=50°, avec une vitesse de 210 $nm.s^{-1}$ très inférieure à celle mesurée avant la perturbation qui est de 3,7 $\mu m.s^{-1}$. Il est intéressant de noter que cette vitesse est proche de celle mesurée pour un angle de 80° au cours d'une cinétique d'étalement classique. Compte tenu de la faible dimension de la gouttelette (diminuant sensiblement la précision des mesures) et de la faible température de travail (diminuant la cinétique d'étalement) nous n'avons pas poursuivi l'expérience jusqu'à l'équilibre de mouillage final situé à θ=40° environ.

L'un des faits marquants de cette expérience est le phénomène de recul de la ligne triple. Non seulement on constate un recul pendant la traction de près de 30 μm, mais on observe également que dans la suite de la cinétique, le passage de la ligne triple sur cette zone ne se distingue pas de façon marquée du reste du substrat. Etant donné que cette zone a déjà été recouverte par le liquide, on pouvait s'attendre à ce qu'elle en garde des traces. Nous avons donc décidé de réaliser la même expérience en figeant le système juste après le décrochage de manière à analyser la zone de recul. La cinétique obtenue est présentée sur la figure 3.20.
La figure permet de constater qu'une fois la goutte solidifiée la zone de recul de 30 μm environ n'a pas été totalement recouverte, puisque une zone de 15 μm en avant de la ligne triple subsiste. Sur cette zone nous avons effectué des analyses MEB et Auger dans sa version microsonde permettant d'analyser des plages de 100 nm sur 100 nm. L'imagerie MEB n'a mis en évidence aucune couche continue et aucun îlot de produit de réaction. Il en va de même de l'analyse à la microsonde Auger qui n'a pas permis de dégager un signal silicium du bruit de fond. En ce qui concerne la technologie de la microsonde Auger il est important de noter qu'elle ne permet pas de situer avec précision le point d'analyse. De plus, étant donné la faible dimension du spot électronique il n'est pas impossible, dans le cas où la zone de recul serait recouverte d'une couche de carbure non continue, que les 3 pointés d'analyse effectués soient tous sur la surface du carbone vierge de carbure. De ces remarques nous concluons que le bord extérieur de la zone de recul, et éventuellement cette zone dans son ensemble, est vierge de tout produit de réaction ou ne contient le produit de réaction qu'à un taux de recouvrement faible.

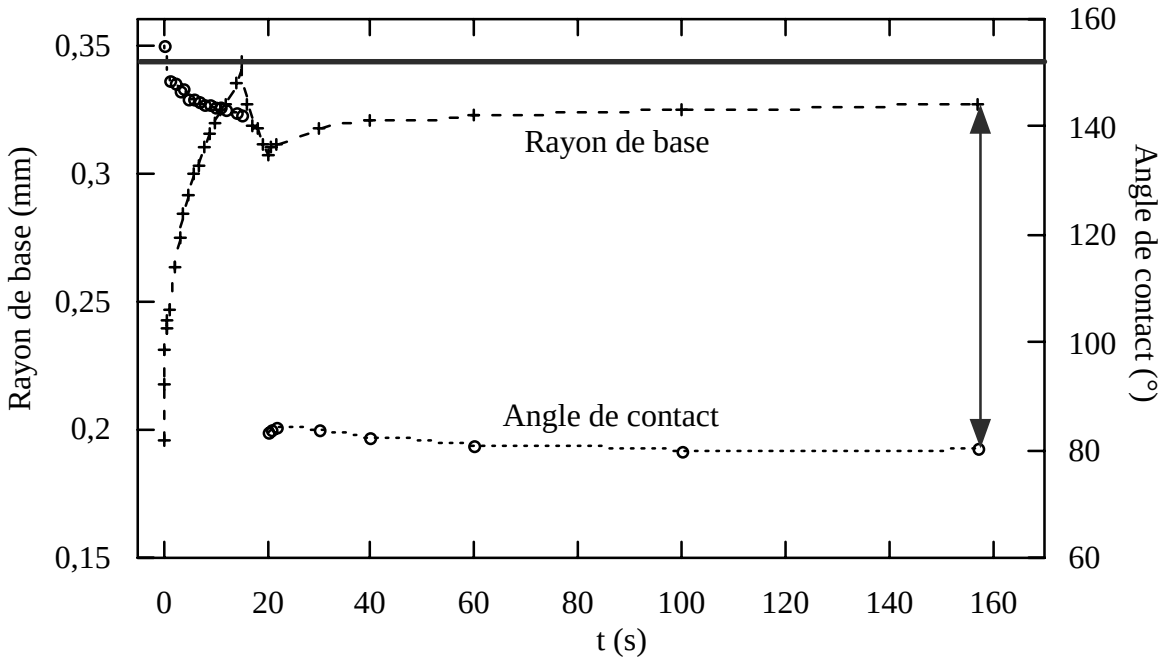


Figure 3.20: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané pour une goutte d'alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux à 1100°C lors d'une expérience accroché/décroché provoquant une diminution du rayon de base de la goutte, trempée juste après le décrochage

En résumé, ces expériences ont permis de provoquer une variation brutale de θ de 140° à 80° avec plusieurs conséquences: (i) la vitesse d'étalement diminue d'un ordre de grandeur, (ii) cette vitesse devient pratiquement constante et proche de celle observée pour une cinétique classique effectuée dans les mêmes conditions dans le domaine d'angle compris entre 80° et 50°, (iii) la diminution de θ est accompagnée d'un vrai recul de la ligne triple sur une distance de 30 μm, (iv) la partie extérieure de la zone de recul contient peu ou pas de produit de réaction. On peut noter que pour les angles inférieurs à 140° il n'est pas possible de provoquer un recul de la ligne triple et une modification de la configuration analogues à ce qui est présenté ici. Tous ces résultats seront utilisés par la suite au cours de la discussion (chapitre 2, § III.2.1).

II.7.2 - Augmentation du rayon de base

La méthode expérimentale utilisée est identique à la précédente. La différence réside dans la méthode utilisée pour provoquer la séparation entre la goutte et l'introducteur capillaire. Dans ce cas, au lieu de remonter le piston à l'intérieur du creuset c'est l'ensemble de la seringue qui est translaté vers le haut. Le liquide qui est ainsi mis sous tension s'allonge jusqu'à ce que la séparation intervienne. Celle-ci se produit généralement au niveau du

capillaire et la masse de liquide mise sous tension vient alors s'écraser sur la surface du substrat ce qui provoque une augmentation soudaine du rayon de base de la goutte. Une expérience type est présentée sur la figure 3.21.

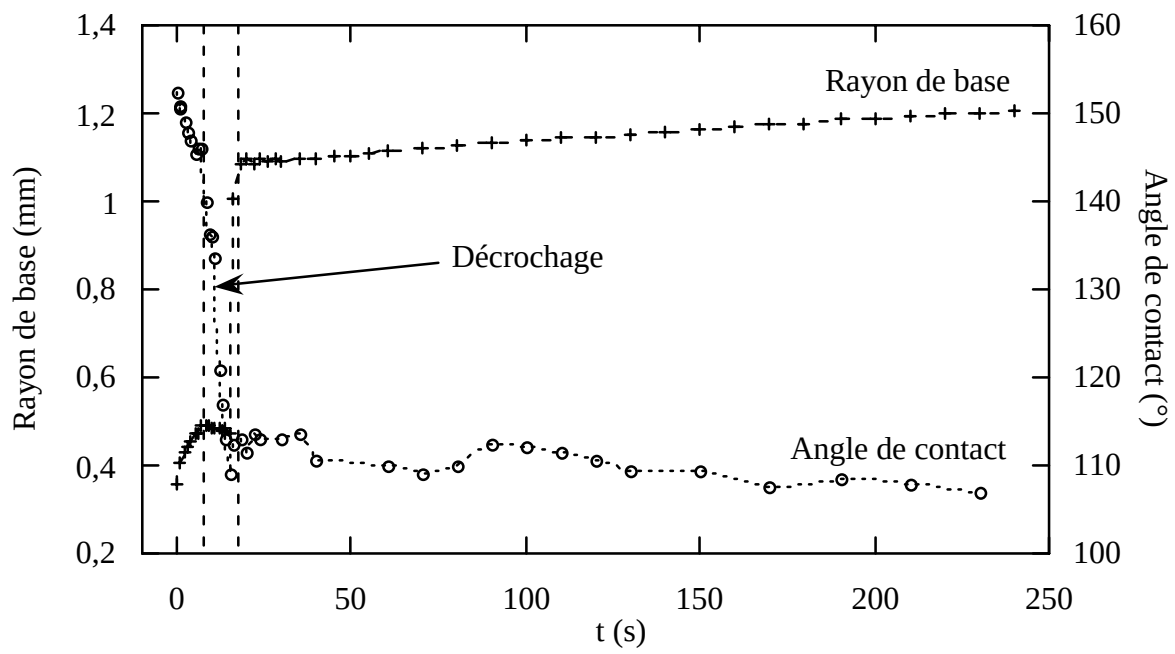


Figure 3.21: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané pour une goutte d'alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux à 1100°C lors d'une expérience accroché/décroché provoquant une augmentation du rayon de base de la goutte

Avant le début des manipulations alors que l'angle de contact décroît de 155° à 145°, la cinétique est classique, l'évolution du rayon de base en fonction du temps se fait à vitesse décroissante. Puis la goutte est tirée vers le haut par la remontée de l'ensemble de l'introducteur, la ligne triple recule de 24 µm. Après 8 s de traction, la goutte se sépare du capillaire et s'écrase sur le substrat (mouillage "forcé"). Elle est alors caractérisée par un angle de contact de 110° et par un rayon de base qui est de 1,1 mm, c'est à dire supérieur d'un facteur 2,3 à celui de la goutte juste avant le décrochage.

La cinétique d'étalement se poursuit alors avec une vitesse d'un ordre de grandeur inférieure à la vitesse observée avant la perturbation.

II.8 - Expérience spécifique sur le produit de réaction

De manière à obtenir une référence mais également pour visualiser l'effet de la réaction chimique interfaciale, les cinétiques d'étalement de l'alliage Cu-40at%Si sur trois substrats différents (carbone vitreux, monocristal de SiC face C et SiC produit de réaction) ont été

étudiées simultanément dans le four métallique horizontal par la méthode de la goutte déposée. Le produit de réaction est le fruit d'une expérience de mouillage antérieure effectuée avec le même alliage à une température identique (figure 3.22). Une fois l'angle d'équilibre atteint et le refroidissement achevé, l'ensemble goutte plus substrat est plongé dans un bain d'eau régale. La goutte est alors entièrement dissoute sans que le carbure de silicium ne soit endommagé du fait de son inertie chimique. Ensuite, après avoir été nettoyé aux ultra-sons dans un bain d'alcool puis d'acétone, le nouveau substrat est séché avec un gaz neutre et finalement introduit dans l'enceinte expérimentale. Enfin, le volume de la goutte est adapté de manière à ce que l'ensemble de la cinétique se déroule sur le carbure de silicium.

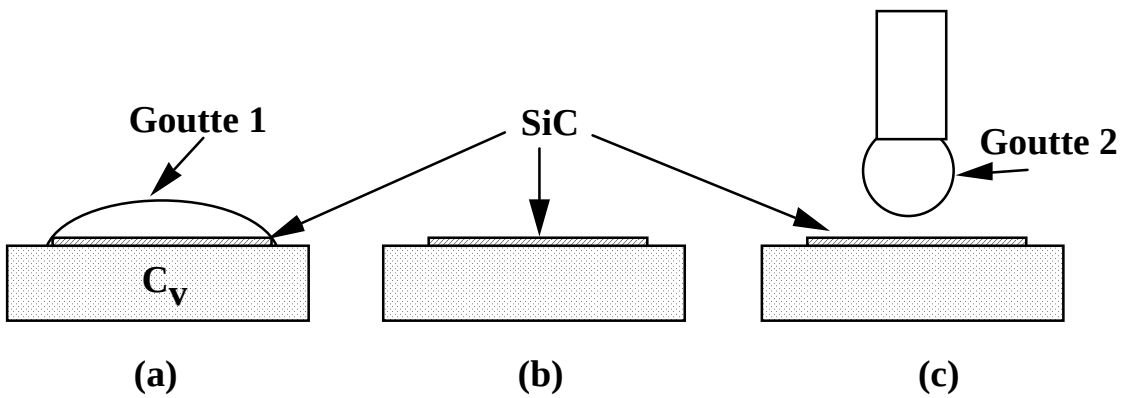


Figure 3.22: expérience sur SiC-produit de réaction (a) élaboration de la couche de SiC, (b) dissolution, (c) expérience sur SiC-produit de réaction

La figure 3.23 présente les trois cinétiques obtenues sur les trois substrats utilisés. On note que si les cinétiques d'étalement sont différentes, en revanche les angles finaux sont proches (autour de 45°). La cinétique d'étalement sur le carbure de silicium produit de réaction est rapide et comparable à la cinétique du même alliage sur le monocristal de SiC (figure 3.23), tandis que la cinétique d'étalement réactif sur le carbone vitreux est 100 fois plus lente que celles obtenues sur les substrats de carbure de silicium.

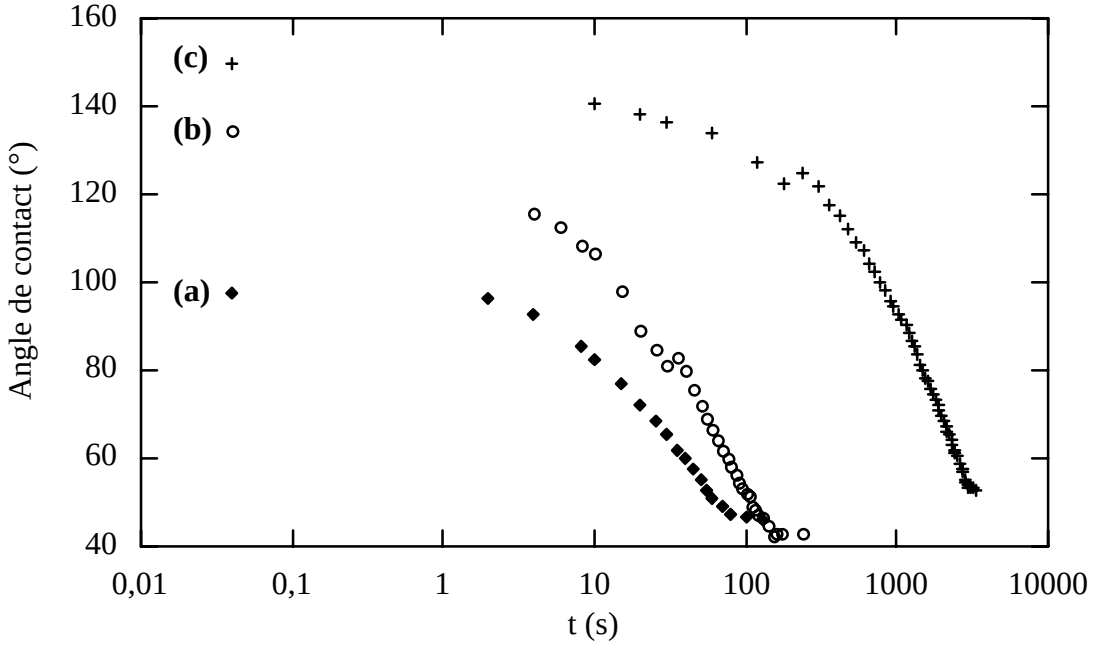


Figure 3.23: cinétiques d'étalement de l'alliage Cu-40at%Si sur a) un monocristal de SiC, b) un SiC produit de réaction, c) le carbone vitreux à 1150°C sous vide (goutte déposée) (La cinétique sur le carbone vitreux a été interrompue avant son terme)

III - Etude des systèmes Cu-B/C et Sn-Ti/C

Ces deux systèmes ont été étudiés dans l'objectif de confronter et éventuellement de généraliser les résultats obtenus avec le soluté réactif silicium à d'autres systèmes pour lesquels la nature du produit de réaction est différente. Les alliages choisis sont: Cu-13at%B et Sn-2at%Ti. Nous avons choisi les solutés bore et titane pour plusieurs raisons: (i) il est possible de les mettre en solution dans des matrices non-réactives simples dans le domaine de température qui nous est accessible, (ii) ils forment des carbures stables, (iii) et ces carbures présentent l'avantage d'être inertes aux acides ce qui est une condition indispensable étant donné la place importante que nous accordons à la microstructure et à son évolution au cours de l'étalement.

III.1 - Le système Cu-13at%B/C_v

Ce système n'a pas fait l'objet d'une étude systématique, l'objectif étant simplement de confronter les résultats à ceux obtenus dans le cas de la formation de carbure de silicium à l'interface. Néanmoins, comme pour tout nouveau système étudié nous avons réalisé une étude thermodynamique qui est présentée dans l'annexe 3. Nous présenterons la cinétique

expérimentale obtenue à 1400°C puis la caractérisation de l'interface liquide/solide que nous avons effectuée.

III.1.1 - La cinétique d'étalement

Les expériences ont été réalisées par la méthode de la goutte transférée. Nous avons noté la présence d'une réactivité sensible entre le liquide et le substrat de saphir (formation de bulles et déplacement de la goutte sur le substrat) mais nous avons tout de même décidé d'employer cette méthode expérimentale car cette réactivité n'a pas conduit à des modifications importantes ni de la mouillabilité du saphir par l'alliage (θ=118°) ni de la composition de l'alliage lui-même. En revanche, du fait du mouvement de la goutte sur le substrat il n'est pas possible de choisir la zone de transfert vers le carbone. Ainsi l'expérience que nous présentons ici s'est déroulée dans un angle du substrat de carbone vitreux ce qui conduit à la formation d'une goutte asymétrique (nous le verrons au moment de la caractérisation de l'interface liquide/solide au § III.1.2).

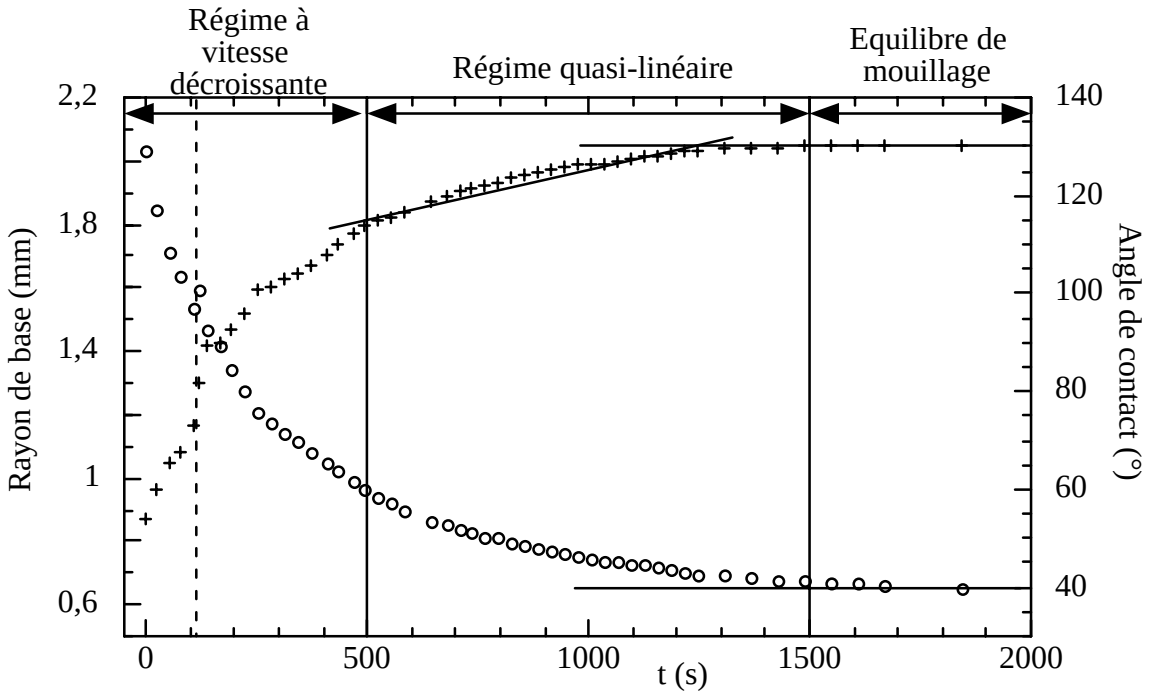


Figure 3.24: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané d'un goutte d'alliage Cu-13at%B sur le carbone vitreux à T=1400°C, méthode de la goutte transférée, atmosphère He purifié

En raison de la forte pression de vapeur saturante du cuivre à la température de travail retenue l'atmosphère de travail choisie est une atmosphère d'hélium purifié. On note que pendant la durée de l'expérience, soit 2000 s, une perte de masse de seulement 2% a été constatée.

La figure 3.24 présente la cinétique d'étalement obtenue pour cet alliage sur le carbone vitreux à 1400°C. On constate tout d'abord que l'angle de contact initial est de 130° tandis que l'angle de contact final est de 38°. Il est difficile d'identifier clairement sur la courbe r(t) les différents régimes d'étalement. Ceci est probablement dû aux perturbations survenues au cours de l'expérience (formation de bulles sur le saphir, disymétrie de la goutte...). Pour ce système l'identification des régimes se fera pour l'essentiel dans le paragraphe suivant à partir de la microstructure du produit de réaction en utilisant comme référence celle obtenue pour le couple Cu-Si/C_v. Néanmoins, on peut sur la figure 3.24 distinguer un régime à vitesse d'étalement décroissante pour les temps inférieurs à 500s, suvi d'un étalement que l'on peut qualifier de quasi-linéaire à la vitesse moyenne de 280 nm.s^{-1}. Comme pour le couple Cu-Si/C_v, la transition entre ces deux régimes est continue. Ce qui distingue le couple Cu-B/C_v du couple Cu-Si/C_v c'est l'absence d'un régime linéaire final.

III.1.2 - Caractérisation de l'interface

La figure 3.25 présente une vue de dessus en microscopie optique en lumière polarisée de l'interface liquide/solide après dissolution de la goutte dans un bain d'acides. On constate la présence d'une couche réactionnelle continue dont la microstructure est fonction du régime cinétique qui lui a donnée naissance.

En raison de la faible masse atomique du bore il est difficile de mesurer avec précision l'épaisseur de la couche réactionnelle en microscopie électronique à balayage. Néanmoins cette épaisseur peut être estimée comme étant au maximum de l'ordre du micron (encart de droite sur la figure 3.25).

On constate sur la figure 3.25 une transition très nette de la microstructure pour un angle proche de 70° que nous avons attribué au changement de régime indiqué sur la figure 3.24. Il est bien évident que du fait de la disymétrie de la goutte la correspondance entre les régimes cinétiques et la microstructure ne peut être aussi précise que dans le cas des alliages Me-Si. Avant cet angle de 70° la couche de carbure de bore formée est très rugueuse, constituée à la fois de zones de croissance équiaxe et de zones de croissance de dendrites de dimension micronique. En revanche la couche formée au cours du régime quasi-linéaire (couche légèrement bleutée sur la figure 3.25) est d'une microstructure beaucoup plus fine puisque aucun grain ni aucune dendrite ne peuvent être distingués. Son épaisseur à proximité de la ligne triple a pu être caractérisée à l'aide du profilomètre optique et est de 40 nm environ (cf encart de gauche sur la figure 3.25).

Contrairement au couple Cu-Si/C_v, on n'observe pas de microstructure équiaxe sur la bordure extérieure de la couche de produit de réaction formée à l'approche de l'équilibre. Cette

microstructure équiaxe était dans le cas du couple Cu-Si/C_v l'une des caractéristiques du régime linéaire final.

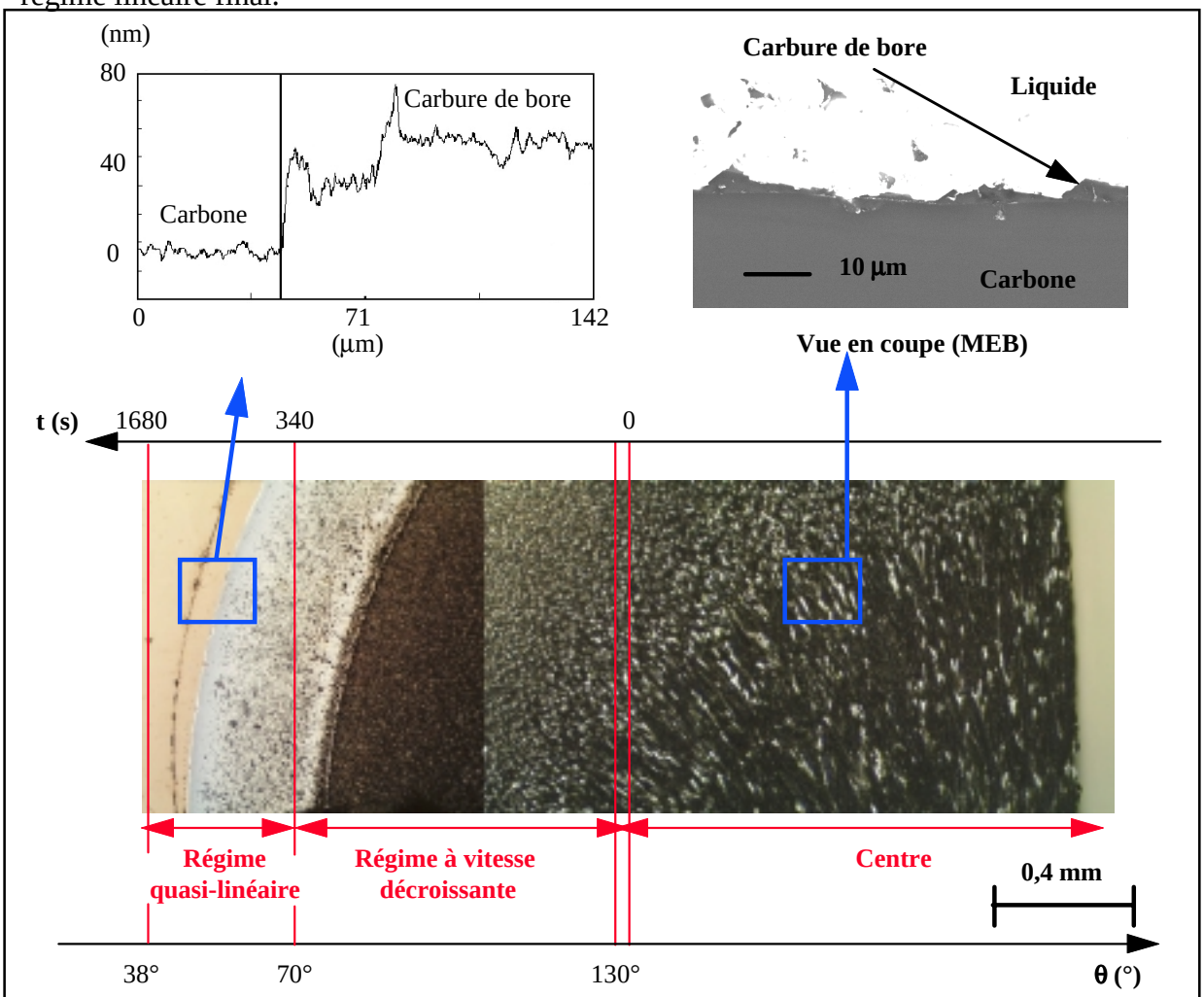


Figure 3.25: vue de dessus en microscopie optique en lumière polarisée de l'interface entre un alliage Cu-13at%B et le carbone vitreux après une expérience à T=1400°C (cf figure 3.24) et dissolution de la goutte dans un bain d'acides. L'encart de gauche présente le profil de la couche à proximité de la ligne triple et l'encart de droite une vue en coupe de l'interface

III.1.3 - Expérience de mouillage sur le produit de réaction

Pour interpréter l'angle final obtenu nous avons réalisé deux expériences sur le produit de réaction. Pour cela nous avons procédé à une expérience de mouillage classique Cu-13at%B/C_v, puis nous avons dissous la goutte dans un bain d'acides afin de révéler le carbure de bore formé au cours de l'étalement (celui-ci étant chimiquement inerte il n'est pas endommagé par cette opération de dissolution). Nous avons alors réalisé deux expériences avec du cuivre pur sur le carbure de bore produit de réaction à 1150°C sous vide. Ces expériences ont conduit à l'obtention d'un angle d'avance et d'un angle de recul tous deux

proches de 155° ± 5°. Cette absence de domaine d'hystérésis d'angle de contact indique fortement que l'interface liquide/B_4C est une interface composite, partiellement solide/liquide et partiellement solide/vapeur/liquide, le liquide ne pouvant pénétrer jusqu'au cœur des "vallées" formées par la rugosité. Ce type de mouillage s'établit pour des angles θ>90° et des paramètres R_a élevés ce qui est le cas ici [Eustathopoulos et al., 1999].

Nous avons ensuite réalisé une expérience de goutte posée classique avec élaboration in-situ de l'alliage Cu-13at%B sur une couche de carbure de bore B_4C produit de réaction (on peut noter que cette couche de carbure a une rugosité importante, non caractérisable au proflomètre optique mais ayant un paramètre R_a proche du micron). L'expérience a été réalisée dans le four métallique horizontal, sous vide secondaire, à la température de 1150°C. La figure 3.26 présente les cinétiques obtenues pour l'évolution de l'angle de contact et du rayon de base de la goutte en fonction du temps.

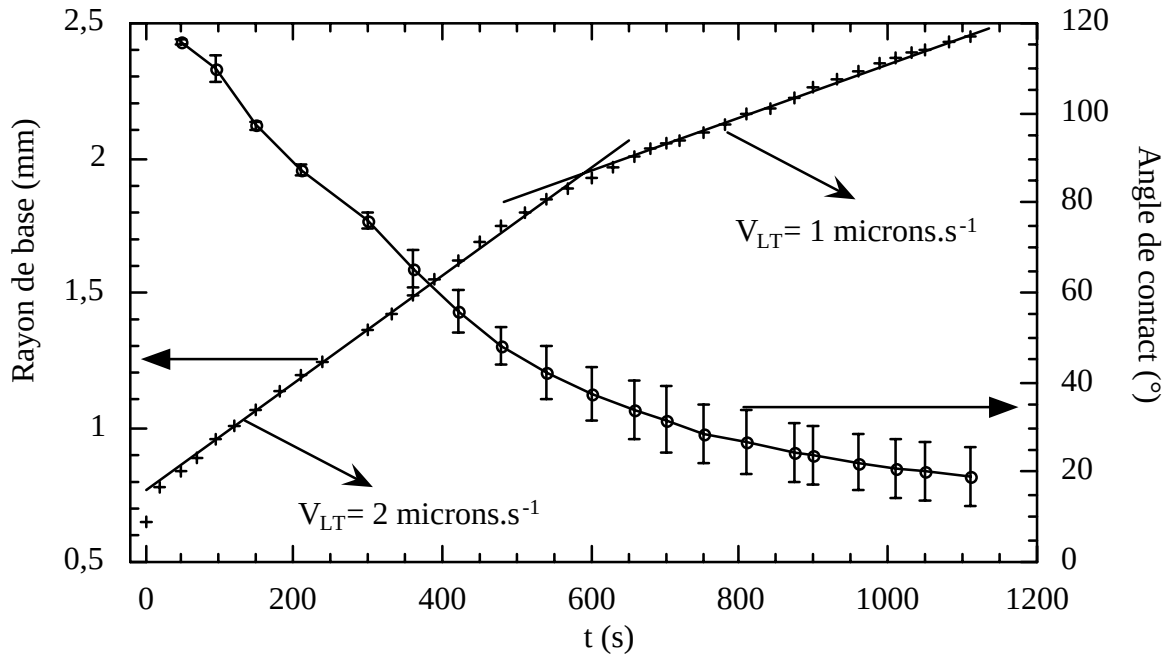


Figure 3.26: cinétique d'évolution de l'angle de contact instantané et du rayon de base d'une goutte d'alliage Cu-13at%B sur B_4C, produit de réaction issu d'une expérience précédente, à 1150°C sous vide

Il faut noter que lors de la fusion, la goutte ne s'est pas formée au centre de la couche de carbure de bore ce qui explique l'augmentation au cours de l'étalement de l'écart entre les angles de contact mesurés à gauche et à droite. En effet la goutte ayant perdue sa symétrie elle n'a pas atteint la bordure du carbure de bore de façon homogène.

La figure 3.26 révèle l'existence d'une cinétique d'étalement sur le carbure de bore qui est rapide, beaucoup plus rapide que sur le carbone puisque la vitesse est ici d'environ 2 μm.s^{-1}

dès 1150°C tandis que sur le carbone c'est à 1400°C qu'elle atteint cette valeur. Cette cinétique conduit la goutte vers un angle d'équilibre que l'on peut évaluer comme étant inférieur ou égal à 20°. En effet, à la fin de l'expérience, la goutte a atteint la bordure de la couche de carbure ce qui a tellement ralenti son étalement que celui-ci paraît stoppé. Il n'a donc pas été possible d'obtenir l'angle de contact à l'équilibre de l'alliage Cu-13at%B sur le carbure de bore B_4C.
On peut s'étonner que pour un système non-réactif tel que le couple Cu-13at%B/B_4C le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de mouillage soit de 10^3 s ce qui est très supérieur au temps de 10^{-2} s attendu pour les systèmes non-réactifs. Le même phénomène a été observé pour le couple non-réactif Cu-40at%Si/SiC et il est fort possible que l'explication apporté dans ce cas ("nettoyage réactif" d'une surface enrichie en carbone par l'évaporation préférentielle du silicium du SiC) soit valable pour le système Cu-B/C. Cette hypothèse est d'autant plus probable que la pression de vapeur saturante du bore à 1150°C n'est pas négligeable (environ 10^{-13} atm selon Chase [Chase, 1985]).
Par la suite, nous retiendrons pour le système réactif Cu-B/C_v que du point de vue de la cinétique d'étalement, de la microstructure de la couche réactionnelle et de la correspondance entre les deux, il est similaire au couple Cu-Si/C_v avec toutefois comme différence l'absence d'un régime linéaire final.

III.2 - Le système Sn-2at%Ti/C_v

Ce système n'a pas fait l'objet d'une étude systématique, l'objectif étant simplement de confronter les résultats à ceux obtenus dans le cas de la formation de carbure de silicium à l'interface. Néanmoins, comme pour tout nouveau système étudié nous avons réalisé une étude thermodynamique qui est présentée dans l'annexe 4. Nous présenterons les cinétiques expérimentales obtenues à 1000°C et 1150°C puis les caractérisations de l'interface liquide/solide que nous avons effectuées.

III.2.1 - Les cinétiques d'étalement

Les expériences ont été réalisées par la méthode de la goutte transférée car en raison de la réactivité du titane vis-à-vis de l'alumine il n'est pas envisageable d'utiliser un ensemble creuset-piston ce qui rend l'emploi de la méthode de la goutte déposée impossible. Cependant, pour le support de pré-élaboration nous avons tout de même utilisé de l'alumine.
Etant donné que le liquide, du fait de la réactivité du titane avec l'alumine, mouille bien l'alumine nous avons préparé des supports spéciaux, inspirés des creusets utilisés pour la mesure de tension superficielle par la méthode de la "large goutte". Ces petits creusets en

alumine, schématisés sur la figure 3.27, possèdent un bord chanfreiné de manière à bloquer le liquide dans le creuset et à obtenir un angle macroscopique favorable au transfert (supérieur à 90°). Dans l'objectif de limiter la réactivité et la consommation du titane, un même creuset a été utilisé pour l'ensemble des expériences.
En raison de la forte pression de vapeur saturante de l'étain aux températures de travail les expériences ont été réalisées sous une atmosphère d'helium purifié.

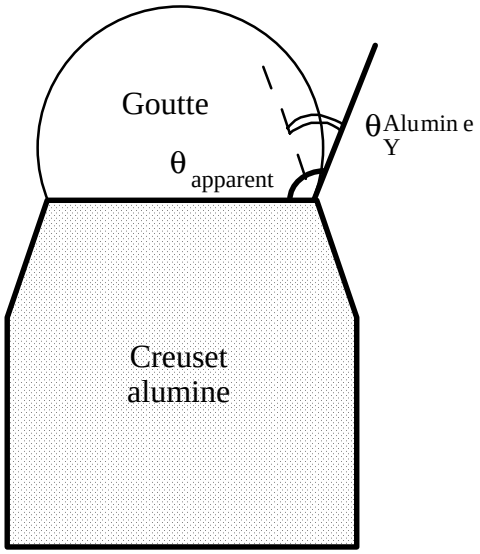
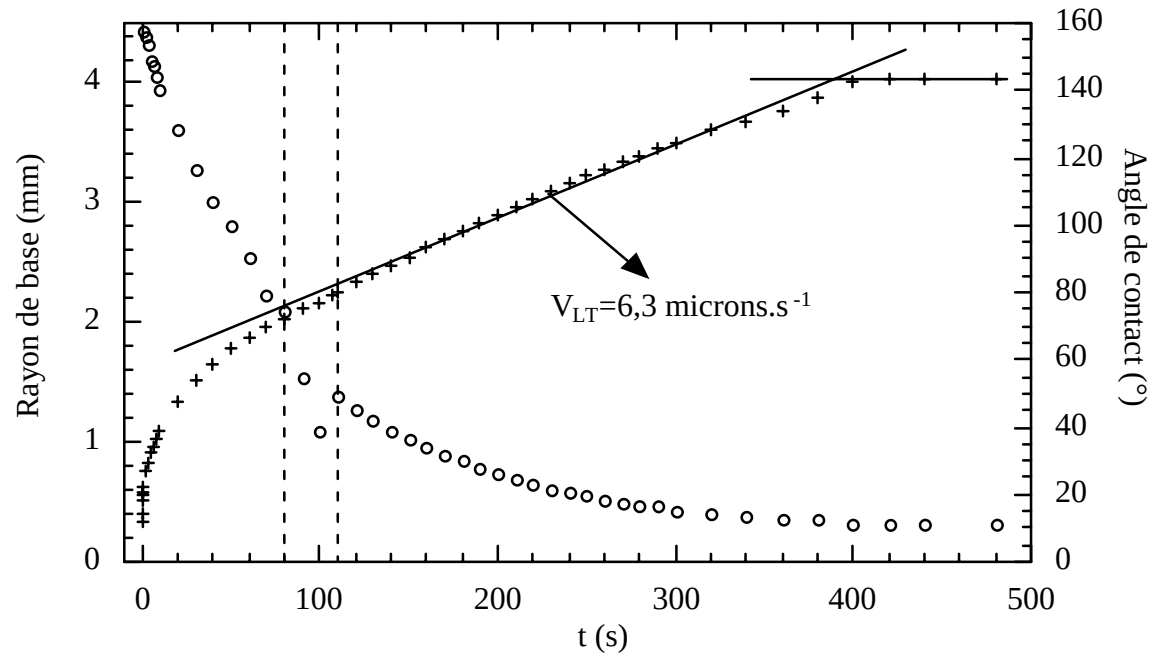
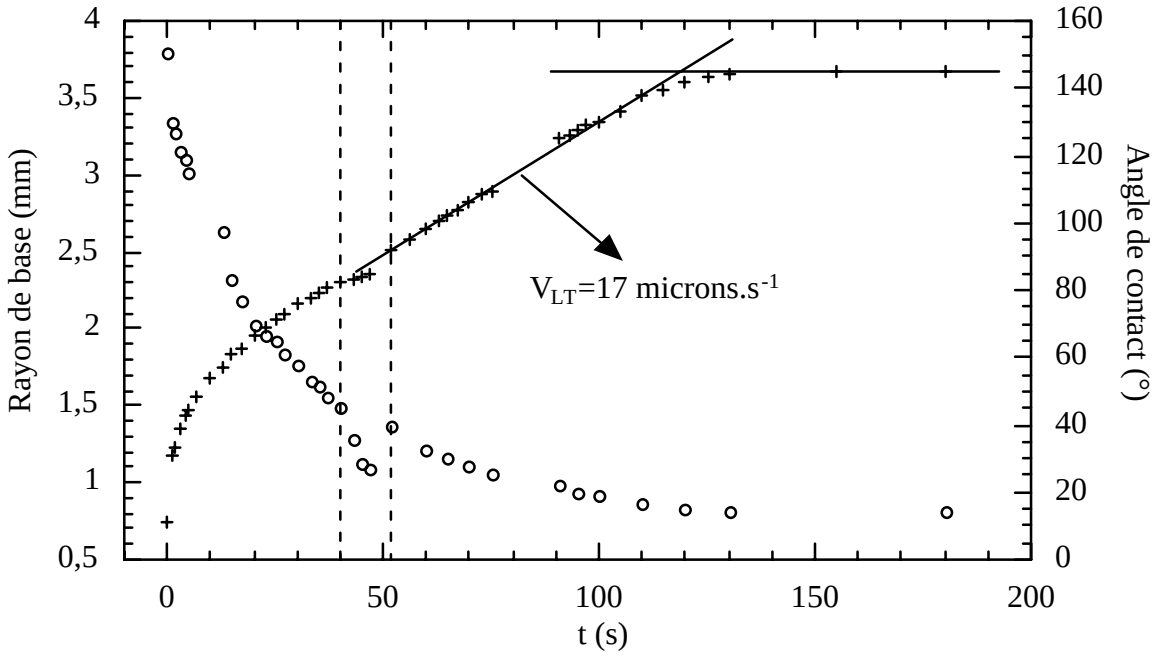


Figure 3.27: schéma de principe de l'utilisation de creusets à rebord chanfreiné pour les expériences de goutte transférée

La figure 3.28 présente les cinétiques d'étalement obtenues pour l'alliage Sn-2at%Ti sur le carbone vitreux à 1000°C (figure 3.28a) et 1150°C (figure 3.28b).
La cinétique d'étalement à 1000°C se décompose en deux régimes: un régime à vitesse d'étalement décroissante de θ=160° à θ=60° environ puis un régime à vitesse constante (V_{LT}=6,3 μm.s-1) qui mène la goutte vers l'équilibre de mouillage caractérisé par un angle θ=11°.
En ce qui concerne la cinétique à T=1150°C, elle se décompose également en deux régimes: un régime d'étalement à vitesse décroissante entre l'angle initial de 150° et l'angle pour lequel toute la goutte est transférée sur le carbone qui est de 40°. On peut noter ici que la traction exercée sur la goutte au moment du décrochage fait diminuer l'angle de contact, mais sans recul de la ligne triple, et provoque simplement un léger ralentissement de la cinétique d'étalement pendant la phase de décrochage. Après le décrochage l'étalement se poursuit de façon linéaire avec une vitesse de la ligne triple de 17 $\mu m.s^{-1}$ jusqu'à l'établissement de l'angle d'équilibre de 15° environ.



(a)



(b)

Figure 3.28: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané pour un alliage Sn-2at%Ti sur le carbone vitreux à, (a) 1000°C, (b) 1150°C, atmosphère He purifié, goutte transférée

III.2.2 - Caractérisation de l'interface liquide/solide

A l'issue des expériences de mouillage, l'échantillon est découpé afin qu'une moitié soit utilisée pour une analyse en coupe au microscope électronique et que l'autre moitié soit dissoute dans un bain d'acides afin de permettre une caractérisation en vue de dessus de l'interface liquide/solide.

Les analyses en microscopie électronique n'ont pas permis de révéler la présence d'une couche réactionelle à l'interface liquide/solide ce qui ne signifie pas son absence mais indique plutôt le fait que si une couche est présente son épaisseur n'excède pas quelques centaines de nanomètres.

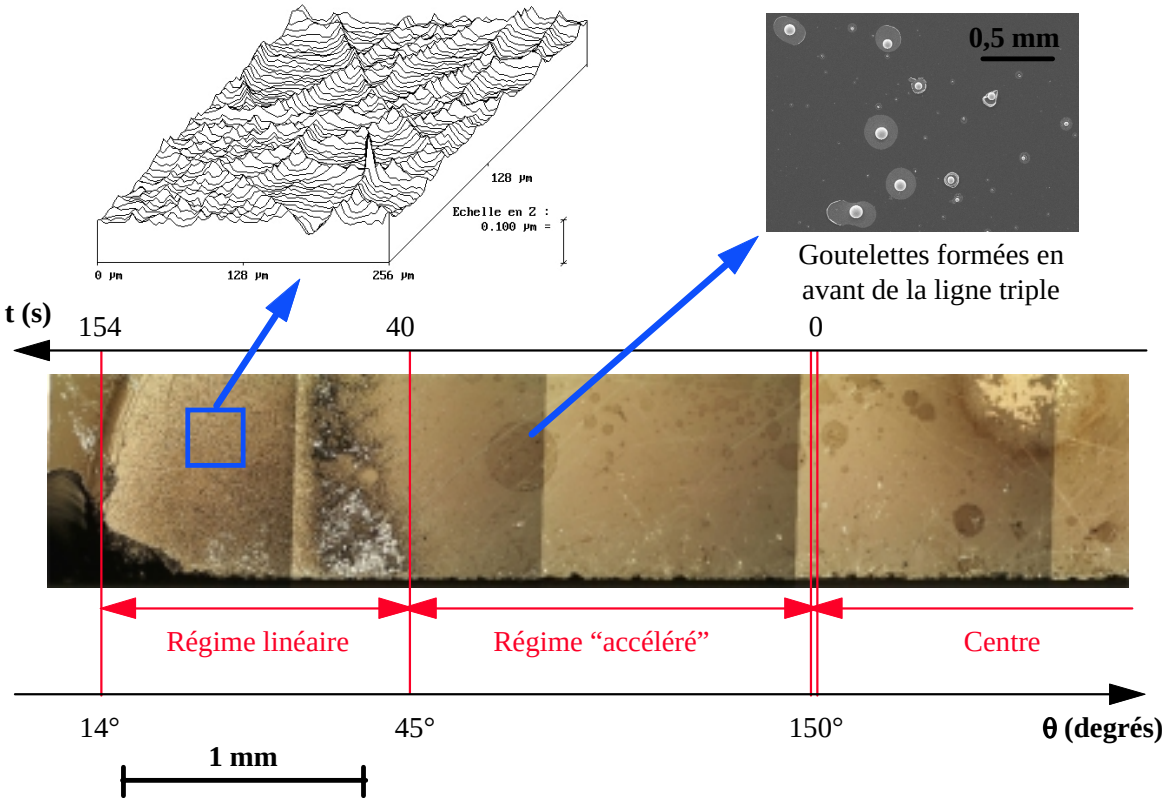


Figure 3.29: vue de dessus en microscopie optique en lumière polarisée de l'interface liquide/solide à l'issue d'une expérience de mouillage Sn-2at%Ti sur le carbone vitreux à 1150°C sous atmosphère He purifié après dissolution de la goutte. L'encart de gauche montre la rugosité du produit de réaction à proximité de la ligne triple tandis que l'encart de droite montre la formation de TiC et de goutellettes d'alliage Sn-Ti sur un substrat de C_v en vis à vis d'une goutte Sn-2at%Ti dans les mêmes conditions expérimentales sans qu'il y ait eu contact entre le liquide et le solide

Sur la figure 3.29 on présente la vue de dessus en microscopie optique de l'interface liquide/solide de l'expérience réalisée à 1150°C. On constate la présence d'une couche continue de produit de réaction que nous considérerons comme étant du carbure de titane (aucune analyse n'a été effectuée mais ce composé est le seul qui soit thermodynamiquement en mesure de se former à l'interface liquide/solide). Son épaisseur à la ligne triple a pu être estimée à l'aide du profilomètre optique ainsi que par AFM à 60 nm environ.
On constate dans la couche formée avant le décrochage la présence de zone circulaires qui apparaissent d'une couleur différente (plus sombre) en lumière polarisée. Lors de la réalisation d'une expérience en tout point similaire à celle qui est présentée sur la figure 3.29 nous avons coupé le chauffage et refroidi l'ensemble goutte+substrat **avant** d'avoir établi un contact entre les deux, on a alors observé sur le substrat de carbone la formation de TiC et de gouttelettes d'alliages Sn-Ti (cf encart de droite sur la figure 3.29). Le temps caractéristique de la formation de ces îlots de carbure et des gouttelettes d'alliage est très court puisque le temps passé au dessus de 1000°C se décompose comme suit: 20 minutes de chauffage vers 1150°C puis 3 minutes de maintien en température, les gouttelettes étant apparue pendant les 3 minutes de palier à 1150°C. Etant donné que les conditions expérimentales des deux expériences sont strictement les mêmes, on effectue une analogie et on attribue l'origine des taches sombres qui apparaissent sur la vue de dessus en lumière polarisée de la figure 3.29 à une réactivité en avant de la ligne triple par la diffusion en phase gazeuse.
La microstructure de la couche de carbure est très fine et aucun grain ni aucune dendrite n'a pu être mis en évidence dans la zone centrale. En revanche, après le décrochage, la couche formée est parcourue par un réseau de fissures. Ce réseau est constitué de très fines fissures distantes de quelques microns et de fissures plus importantes distance parfois de plusieurs centaines de microns (ce réseau de fissures apparaît sur l'encart de gauche sur la figure 3.29). Ces fissures conduisent parfois à des décollements en plaque du carbure de titane.

Les résultats de la caractérisation de l'interface liquide/solide après l'expérience réalisée à 1000°C sont proches de ceux présentés sur la figure 3.29. Cependant, l'analyse au profilomètre optique a montré que la couche de carbure est d'épaisseur très fine (40 nm environ) et constante sur l'ensemble de la cinétique d'étalement mis à part au centre où son épaisseur atteint 70 à 80 nm. Aucune trace de carbure formé en avant de la ligne triple sous forme d'îlots n'est observable (en lumière polarisée la teinte de la couche est constante mis à part au centre, là où l'épaisseur est supérieure). En ce qui concerne la microstructure elle est apparue trop fine pour être caractérisée et contrairement à l'expérience réalisée à 1150°C aucune fissure n'a pu être observée dans la couche réactionnelle.

III.3 - Résumé

En résumé, comme pour les alliages Me-Si/C le mouillage des alliages Cu-B et Sn-Ti est caractérisé par un angle initial non mouillant élevé et un angle final mouillant très inférieur à 90°, le passage de l'un à l'autre étant de toute évidence associé à la formation à l'interface liquide/carbone d'une couche continue de B_4C et TiC respectivement.
L'étalement s'effectue en deux étapes, une initiale rapide suivie d'une étape d'étalement quasi-linéaire. A ces deux étapes correspondent des microstructures du produit de réaction différentes. En revanche, pour ces systèmes nous n'avons pas remarqué l'existence d'un troisième régime, linéaire, avant l'établissement de l'équilibre de mouillage.

Chapitre 2: Interprétation

Dans ce chapitre nous nous attacherons à mieux comprendre les différentes étapes d'une cinétique réactive du type de celle observée pour les alliages Me-Si sur carbone. Tout comme pour la présentation des résultats, les deux angles caractéristiques (initial et final) seront discutés les premiers. Ensuite nous verrons quels sont les mécanismes qui peuvent être à l'origine des différents régimes cinétiques observés sur les courbes r(t). Néanmoins, avant de discuter les cinétiques d'étalement, nous présenterons une étude thermodynamique du système Me-Si/C qui est au centre de ce travail: le système Cu-Si/C. En effet, nous verrons par la suite qu'une bonne connaissance du diagramme de phase et des interactions thermodynamiques est indispensable pour interpréter les résultats de l'étude cinétique.

I - Etude thermodynamique du système Cu-Si/C

I.1 Coupe isotherme schématique du diagramme Cu-Si-C

Dans l'objectif de faciliter la discussion nous utiliserons une section isotherme du diagramme de phase ternaire Cu-Si-C à une température d'environ 1200°C présentée schématiquement sur la figure 3.30.

Sur ce diagramme le point I représente la composition du liquide à l'équilibre thermodynamique triphasé, c'est à dire la composition du liquide en équilibre à la fois avec le carbone et le carbure de silicium. La composition en silicium au point I a été déterminée de façon expérimentale par Rado [Rado, 1997]. Elle est proche de 15 at% et une variation de température de 100°C ne semble avoir qu'un faible effet (de l'ordre de 1% ou moins) sur cette valeur. Les liquides dont la teneur en silicium est inférieure à x_I sont considérés comme étant non-réactifs vis-à-vis du carbone tandis que ceux dont la teneur est supérieure sont réactifs avec le carbone. La ligne (AI) représente l'équilibre de dissolution du carbone dans le liquide (équation 3.1).

$$\langle C \rangle \leftrightarrow ((C)) \tag{3.1}$$

Sur le diagramme nous avons prolongé cette ligne afin de représenter l'équilibre métastable entre un liquide réactif et le carbone, c'est la ligne (ID) qui représente cet équilibre. La ligne (IB) quant à elle représente l'équilibre de dissolution du SiC dans le liquide.

$$((C)) + ((Si)) \leftrightarrow \langle SiC \rangle \tag{3.2}$$

Si l'on s'intéresse à un alliage Cu-Si réactif avec le carbone de composition initiale R, alors la teneur du liquide en carbone au-delà de laquelle il y a formation du carbure, qui est également la limite de dissolution du SiC dans le liquide, est représentée par le point E. Le point D représente l'équilibre métastable de dissolution du carbone dans l'alliage R.

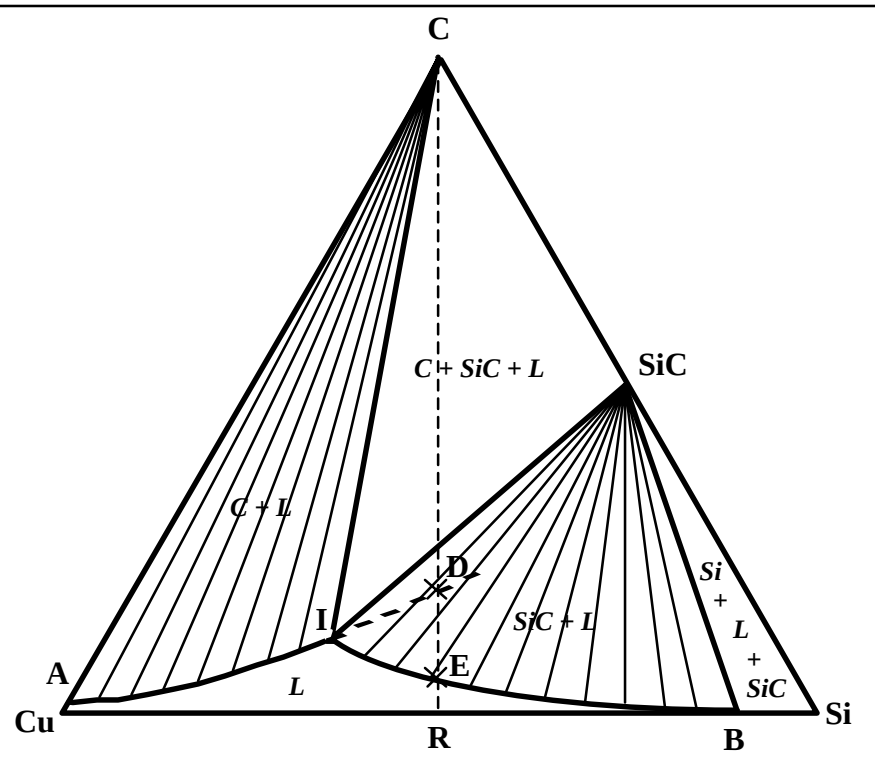


Figure 3.30: coupe isotherme schématique du ternaire Cu-Si-C à 1200°C

Les trois points I, D et E seront utilisés par la suite dans la discussion de la cinétique d'étalement réactif. Néanmoins on peut d'ores et déjà les définir par les expressions de la fraction molaire de carbone:

$$x_C^D = \exp\left(\frac{-\Delta_m G_C^0 - \overline{\Delta G_C^{xs}}}{RT}\right) \tag{3.3}$$

$$x_C^E = \frac{1}{a_{((Si))}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_f G_{SiC}^0 - \Delta_m G_C^0 - \overline{\Delta G_C^{xs}}}{RT}\right) \tag{3.4}$$

où $\Delta_m G_C^0$ est l'enthalpie libre de fusion du carbone, $\Delta_f G_{SiC}^0$ est l'enthalpie libre standard de formation du SiC à partir du silicium liquide et du carbone solide et $\overline{\Delta G_C^{xs}}$ est l'enthalpie libre partielle d'excès du carbone dans le liquide. Cette dernière grandeur peut être estimée dans le modèle simple des solutions "pseudo-régulières" appliqué aux alliages ternaires à partir des

énergies d'interchange λ des différents binaires considérés eux aussi comme des solutions "pseudo-régulières" (contrairement à une solution régulière binaire pour laquelle le paramètre λ est indépendant de la température, une solution pseudo-régulière est décrite à l'aide d'un paramètre $\lambda(T)$).

I.2 - Choix des données thermodynamiques

Une sélection des données thermodynamiques a été effectuée par Rado, nous nous contenterons ici d'utiliser cette sélection [Rado, 1997]. Le tableau 3.3 rappelle les principales grandeurs utilisées, ainsi que les références dont elles sont issues.

	Valeur ($J.mol^{-1}$)	Référence
$\Delta_m G_C^0$	117369-24,63 T	Dinsdale [Dinsdale, 1991]
$\Delta_f G_{SiC}^0$	-113482+37,4872 T	JANAF "corrigée" [Chase, 1985]
λ_{C-Si}	80688-24,140 T	Scace [Scace etSlack, 1959]
λ_{C-Cu}	117659,9-23,0346 T	Oden et Gokcen [Oden etGokcen, 1992]
λ_{Cu-Si}	-20000 (à T=1200°C)	Sommer [Sommer et al., 1989]

Tableau 3.3: valeurs et références des grandeurs thermodynamiques retenues pour l'étude du système Cu-Si-C

I.3 – Résultats

A partir des valeurs du tableau 3.3, il est possible de calculer la composition en carbone des points D et E ainsi que l'activité du silicium dans le liquide pour les différents alliages étudiés.

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 3.4 pour trois compositions distinctes: (i) tout d'abord pour l'alliage non-réactif Cu-10at%Si à 1100°C pour lequel seul le point D existe, (ii) ensuite nous avons choisi de présenter le cas des alliages Cu-40at%Si et Cu-50at%Si à 1100°C qui sont au centre de l'ensemble de notre étude,(iii) enfin nous présentons également les compositions obtenues pour le silicium pur à 1420°C. Dans ces calculs le paramètre λ_{Cu-Si} est supposé indépendant de la température.

	$a_{((Si))}$	$x^D_{((C))}$	$x^E_{((C))}$	$x^I_{((Si))}$	$a^I_{((Si))}$	$x^I_{((C))}$

Cu-10at%Si - 1100°C	< 0,05	$4,3.10^{-7}$		0,15	0,05	$4,7.10^{-7}$
Cu-40at%Si - 1100°C	0,32	9.10^{-7}	$1,4.10^{-7}$			
Cu-50at%Si - 1100°C	0,45	$1,25.10^{-6}$	$1,22.10^{-8}$			
Si - 1420°C	1	3.10^{-4}	$7,9.10^{-6}$			

Tableau 3.4: valeurs calculées des teneurs en carbone aux points D (équilibre métastable Liquide/Carbone) et E (équilibre Liquide/SiC), et activité du silicium référée à l'état liquide pour les alliages étudiés

II – Les angles caractéristiques

Nous commencerons par discuter la signification de l'angle de contact final obtenu pour les alliages Me-Si/C avant de nous intéresser à l'angle initial. En effet, nous verrons que si l'origine de l'angle final a déjà fait l'objet d'études, ce n'est pas le cas pour l'angle initial qui est plus difficilement interprétable. De plus, la compréhension de l'angle final nous amènera à discuter de la force motrice du mouillage qui est à l'origine de la cinétique d'étalement.

II.1 – L'angle de contact final

Toutes les cinétiques d'étalement d'alliages Cu-Si sur carbone, que ce soit sur le carbone vitreux ou le monocristal de graphite, s'achèvent pour un angle de contact à l'équilibre proche de 40°. Cet angle est à rapprocher des valeurs trouvées par Rado dans son étude des alliages Cu-Si sur le carbure de silicium [Rado, 1997]. Pour un alliage Cu-40at%Si à 1150°C, les angles d'équilibre trouvés par Rado sont compris entre 40° et 50° selon la polarité de la face du carbure. Il semblerait donc que l'angle final des alliages Cu-Si sur le carbone soit l'angle d'équilibre de ces mêmes alliages sur le carbure de silicium. Il en serait de même pour l'alliage Ni-63at%Si dont la valeur de l'angle d'équilibre sur le carbone vitreux de 33° à 1260°C est pratiquement la même que celle obtenue par Rado sur le carbure de silicium monocristallin (32° sur la face silicium et 40° sur la face carbone).
La configuration finale observée au cours des expériences Me-Si/C vient conforter cette idée. En effet, rappelons qu'à la fin d'une expérience de mouillage, l'interface liquide/solide est constituée d'une couche continue de carbure de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, cette couche s'étendant même au-delà de la ligne triple finale. La goutte n'interagit donc plus avec le substrat initial de carbone, celui-ci ayant été remplacé par le produit de la réaction mouillable par l'alliage liquide.

L'alliage Cu-40at%Si étant non-réactif vis-à-vis du carbure de silicium, on peut s'étonner de constater sur la figure 3.23 l'existence d'une cinétique d'étalement dont la durée caractéristique est celle d'un étalement réactif. Une telle différence entre le comportement attendu et le comportement effectivement observé peut s'expliquer à l'aide des travaux de Rado [Rado, 1997]. Cet auteur a montré que l'extrême surface du carbure de silicium, sous vide et à haute température, est soit oxydée soit graphitisée par perte d'atomes de silicium. Ces deux situations représentent des cas limites qui sont fonctions de la température et de la pression partielle d'oxygène. Dans ces conditions, la cinétique d'étalement des alliages Cu-Si (ou plus généralement Me-Si) sur le carbure de silicium est due à l'élimination de ces couches oxydées ou graphitisées par interaction avec le silicium contenu dans l'alliage. On parle pour ce type de cinétique d'un "nettoyage réactif" de la surface.

Pour la suite de ce travail il est important de retenir deux points: (i) la cinétique d'étalement des alliages sur le carbone vitreux est 100 fois plus lente que sur le carbure de silicium monocristallin, (ii) l'angle d'équilibre obtenu pour les systèmes Me-Si/C est l'angle d'équilibre de l'alliage sur le produit de la réaction avec le carbone, c'est à dire le carbure de silicium. La force motrice du mouillage réactif entraîne donc la goutte vers son angle d'équilibre sur le produit de la réaction. Nous confirmons sur ce point les résultats obtenus par d'autres auteurs pour des systèmes présentant des caractéristiques cinétiques différentes [Voitovich et al., 1999], mais également dans des cas où le produit de la réaction est moins bien mouillé que le substrat initial [Kalogeropoulou et al., 1999].

II.2 – L'angle de contact initial

Nous procéderons ici comme dans la présentation des résultats. Nous commencerons par l'analyse des résultats obtenus avec les métaux purs (Cu et Au) sur le carbone, qui serviront de référence pour les alliages. Ensuite nous interpréterons les expériences réalisées avec le cuivre faiblement allié en silicium ne conduisant pas à la formation de carbure de silicium à l'interface liquide/solide (Cu-10at%Si). Enfin, à l'aide des résultats précédents, nous serons en mesure de proposer une interprétation des angles de contact initiaux observés pour les alliages réactifs Me-Si.

II.2.1 – Les métaux purs

Les angles de contact obtenus pour le cuivre et l'or, sur le carbone vitreux sont en bon accord avec les résultats de Chizhik et al. [Chizhik et al., 1985], en revanche notre valeur de 120° pour le cuivre pur sur le graphite monocristallin est inférieure de 20° à la valeur mesurée par Naidich et al. [Naidich etKolesnichenko, 1965]. Cet écart peut être expliqué par la

rugosité des substrats de graphite polycristallins utilisés par Naidich. En effet, nous avons vu dans la partie I, chapitre 3, § II.1.1 qu'il est impossible d'obtenir des substrats de faible rugosité avec le graphite polycristallin.

Les angles de contact non-mouillants obtenus conduisent à des valeurs du travail d'adhésion ne représentant qu'une dizaine de pourcent du travail de cohésion du métal liquide. Dans ce cas, on s'accorde à dire que ce sont des interactions de type van der Waals qui prédominent à l'interface liquide/solide. Contrairement à Naidich et Kolesnichenko [Naidich et Kolesnichenko, 1965], nous ne montrerons pas la prépondérance des interactions van der Waals en les calculant puisque les calculs ne peuvent conduire actuellement qu'à des ordres de grandeurs (cf partie I, chapitre 3, § II.1.2). La méthode que nous avons utilisée est basée sur la détermination de W_a pour un même métal sur deux substrats de carbone ayant des densités et des énergies de surface différentes: le carbone vitreux et le carbone graphite. Etant donné que la théorie des interactions van der Waals conduit à une relation simple entre W_a et la densité ou l'énergie de surface du substrat (équations 3.5 et 3.6), une comparaison directe entre l'expérience et les prédictions de la théorie est possible [Dezellus et Eustathopoulos, 1999].

$$\frac{W_a(C_v)}{W_a(C_g)} \approx \frac{\rho(C_v)}{\rho(C_g)} \tag{3.5}$$

$$\frac{W_a(C_v)}{W_a(C_g)} \approx \sqrt{\frac{\sigma_{sv}^{d}(C_v)}{\sigma_{sv}^{d}(C_g)}} \tag{3.6}$$

Les densités de C_v et C_g sont connues (cf Partie II, tableau 2.1) et la contribution des forces dispersives à l'énergie superficielle solide/vapeur du carbone a été mesurée par Donnet et al. par la mouillabilité à deux liquides en utilisant différents couples eau/alcane [Donnet et Schultz, 1982].

Ainsi, si les équations 3.5 et 3.6 expriment la même réalité, elles permettent de vérifier la prédominance des interactions van der Waals dans les systèmes non-réactifs métal/carbone à l'aide de données différentes et indépendantes: les densités atomiques et les énergies superficielles.

Les résultats expérimentaux du tableau 3.5 montrent que pour le cuivre et l'or le travail d'adhésion sur le carbone vitreux est inférieur d'un facteur 2 à celui sur le graphite. Ce comportement est correctement prévu par les équations 3.5 et 3.6 étant donné que le rapport des valeurs expérimentales du travail d'adhésion sur les deux substrats est bien compris entre les valeurs calculées à partir de ces deux équations. Par conséquent, on peut conclure que, pour ces métaux, le mouillage et l'adhésion sur les substrats de carbone sont principalement

dus aux interactions van der Waals. En principe, cette conclusion est valable pour l'ensemble des couples non-réactifs métal/carbone.

	$\frac{W_a(C_v)}{W_a(C_g)}$ (expérimental)	$\frac{\rho(C_v)}{\rho(C_g)}$	$\sqrt{\frac{\sigma^d_{sv}(C_v)}{\sigma^d_{sv}(C_g)}}$
Au	0,57 ± 0.1	0,66 - 0,69	0,4 - 0,55
Cu	0,52 ± 0.06		

Tableau 3.5: comparaison du rapport entre les travaux d'adhésion expérimentaux et les prédictions d'un modèle basé sur des interactions de type van der Waals à l'interface liquide/carbone

II.2.2 - Le cuivre faiblement allié: Cu-10at%Si

Nous rappelons que les résultats de la caractérisation de l'interface liquide/solide n'ont pas révélé la formation de carbure de silicium mais une faible dissolution du carbone sur une épaisseur de quelques nanomètres (cf figure 3.4). Le comportement constaté au cours des expériences de mouillage pour cet alliage est intéressant mais complexe. En effet, l'alliage ne se comporte ni comme un liquide réactif au sens de la formation d'une couche de réaction ni comme un liquide non-réactif comme le cuivre pur par exemple. Ainsi, si l'interface entre l'alliage et le solide est plus forte que pour un système non-réactif classique étant donné la difficulté à séparer la goutte du capillaire, il est en revanche possible de réaliser une séparation totale de la goutte et du substrat (cf figure 3.3) ce qui est impossible une fois que l'interface commence à être en partie couverte de SiC.
La discussion des résultats se fera sur deux points: la valeur de l'angle de contact **spontané** (cf partie I, chapitre 2, § I.1 pour la définition), qui diminue lorsque la surface de carbone a déjà vu le liquide, et l'importance des phénomènes d'hystérésis puisqu'il est possible pour ce système d'atteindre des angles de recul de 105° au cours de la traction préalable au décrochage.

II.2.2.a - L'angle de contact spontané

Le premier angle de contact θ_a^0 qui correspond à l'angle stationnaire que prend une goutte de Cu-10at%Si sur une surface de carbone vitreux n'ayant jamais vu le liquide auparavant est reproductible et proche de 147°. Du fait que cet angle est un angle "spontané" (cf partie I, chapitre 2, § I.1), et que la rugosité du carbone vitreux est seulement de quelques nanomètres, cet angle est très proche de la valeur de l'angle de Young de l'alliage sur le

carbone vitreux. Sur la figure 3.3 nous avons présenté les résultats d'une expérience où nous avons mis le liquide en contact avec la surface de carbone pendant 1 minute, avant de le retirer complètement et de venir poser une nouvelle goutte sur la zone ayant vu le liquide. On obtient ainsi un deuxième angle **spontané** $\theta_a^{'}$ de 127°, soit 20° au dessous de θ_a^0. Cette diminution est associée à une augmentation du travail d'adhésion de 300 $mJ.m^{-2}$ et une diminution du travail d'immersion W_i de 300 $mJ.m^{-2}$. Cet angle de 127° peut être considéré comme l'angle de Young de l'alliage Cu-10at%Si sur une surface de carbone modifiée par le contact avec le liquide.

Nous avons donc établit l'existence de deux angles de Young pour le système Cu-10at%Si/C_v, l'un de 147° sur la surface d'origine du carbone vitreux et l'autre de 127° sur la surface modifiée par la présence préalable du liquide. La caractérisation a montré que cette modification s'accompagne d'une dissolution du carbone sur une épaisseur de quelques nanomètres. Nous envisageons deux origines possibles à cette modification: un effet d'adsorption dû au carbone dissous et une graphitisation en surface du carbone vitreux.

	σ_{LV} ($mJ.m^{-2}$)	Substrat	θ_Y	W_a ($mJ.m^{-2}$)	W_i ($mJ.m^{-2}$)
Cu-10at%Si	1249	C_v	θ_a^0=147°	200	1050
			$\theta_a^{'}$=127°	500	750
Cu pur	1280	C_v	136°	360	920
		C_g	122°	600	680

Tableau 3.6: présentation des grandeurs interfaciales obtenues pour le Cu-10at%Si sur le carbone vitreux et pour le cuivre pur sur les deux types de substrats de carbone

En extrapolant la profondeur de dissolution observée à la ligne triple à l'ensemble de l'interface liquide/carbone, on peut estimer la quantité de carbone mise en solution dans l'alliage Cu-10at%Si pendant un temps de contact de 200s. Cette quantité correspond à une teneur en carbone de l'alliage de l'ordre du ppm ce qui est compatible avec la solubilité limite du carbone calculée pour cet alliage (tableau 3.4). Notons que cette valeur est proche de la concentration en carbone initialement présente sous forme d'impuretés dans l'alliage. Compte tenu de la reproductibilité de la valeur θ_a^0=147°, il est peu probable que le ppm de carbone dissous soit à l'origine de la diminution de θ de 20° pour un alliage dont la teneur en carbone est déjà de cet ordre de grandeur (si 0,5 ppm de carbone peuvent avoir un tel effet alors l'angle initial devrait être plus proche de 127° que de 147°).

La modification de l'interface qui est à l'origine du deuxième angle de Young de 127° pouvant difficilement être expliquée par un phénomène d'adsorption, nous envisageons une

graphitisation en surface du carbone vitreux. La forme allotropique stable du carbone est le graphite, ce qui explique par exemple des phénomènes de graphitisation en surface du diamant au contact de métaux liquides non-réactifs tels que l'étain et ceci à des températures auxquelles la graphitisation du diamant en volume n'a pas lieu [Nogi et al., 1998]. Comme nous l'avons vu dans le cas du cuivre pur et de l'or pur, la surface graphitique est mieux mouillée que celle du carbone vitreux ($\Delta\theta$=20°), ce qui est cohérent avec la différence entre les deux angles de Young constatée pour l'alliage Cu-10at%Si sur le carbone vitreux.

II.2.2.b – L'hystérésis de mouillage

La question que nous discuterons ici est la raison pour laquelle, lors du dépôt d'une goutte de Cu-10at%Si sur le carbone vitreux, la ligne triple s'arrête à $\theta=\theta_a^0$ et non pas à $\theta_a^{'}$, c'est à dire pourquoi il n'y as pas d'évolution de θ_a^0 vers $\theta_a^{'}$. Cette absence d'évolution indique que θ_a^0 est dans le domaine d'hystérésis de $\theta_a^{'}$. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, deux phénomènes peuvent conduire à l'existence d'un domaine d'hystérésis: la rugosité et les hétérogénéités chimiques de la surface. Des hétérogénéités chimiques peuvent être présentes sur la surface du carbone vitreux par la création de zones à degré de graphitisation différent. D'autre part la rugosité moyenne des substrats de carbone vitreux utilisés est caractérisée par un paramètre R_a=5-8 nm. Comme nous l'avons vu dans le § II.1 du chapitre 1 de la partie I, pour de telles valeurs du paramètre de rugosité le domaine d'hystérésis de mouillage, c'est à dire l'écart entre l'angle d'avance maximum et l'angle de recul minimum peut atteindre plusieurs décades de degrés. Le schéma de la figure 3.31 présente le domaine d'angle accessible dans le système Cu-10at%Si/C_v dans le cas d'un domaine d'hystérésis moyen de 25° autour de l'angle de Young caractéristique de la surface modifiée.
Deux faits expérimentaux attestent de l'importance du phénomène d'hystérésis dans le système Cu-10at%Si/C_v: (i) tout d'abord l'existence d'un angle de mouillage forcé de 134° obtenu après le décrochage de la goutte au cours de l'expérience présentée sur la figure 3.2 (après un écrasement de la goutte sur le substrat), (ii) les valeurs minimales des angles de recul mesurés sur la surface modifiée du carbone vitreux lors de la traction préalable au décrochage de la goutte qui sont de 112° et 105° (cf figures 3.2 et 3.3).

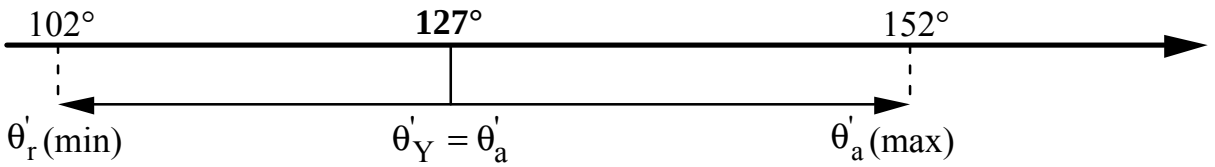
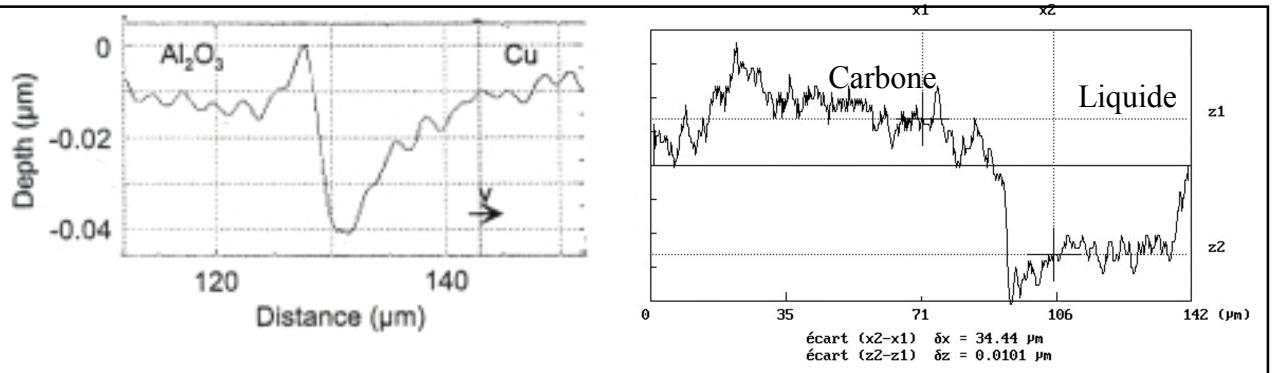


Figure 3.31: schéma représentant l'angle de Young du système Cu-10at%Si/C_v, $\theta_a^{'}$ sur la surface modifiée, ainsi que le domaine d'hystérésis $\left[\theta_r^{'}(min)\ ,\ \theta_a^{'}(max)\right]$ de cette dernière. Si

lors d'une expérience, par exemple de mouillage forcé, l'angle θ est ramené à une valeur appartenant à ce domaine, la configuration peut être stationnaire

L'absence de cinétique d'étalement dans le cas du Cu-10at%Si peut également être due à la présence d'une vaguelette la ligne triple qui agit comme un point d'ancrage. Une morphologie type de vaguelette obtenue par Saiz et al. [Saiz et al., 1998] pour le système Cu/Al_2O_3 est présentée sur la figure 3.32a.



(a) **(b)**

Figure 3.32: morphologie de la ligne triple pour: (a) une interface Cu/Al_2O_3 après un temps de contact de 20 minutes à 1150°C [Saiz et al., 1998], *(b) une interface Cu-10at%Si/C_v après un temps de contact de 2 minutes à 1100°C*

Sur la figure 3.32b nous rappelons le profil obtenu à la ligne triple pour le Cu-10at%Si sur le carbone vitreux après 200s de contact. Les profondeurs de dissolution sont nanométriques dans les deux cas, mais les morphologies sont différentes. Pour le cuivre pur sur l'alumine, on observe un sillon localisé à la ligne triple côté liquide et un renflement côté solide. La pente entre le fond du sillon et le sommet du renflement est de 1°.

En revanche, dans le cas de l'alliage Cu-10at%Si, la dissolution est généralisée et ne se limite pas à un sillon à la ligne triple, et aucun renflement n'est observé du côté solide de la ligne triple. La pente qui mène de la surface libre du carbone au fond de la zone de dissolution est de 0,1°. Par conséquent, aucune vaguelette susceptible d'ancrer la ligne triple n'a pu être mise en évidence dans le système Cu-10at%Si/C_v. Le mouillage dans ce système ne peut donc pas être décrit par le modèle de Saiz et al. ni sur le plan thermodynamique (importance de l'adsorption d'un constituant provenant de la dissolution du solide), ni sur le plan de la cinétique (rôle prédominant de la vaguelette à la ligne triple).

En résumé, la surface du carbone vitreux est modifiée par le contact avec l'alliage Cu-Si. Ceci se traduit par une diminution significative mais limitée (environ 20°) de l'angle de contact et par l'existence d'un domaine d'hystérésis de mouillage de plusieurs décades de degrés. Dans la

pratique ceci veut dire que si lors d'une expérience de mouillage forcé, l'angle θ est ramené à une valeur appartenant au domaine de métastabilité autour de l'angle d'équilibre sur la surface modifiée ($\theta_a^{'}$), la configuration peut être stationnaire.

II.2.3 - Les alliages réactifs Me-Si

On a vu à l'aide des courbes θ(t) en échelle logarithmique que le premier angle mesuré que nous noterons θ_0 peut être considéré comme étant l'angle obtenu après l'étalement non réactif de l'alliage sur le carbone. Cet angle a donc une signification: c'est l'angle d'équilibre de l'alliage sur le carbone avant toute modification de l'interface résultant soit de la dissolution du substrat soit de la formation de SiC.

Les résultats concernant l'angle de contact initial ainsi que les grandeurs interfaciales associées à cet angle sont présentés dans le tableau 3.7 pour les alliages Me-Si sur le carbone vitreux et le carbone graphite, comparativement aux métaux purs non-réactifs cuivre et germanium (il n'y a pas de valeur pour le nickel pur qui à sa température de fusion peut dissoudre jusqu'à 10 at% de carbone).

	σ_{LV} (mJ.m^{-2})	Substrat	θ_0 (°)	W_a (mJ.m^{-2})	W_i (mJ.m^{-2})
Cu pur T=1100°C	1280 [Keene, 1993]	C_v	139 ± 2	310 ± 30	970 ± 30
		C_g	122 ± 2	600 ± 40	680 ± 40
Cu-50at%Si T=1150°C	850 [Keene, 1987]	C_v	158 ± 2	60 ± 10	790 ± 10
		C_g	125 ± 5	360 ± 60	490 ± 60
Ni-63at%Si T=1200°C	870 [Keene, 1987]	C_v	151 ± 2	110 ± 14	760 ± 14
Ge pur T=1100°C	600 [Keene, 1993]	C_v	152 ± 3	70 ± 20	530 ± 20
Ge-20at%Si	620	C_v	157 ± 4	50 ± 17	570 ± 17
Si pur T=1420°C	750 [Keene, 1993]	C_v	146 ± 4	130 ± 30	620 ± 30
		C_g	116 ± 3	420 ± 45	330 ± 30

Tableau 3.7: valeurs moyennes de l'angle de contact initial et des grandeurs interfaciales pour les alliages Me-Si sur le carbone vitreux et le carbone graphite. Nous avons également indiqué les valeurs obtenues pour les métaux non-réactifs correspondant

Les valeurs expérimentales des tensions superficielles liquide/vapeur utilisées sont également reportées dans ce tableau avec les références que nous avons utilisées. Dans le cas de l'alliage Ge-20at%Si nous avons utilisé une valeur estimée (cf annexe 5).

On constate que dans tous les cas le premier angle de contact est un angle non-mouillant, compris entre 125° et 158°. L'angle initial d'un alliage Me-Si sur le carbone graphite est en général inférieur d'une vingtaine de degrés à l'angle initial obtenu pour le même alliage sur le carbone vitreux.

Rappelons que le travail d'adhésion W_a reflète directement l'intensité des interactions entre les atomes du liquide et du solide à travers l'interface commune, et que le travail d'immersion $W_i = \sigma_{SL} - \sigma_{SV}$ exprime la différence entre l'énergie interfaciale liquide/solide et l'énergie superficielle solide/vapeur. Ainsi, une interface liquide/solide forte se traduit par un travail d'adhésion élevé, proche du travail de cohésion du métal $2\sigma_{lv}$ (typiquement égal à 1 $J.m^{-2}$) et un travail d'immersion négatif, tandis que pour une interface faible W_a est faible (ne représente que quelques % ou quelques dizaines de % du travail de cohésion du liquide) et W_i est positif. On constate donc que les interfaces Me-Si/C sont caractérisées par des interactions faibles. De plus la structure du substrat a une influence sur les grandeurs interfaciales puisque les interfaces avec le carbone graphite sont plus fortes qu'avec le carbone vitreux. Ces deux constats associés à l'ordre de grandeur des travaux d'adhésion (quelques centaines de millijoules par mètre carré) nous amène à envisager des interactions de type van der Waals à l'interface entre les alliages Me-Si et le carbone, comme dans le cas du cuivre et de l'or purs.

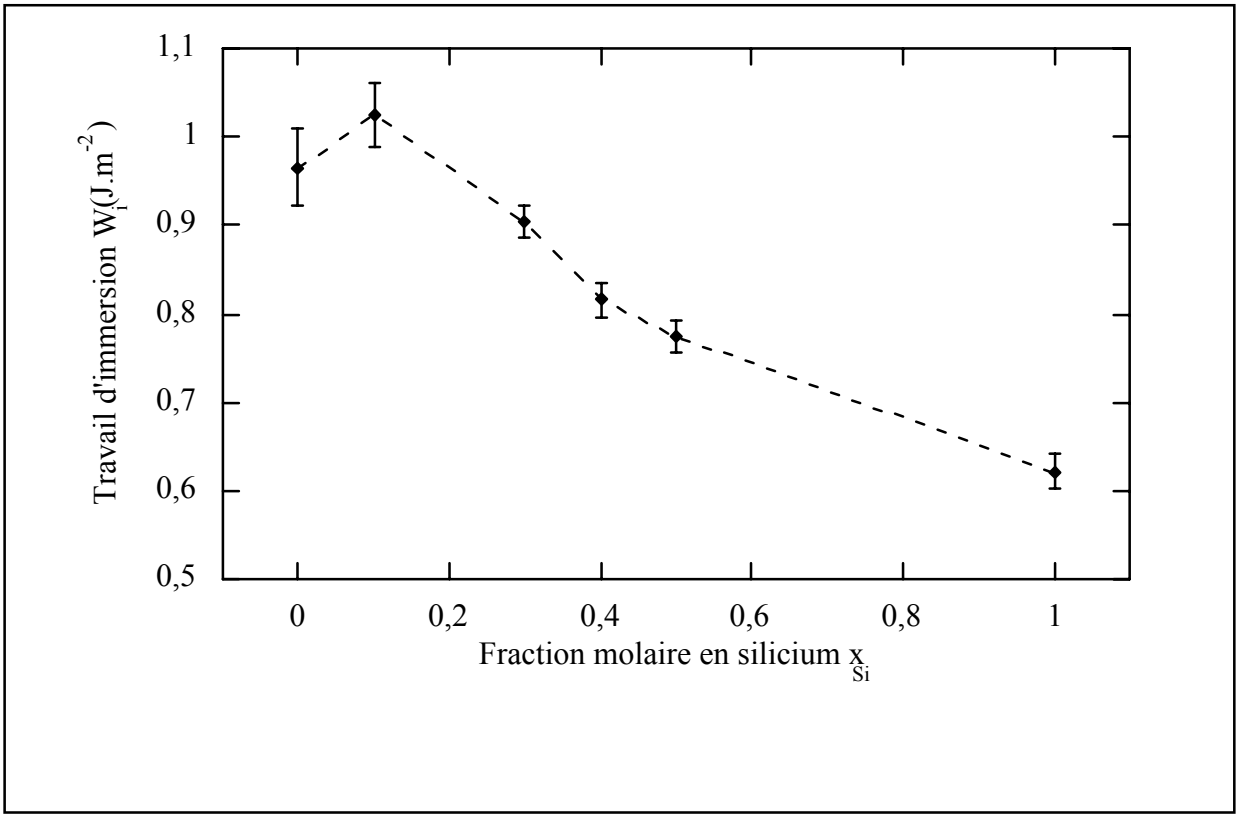


Figure 3.33: variation du travail d'immersion W_i en fonction de la fraction molaire en silicium x_{Si} pour les alliages Cu-Si sur le carbone vitreux à 1200°C (pour le silicium pur T=1420°C)

Dans le cas du cuivre et de l'or purs nous avons utilisé une méthode relative qui nous a permis de montrer à l'aide de l'équation 3.6 la prédominance des interactions de type van der Waals à l'interface liquide/solide, on peut donc essayer d'appliquer cette approche au silicium pur puisque pour ce métal nous possédons des données à la fois sur le carbone vitreux et le carbone graphite. Dans ce cas, le rapport $\frac{W_a(C_v)}{W_a(C_g)}$=0,32 ± 0,11 est inférieur mais reste compatible avec la limite de 0,4 calculée dans le cadre de la prédominance des interactions de type van der Waals à l'interface liquide/solide (cf tableau 3.5).

Sur la figure 3.33, on a tracé l'isotherme du travail d'immersion en fonction de la teneur de l'alliage en silicium pour les alliages Cu-Si sur le carbone vitreux à 1200°C. L'allure générale de la courbe $W_i(x_{Si})$, grandeur qui varie faiblement et régulièrement entre les valeurs des métaux purs cuivre et silicium, suggère l'absence de phénomène d'adsorption importants à l'interface alliage/carbone ou encore sur la surface libre du carbone. Le maximum au voisinage du cuivre pur est en effet trop peu prononcé pour être interprété dans ce sens.

De même que dans le cas du cuivre, l'addition de silicium dans le germanium pur modifie peu les valeurs des travaux d'adhésion et d'immersion de ce métal (le germanium fondu est un liquide métallique).

Dans le cas de la matrice nickel nous n'avons pas de référence fiable concernant le métal pur mais le comportement de l'alliage Ni-Si, du point de vue du mouillage et de l'adhésion, est très proche de celui des alliages Cu-Si et Ge-Si: l'affinité du nickel pour le carbone qui est bien plus importante que celle du cuivre ne semble pas avoir d'effet sur ces propriétés.

En résumé, pour les systèmes réactifs Me-Si sur le carbone, le premier angle mesuré après 40 ms de contact peut être considéré comme l'angle obtenu après l'étalement non-réactif de l'alliage sur le substrat. La valeur de cet angle est dans tous les cas élevée et les grandeurs interfaciales W_a et W_i reflètent la faiblesse des interactions à l'interface liquide/carbone. L'ordre de grandeur des travaux d'adhésion et d'immersion observé est généralement associé à des interactions de type van der Waals à l'interface liquide/solide. L'allure des courbes $W_i(x_{Si})$ ne permet pas de mettre en évidence des phénomènes d'adsorption importants du silicium aux interfaces liquide/solide ou encore sur la surface libre du carbone vitreux.

III - La cinétique réactive

III.1 - Détermination du nombre de régimes cinétiques

Avant de discuter de l'origine des différents régimes cinétiques, il nous faut les comptabiliser de façon précise. De plus, cette première étape de dénombrement des régimes cinétiques est une première confrontation aux divers modèles de mouillage réactif déjà proposés: la cinétique d'étalement de l'aluminium sur le carbone a été décomposée par Landry en deux régimes (transitoire et quasi-linéaire) tandis que les modèles développés par Meier et al. ainsi que par Saiz et al. sont basés sur la présence d'un unique régime cinétique.

III.1.1 - Existence d'un régime linéaire final

Nos résultats permettent de définir clairement l'existence d'un régime linéaire, que nous avons nommé régime à vitesse d'étalement constante, qui amène le système à son angle d'équilibre. On peut noter que l'existence d'un régime linéaire final n'aurait pu être mise en évidence par Landry dans le cas du couple Al/C en raison du caractère accidenté de la cinétique d'étalement à l'approche de l'équilibre du fait de la présence de particules microniques de carbure d'aluminium. Ce régime est parfaitement défini grâce à la singularité observée pour la vitesse d'étalement lorsqu'il débute (figure 3.5 et 3.9). En effet, on observe alors une soudaine diminution de cette vitesse d'un ordre de grandeur pour un angle particulier, reproductible et proche de 50°.
De plus, ce régime se distingue également par une évolution significative de la microstructure de la couche de SiC formée. On voit sur la figure 3.34, qui est une image en électrons rétrodiffusés d'une vue en coupe, que cette couche marque une rupture nette avec la couche qui se forme au cours du régime quasi-linéaire précédent. Les encarts permettent de visualiser cette même couche en vue de dessus à l'aide d'un microscope optique en lumière polarisée. A l'aide de ces deux analyses, il apparaît clairement que la transition observée sur les courbes cinétiques s'accompagne d'une transition au niveau de la microstructure de la couche formée qui semble passer d'un mode de croissance colonnaire à un mode de croissance équiaxe (voir également les figures 3.7 et 3.9b).

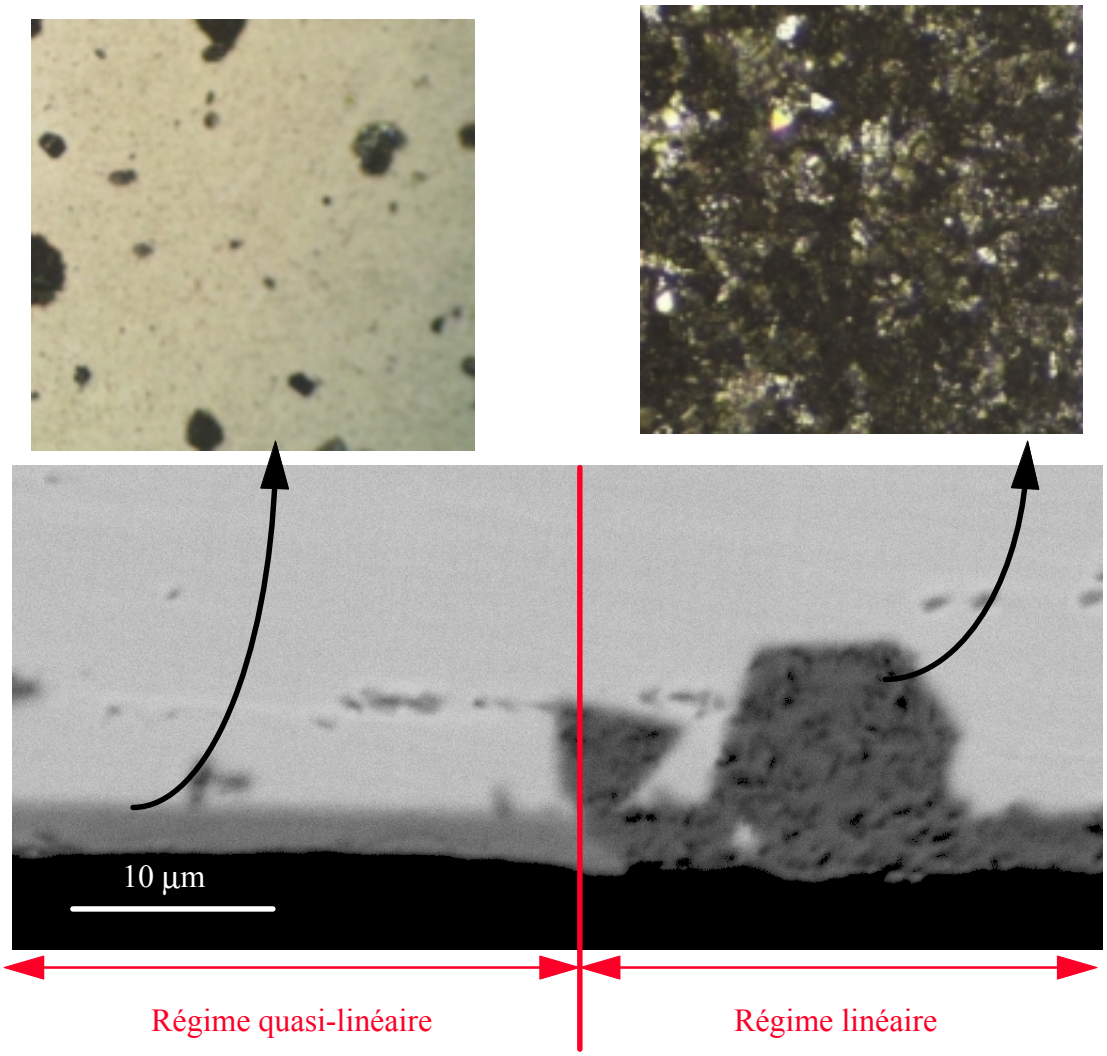


Figure 3.34: vue en coupe de la couche de réaction interfaciale au moment de la transition entre le régime quasi-linéaire et le régime linéaire et détail en vue de dessus de la couche de réaction formée au cours de chacun des deux régimes (microscopie optique en lumière polarisée)

III.1.2 - Peut on distinguer le régime "transitoire" du régime quasi-linéaire ?

On peut s'interroger sur la portion de la cinétique d'étalement qui précède le régime linéaire: est-elle correctement décrite par deux régimes cinétiques comme suggéré par Landry, ou par un seul ? Cette question se justifie par la diminution continue de la vitesse d'étalement observée au cours des régimes transitoire et quasi-linéaire. Il n'existe en effet aucune transition nette entre ces deux régimes et même au cours du régime quasi-linéaire, la vitesse décroît faiblement mais de façon continue: elle diminue ainsi d'un facteur 2 entre θ=100° et θ=60° (figure 3.5).

Nous avons vu que la transition qui donne naissance au régime linéaire sur les courbes cinétiques est également apparente au niveau de la microstructure de la couche réactionnelle. Pour déterminer si le régime transitoire et le régime quasi-linéaire ne font qu'un il est donc intéressant de vérifier la microstructure de la couche interfaciale formée au cours de chacun de ces deux régimes. Pour cela nous utiliserons la vue de dessus d'une couche formée au cours d'une expérience de mouillage réalisée avec du silicium pur sur du carbone vitreux à 1420°C. En effet, les couches formées avec le silicium pur présentent une microstructure aisément observable en microscopie optique, de plus la lumière polarisée permet de distinguer la texture de la couche, ce qui ici nous intéresse particulièrement. Les figures 3.9b, 3.10a et 3.10b présentent la morphologie typique de la couche obtenue au cours du régime transitoire ainsi qu'au cours du régime quasi-linéaire. La couche formée pendant le régime transitoire possède une surface rugueuse, constituée d'une multitude de grains de SiC, ce type de microstructure est typique d'un mode de croissance équiaxe. En revanche, la couche de carbure formée au cours du régime quasi-linéaire a une surface lisse, qui est proche de la surface d'une face (0001) d'un monocristal de α-SiC. Ce type de microstructure est semblable à la croissance d'un front colonnaire. On note donc une grande différence dans la morphologie de la couche de carbure formée au cours des régimes transitoire et quasi-linéaire. Néanmoins, on observe qu'il n'existe pas de transition nette entre les deux types de microstructure mais plutôt une diminution progressive de la proportion de croissance équiaxe au profit de la croissance colonnaire.

Il n'est donc pas possible d'établir une distinction entre le régime initial et le régime quasi-linéaire puisque tant au niveau des courbes cinétiques qu'au niveau de la microstructure, aucune transition nette n'apparaît entre les deux.

III.1.3 - Conclusions

La discussion précédente nous a permis de définir le nombre de régimes cinétiques que nous serons amenés à discuter par la suite. Ces régimes sont au nombre de deux. Le premier que nous désignerons comme étant un régime à "vitesse d'étalement décroissante" (RVD) amène la goutte de son angle initial θ_0 à un angle de coupure θ_N, reproductible et proche de 50°. Le second régime que nous nommerons "régime à vitesse d'étalement constante" (RVC) conduit la goutte jusqu'à l'angle d'équilibre. La figure 3.35 permet de visualiser de façon schématique en quoi la décomposition que nous proposons se distingue de celle de Landry et al..

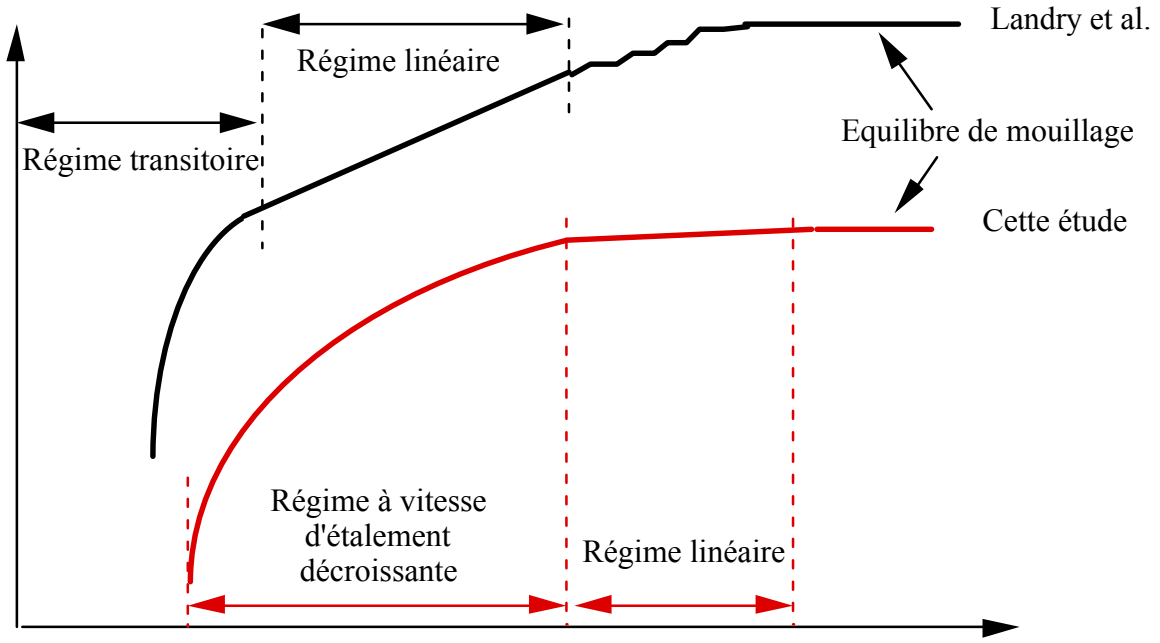


Figure 3.35: représentation schématique de la cinétique d'évolution du rayon de base de la goutte en fonction des différents régimes d'étalement. Comparaison de ce travail avec l'approche de Landry et al.

Cette première conclusion concernant le nombre de régimes cinétiques nous amène d'ores et déjà à confronter nos résultats aux modèles existants. En ce qui concerne celui de Meier et al., il est clair qu'il ne peut être appliqué au cas des systèmes Me-Si/C: il est effectivement basé sur l'existence d'un unique régime cinétique qui est lui même couplé à un unique mode de croissance de la couche réactionnelle. En outre nous avons vu dans la partie bibliographique qu'il n'est pas concevable que la vitesse de la ligne triple puisse être directement influencée par la germination d'une nouvelle phase au cœur de la goutte, c'est à dire à des distances de la ligne triple supérieures de plusieurs ordres de grandeur à la portée des interactions.

En ce qui concerne le modèle de Saiz et al. nous pouvons montrer en deux points qu'il n'est pas satisfaisant dans le cas des systèmes Me-Si/C. Dans ce modèle la force motrice du mouillage est fournie par l'adsorption d'espèces tensioactives à l'interface solide/liquide, tandis que la cinétique est contrôlée par le déplacement d'une vaguelette à la surface du substrat (vaguelette formée à la ligne triple par un mécanisme analogue au gravage des joints de grains). Un tel processus doit également exister pour des alliages de composition non-réactive. Or les résultats obtenus avec l'alliage Cu-10at%Si sur le carbone vitreux pour des temps de contact de plus de 100 s n'ont pas mis en évidence l'existence d'un phénomène d'adsorption du carbone dissous ni d'une morphologie à la ligne triple ressemblant à celle de la vaguelette évoquée par Saiz et al.. Nous n'envisagerons donc pas ce phénomène dans le cas des compositions réactives étant donné que pour ces alliages la formation du carbure de silicium intervient de façon sensible déjà pour des temps caractéristiques de quelques millisecondes (si

la vaguelette s'est avérée non observable après 100s de contact elle le sera encore moins après quelques millisecondes).

III.2 - Le régime à vitesse d'étalement décroissante (RVD)

Ce régime se caractérise sur les courbes d'évolution du rayon de base de la goutte par une décroissance régulière de la vitesse d'étalement. Nous avons constaté qu'à cette décroissance de la vitesse est associée une évolution progressive de la microstructure de la couche réactionnelle formée où la proportion de croissance de type colonnaire augmente au détriment de la croissance équiaxe. Il nous faut donc trouver une interprétation qui soit en mesure d'intégrer cette évolution progressive de la vitesse et de la microstructure.

III.2.1 - Relation entre la vitesse d'étalement et la vitesse réactionnelle

Outre l'évolution continue de la microstructure, le résultat que nous allons utiliser afin de proposer une interprétation de la cinétique d'étalement réactif est la comparaison des résultats des expériences de perturbation de la ligne triple avec les cinétiques d'étalement classiques (cf figure 3.36).

Au cours de l'expérience provoquant une soudaine augmentation du rayon de base de la goutte, on observe qu'après s'être écrasée sur une surface fraîche de carbone, la vitesse d'étalement est d'un ordre de grandeur inférieure à ce qu'elle était avant la séparation. L'augmentation du rayon de base s'accompagne d'une diminution de l'angle de contact qui passe de 145° à 110°. La vitesse d'étalement observée après le décrochage, pour un angle de 110°, est quasiment identique à la vitesse obtenue au cours d'une expérience classique pour ce même angle de 110°: **à angle de contact égal, la vitesse d'étalement est pratiquement la même** et ceci malgré une "histoire" bien différente entre les deux gouttes avant d'atteindre la valeur de 110°. On peut en effet considérer que la différence observée entre les vitesses (0,5 et 0,6 $\mu m.s^{-1}$) est négligeable devant la variation de la vitesse d'étalement entre l'angle de 145° et l'angle de 110° qui est d'un ordre de grandeur (cf figure 3.36).

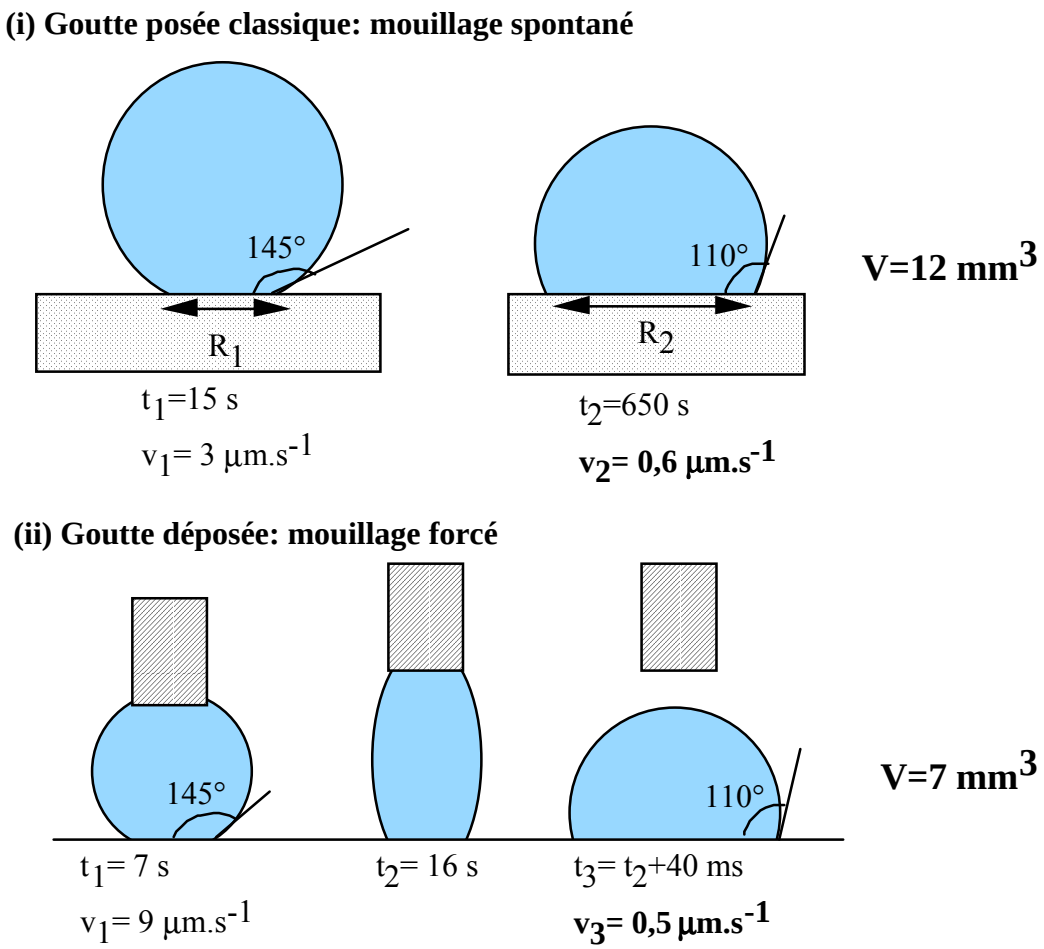
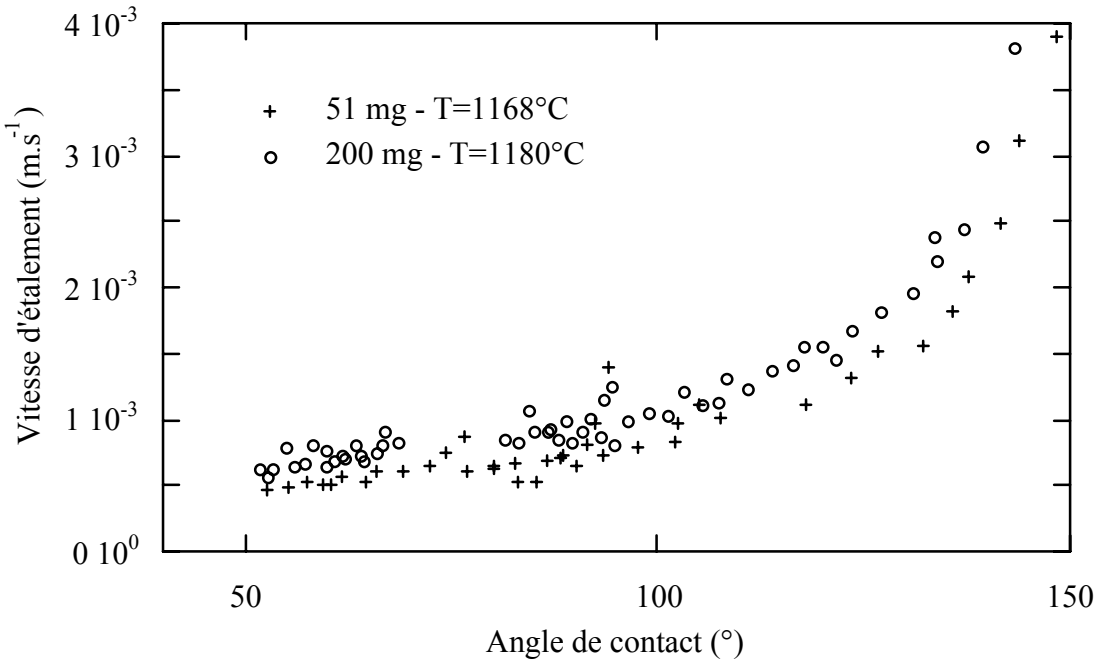


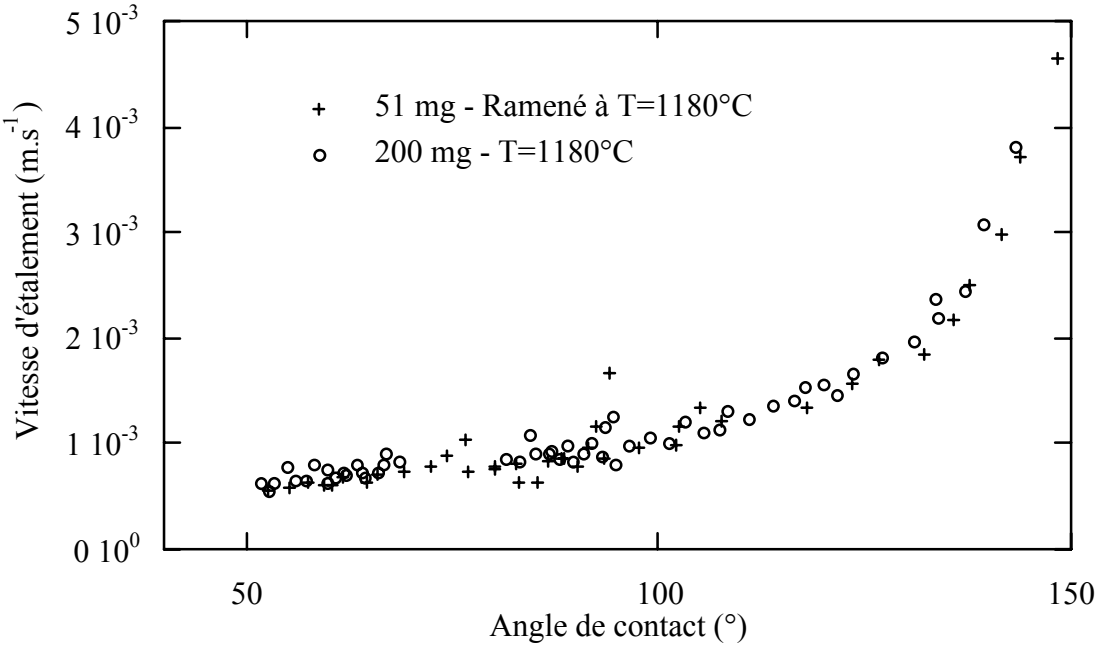
Figure 3.36: comparaison schématique entre une expérience de mouillage spontané (en haut) et de mouillage forcé (perturbation de la ligne triple)

Il en va de même pour la perturbation qui consiste en une diminution du volume de la goutte et donc du rayon de base (voir la section II.7.1 et la figure 3.19 du chapitre 1 de cette partie). En effet lors de cette expérience l'angle de contact diminue de 145° à 80° environ et la vitesse d'étalement obtenue après la perturbation est proche de la vitesse d'étalement observée pour cet angle sur une cinétique classique puisque la différence est inférieure à 20% (cf figure 3.19).

Etant donné que ces expériences de perturbation de la configuration macroscopique conduisent à un brusque changement du volume de la goutte qui est alors inférieur au volume utilisé au cours d'une expérience classique, on doit vérifier que pour un même alliage à température identique, la courbe $\frac{dr(t)}{dt} = f(\theta)$ est indépendante ou dépend peu de la masse de liquide utilisée.



(a)



(b)

Figure 3.37: évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané pour un alliage Cu-40at%Si/C_v pour deux masses différentes à deux températures voisines, (a) avant correction, (b) après correction de température à l'aide de l'énergie d'activation du régime quasi-linéaire (cf tableau 3.2)

La figure 3.37a montre l'évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané pour un même alliage Cu-40at%Si sur le carbone vitreux pour deux masses différentes (51 mg et 200 mg) à des températures voisines. Tandis que la figure 3.37b montre la même cinétique après correction de la température à l'aide de l'énergie d'activation obtenue pour le régime quasi-linéaire.

Nous vérifions bien que la masse a peu d'effet sur la vitesse d'étalement quel que soit le domaine d'angle de contact considéré (sauf probablement pour θ proche de θ_0). D'autre part nous confirmons qu'il y a bien une corrélation entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact instantané θ.

Pour expliquer cette corrélation on peut faire deux hypothèses:

La première hypothèse est que la vitesse de réaction et donc la vitesse d'étalement dépendent de la configuration macroscopique (la géométrie) du système au voisinage de la ligne triple prise en compte par l'angle de contact instantané. Trois phénomènes peuvent contribuer à cette dépendance: (i) l'écoulement visqueux, (ii) la diffusion en phase liquide et (iii) l'évaporation/condensation réactive vers la surface libre du substrat.

(i) l'écoulement visqueux au voisinage de la ligne triple fait intervenir une relation directe entre la vitesse de la ligne triple et l'angle de contact. Cependant nous avons vu dans la partie I que l'étalement visqueux conduit dans le cas des métaux liquides à des temps d'étalement de l'ordre de 10^{-2} secondes ce qui est très inférieur aux temps caractéristiques des systèmes que nous avons étudiés.

(ii) la vitesse d'étalement diffusionnelle est proportionnelle à θ (équation 1.17), or nous avons observé des cinétiques d'étalement de même type pour les alliages Cu-Si et pour le silicium pur pour lequel un processus diffusionnel ne peut pas être retenu. De plus nous confirmons par le calcul dans le cas des alliages Cu-Si que les flux diffusionnels de silicium vers l'interface de croissance ne sont jamais limitants (cf Annexe 6).

(ii) nous verrons dans la partie V de ce manuscrit que dans le cas des alliages Me-Si, les échanges par la phase vapeur sont trop faibles pour être tenus responsables de la dépendance entre la vitesse et l'angle de contact.

La deuxième hypothèse, pour laquelle nous avons opté et que nous allons détailler dans ce chapitre, est que la vitesse d'étalement ainsi que l'angle de contact instantané dépendent d'un même paramètre que nous identifions au taux de recouvrement en carbure de silicium à la ligne triple (α). Dans le cadre de cette hypothèse l'angle de contact instantané acquiert la signification d'un angle d'équilibre $\theta(\alpha)$ sur une surface "composite" de carbone en partie transformée en carbure de silicium où la surface composite considérée est une zone de dimension nanométrique (c'est à dire à l'échelle de la portée des interactions) autour de la ligne triple. Pour un recouvrement nul, l'angle de contact est celui de l'alliage sur le substrat

d'origine tandis que pour α=1 nous obtenons la valeur de θ_N=50° (la signification de cet angle pour lequel on change de régime cinétique sera discutée dans la section III.3 de ce chapitre). Entre ces deux configurations extrêmes, l'angle de contact est un angle composite, qui peut s'exprimer en fonction du taux de recouvrement α et des angles extrêmes de manière analogue à un angle de Cassie (voir équation 1.9, partie I):

$$\cos\theta(t) = \alpha(t)\cdot\cos\theta_N + (1-\alpha(t))\cdot\cos\theta_0 \qquad (3.7)$$

Il est important ici de faire la distinction entre ce que nous appellerons la zone mixte, qui représente l'ensemble de l'interface liquide/solide où le recouvrement en carbure n'est pas complet, et la zone qui définit l'angle composite $\theta(t)$ qui est la bordure extérieure de la zone mixte située à une distance de la ligne triple caractéristique de la portée des interactions atomiques, c'est à dire nanométrique (cf figure 3.38).

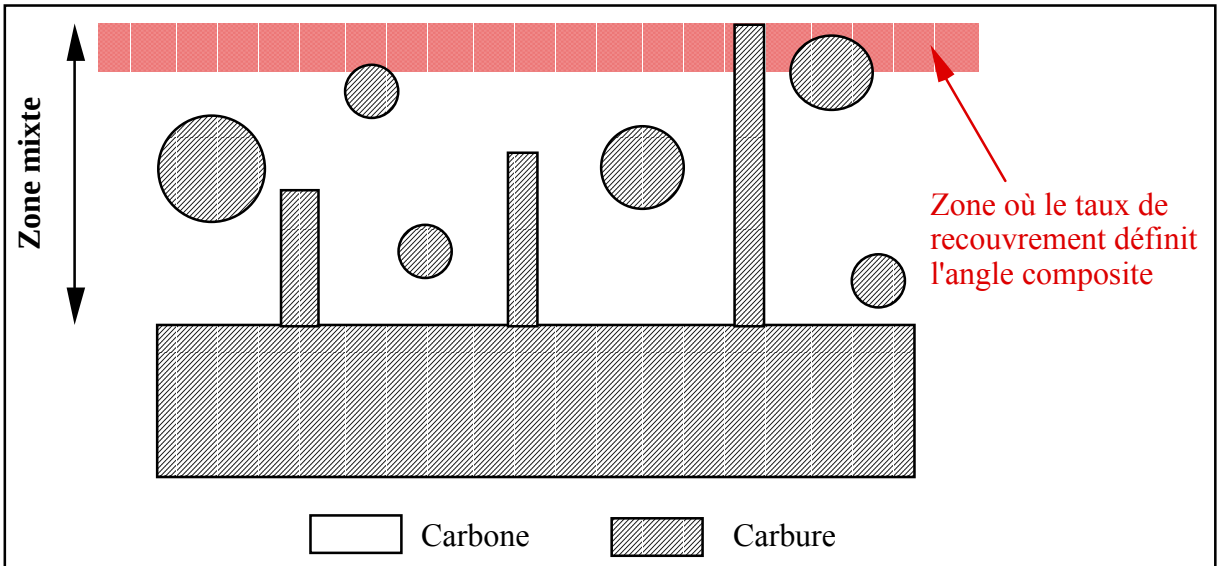


Figure 3.38: schéma de la bordure extérieure de l'interface solide/liquide représentant la zone mixte (recouvrement en carbure partiel) et la zone définissant la valeur de l'angle d'équilibre composite

Si la dimension de la zone mixte est difficile à évaluer on peut néanmoins l'estimer expérimentalement pour les angles élevés à partir des expériences de perturbation de la configuration géométrique du système en fonction du recul plus ou moins important de la ligne triple. Ainsi on a vu au cours du chapitre I (figure 3.19), que pour un angle de 145° la goutte peut reculer de 30 µm au cours d'une traction du liquide vers le haut sans revenir rapidement à sa position initiale lorsque la traction s'achève. Si la couche de carbure était continue sur ces 30 µm, la goutte une fois libre de toute contrainte s'étalerait sur cette zone de façon non réactive en moins de 10^{-2} s, ce qui n'est pas le cas indiquant ainsi que la zone mixte

est pour ces angles d'une dimension de quelques dizaines de microns. Pour des angles plus faibles la dimension de la zone mixte diminue (cette diminution se traduisant par l'impossibilité de réaliser des expériences accroché/décroché de ce type pour les angles inférieurs à 140°) jusqu'à s'annuler lorsque α=1 c'est à dire pour θ=50°.

Notons que dans le domaine $\theta_N<\theta<\theta_0$ un gradient de α doit exister de toute évidence dans la zone mixte entre α=1 et $\alpha=\alpha(t)$ à la ligne triple; dans la suite de ce travail nous ne prendrons pas en compte ce gradient et nous désignerons par α la valeur de ce paramètre à la ligne triple.
Nous venons de voir comment l'angle de contact peut dépendre du taux de recouvrement en carbure de l'interface, il nous faut maintenant expliciter la dépendance de la vitesse d'étalement vis-à-vis de ce taux de recouvrement. Si l'angle de contact est un angle d'équilibre, alors à tout instant l'évolution de θ et donc de r est corrélée à celle de α: c'est l'augmentation du taux de recouvrement à la ligne triple qui est à l'origine de son déplacement. Cette augmentation est possible par la croissance **latérale** à la vitesse V_{lat} des fronts de croissance existants (y compris par la formation de branches secondaires de dendrites non représentées sur la figure 3.38 pour des raisons de simplicité) ainsi que par la nucléation de nouveaux germes. Dans le cadre de cette hypothèse, pendant l'intervalle de temps δt le taux de recouvrement augmente de $\delta\alpha$ ce qui provoque une diminution de l'angle de contact de $\delta\theta$, donnée par l'équation 3.7, qui est à son tour associée à un étalement δr. Cependant, le liquide mouillant mal le carbone, la ligne triple ne peut pas se déplacer sur la surface libre du substrat et il est donc nécessaire qu'elle avance tout en restant en contact avec le carbure de silicium. Pour que l'angle de contact mesuré soit un angle d'équilibre, il faut donc que la vitesse de croissance **radiale** V_{rad} (c'est à dire la croissance à la pointe des dendrites, voir les figures 3.7 et 3.16b) du carbure soit plus rapide que le recouvrement latéral de l'interface c'est à dire $V_{rad} >> V_{lat}$ (cf figure 3.39).
Dans le cas contraire, l'angle observé à un instant donné ne serait plus un angle d'équilibre donné par l'équation 3.7 mais un angle géométrique définit par l'étendu de la couche réactionnelle et le volume de la goutte. Mais cette hypothèse, retenue par Landry [Landry, 1995], n'est pas compatible avec la corrélation observée entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact instantané θ (cf figure 3.36 et 3.37).

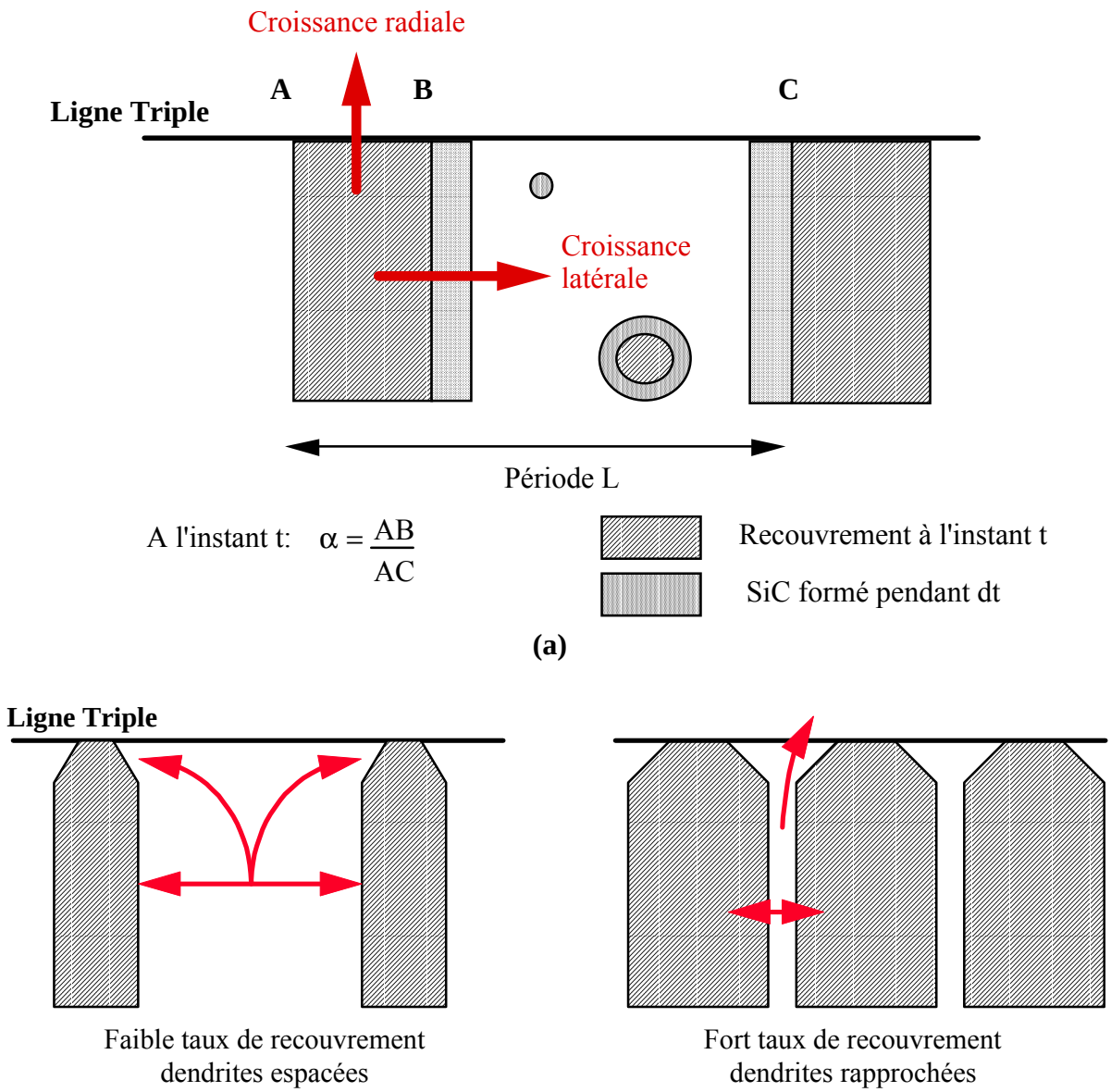


Figure 3.39: schéma de la zone interfaciale liquide/solide à proximité de la ligne triple, celle-ci étant supposée périodique de période L le long de la ligne triple (compte tenu de la forte anisotropie du produit de réaction SiC [Rado, 1997] *les dendrites sont représentées par des plaquettes de SiC, voir également figure 3.16b). (a) Configuration à l'instant t et évolution du taux de recouvrement pendant l'intervalle dt (avant que l'étalement qui en découle ne se produise), (b) évolution de l'espace inter-dendritique en fonction du taux de recouvrement*

A ce niveau de la discussion il est important de faire deux remarques:
(i) il est logique de penser que aussi bien V_{lat} que V_{rad} sont fonction du paramètre α. En ce qui concerne V_{lat} on reviendra en détail sur cette dépendance. Pour ce qui est de V_{rad}, même

si on ignore la forme exacte de la dépendance, on sait que pour α=1 la vitesse V_{rad} tend vers une vitesse limite V_{rad}^0 qui peut être identifiée à la vitesse d'étalement pour θ proche de θ_N. D'autre part puisque cette vitesse V_{rad} sera d'autant plus élevée que la surface du substrat non recouverte par le carbure de silicium assurant l'alimentation en carbone de la face de la dendrite en croissance à la ligne triple, est importante, elle doit également être une fonction croissante de (1-α) par exemple:

$$V_{rad} = V_{rad}^0 + k \cdot (1-\alpha)^n \text{ avec } n>0 \tag{3.8}$$

(ii) Sur la figure 3.39b, à gauche, nous avons fait coïncidé la ligne triple (représentée sur la figure par une ligne sans dimension) avec la face présente dans le front de croissance des dendrites de carbure de silicium. Mais il existe une autre éventualité qui est donnée par des dendrites de SiC s'étendant au-delà de la ligne triple. Nous ne discuterons pas ici de ces deux possibilités et une discussion détaillée de la configuration à la ligne triple à l'échelle nanométrique sera effectuée au § III.3.

De la discussion faite ci-dessus, il apparaît clairement que c'est la vitesse latérale de croissance du carbure $\frac{d\alpha(t)}{dt}$ qui détermine la vitesse d'étalement $\frac{dr(t)}{dt}$. La dépendance entre ces deux vitesses peut être explicitée à l'aide de l'équation 3.9 qui permet d'exprimer $\frac{d\alpha(t)}{dt}$ en fonction de $\frac{d\theta(t)}{dt}$ et de la conservation du volume (équation 2.4) qui relie directement $\frac{d\theta(t)}{dt}$ à $\frac{dr(t)}{dt}$:

$$\frac{dr(t)}{dt} = f(\theta) \cdot \frac{d\theta(t)}{dt} \tag{3.9}$$

$$\text{avec} \quad f(\theta) = \left(\frac{3V}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{\cos\theta \cdot (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) - \sin^4\theta}{\left(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta\right)^{4/3}}$$

En admettant que la vitesse d'étalement linéaire est indépendante de la masse (ce qui est compatible avec les résultats du § II.6, chapitre 1 de cette partie) l'équation 3.9 fait apparaître un faible effet de la masse ($\sqrt[3]{m}$) sur $d\theta(t)/dt$.

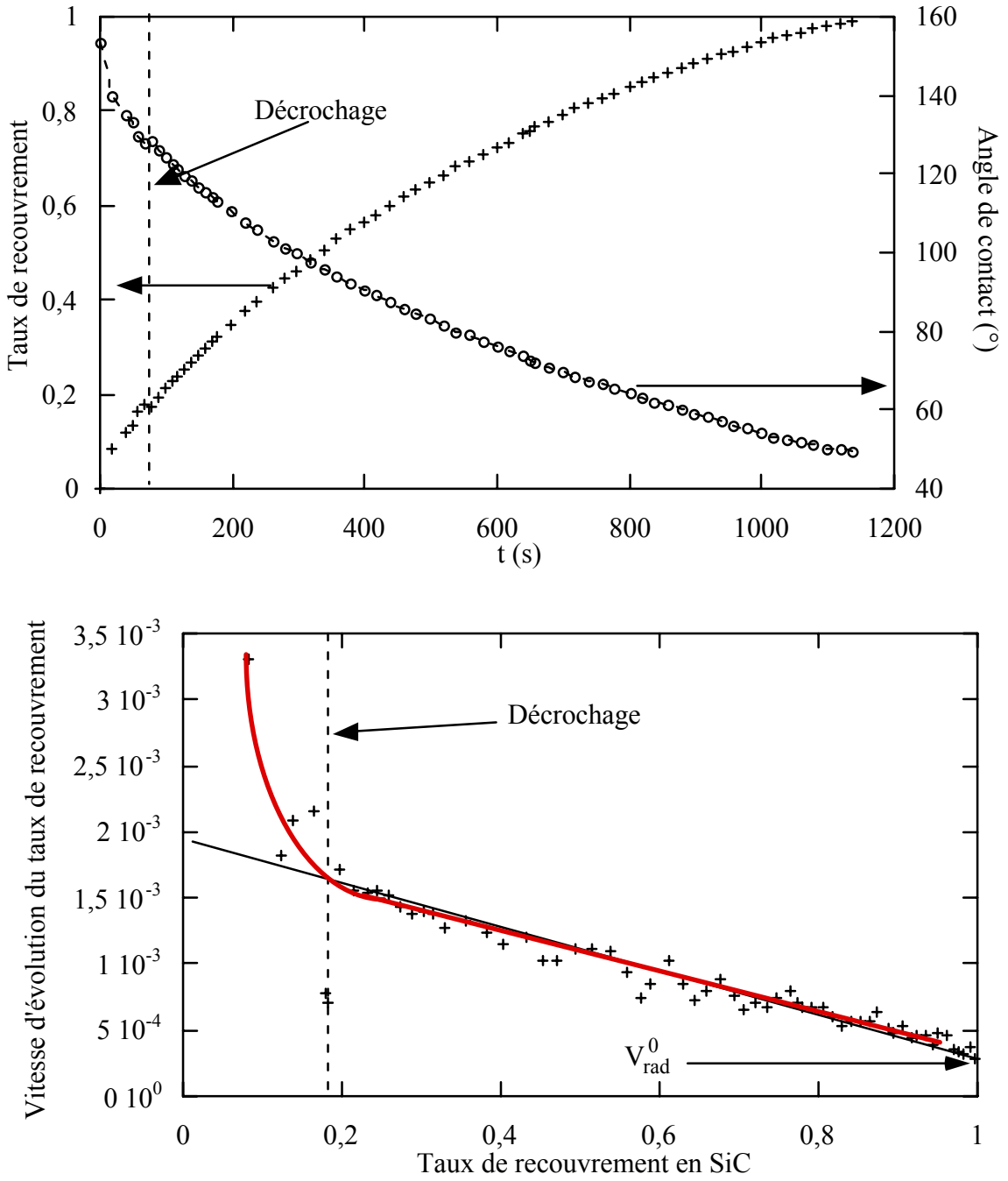


Figure 3.40: évolution du taux de recouvrement en SiC à la ligne triple et vitesse d'évolution de ce taux dans le cas du système Ni-63at%Si/C_v à 1146°C

Il existe donc une relation entre et , mais qui ne suffit pas à justifier la corrélation entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact c'est à dire le taux de recouvrement à la ligne triple car pour cela il est nécessaire de savoir quelle est la relation entre et α. La figure

3.40 présente les cinétiques d'évolution de α en fonction du temps et de en fonction de α obtenue par transformation de la cinétique d'évolution de l'angle de contact pour une cinétique expérimentale type. On a choisit une cinétique Ni-63at%Si/C car elle est faiblement perturbée par le décrochage.

On peut dans un premier temps s'interroger sur l'origine physique de l'allure de cette courbe, pour cela nous allons discuter des phénomènes mis en jeu pour les deux valeurs limites du domaine de variation de α. Pour les taux de recouvrement proches de l'unité, le front réactionnel et la ligne triple sont de plus en plus proches jusqu'à être confondus pour α=1. De ce fait, la vitesse d'étalement tend vers une constante qui est la **vitesse de croissance radiale** du carbure de silicium pour α=1. On peut également noter que l'approche des valeurs qui correspondent à α=1 ne se fait pas de façon asymptotique mais avec une pente constante. Pour les taux de recouvrement faibles, la surface du front réactionnel est très différente du périmètre de la goutte et varie de façon importante notamment en raison du phénomène de **germination**, ce qui explique que la vitesse d'évolution de α varie de façon importante: sur la figure 3.40, on observe que diminue fortement entre α=0 et α=0,2, ce qui correspond à l'intervalle entre θ^0 et 120°. Cette discussion aux limites du domaine de variation de α est en bon accord avec la microstructure de la couche de carbure de silicium formée qui révèle sur les figures 3.7 et 3.9b une prédominance de la croissance équiaxe aux forts angles (faibles taux de recouvrement) et une prédominance de la croissance colonnaire pour les petits angles (recouvrement important).

Les transformations de phase par germination/croissance sont généralement décrites à l'aide de l'expression Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) qui décrit ces transformations en exprimant la fraction transformée à l'aide des vitesses de germination et de croissance [Kolmogorov, 1937; Avrami, 1939; Johnson et Mehl, 1939; Avrami, 1940; Avrami, 1941]. En toute rigueur, la théorie JMAK fourni une solution statistique exacte de la fraction transformée dans le cas d'un échantillon de dimension infini lorsque le phénomène de germination est aléatoire dans la zone non transformée et que la vitesse de croissance est également constante jusqu'à ce que deux fronts de croissance se rencontrent. Il est bien évident que la transformation qui nous intéresse ici n'entre pas dans le cadre de la théorie JMAK du fait de l'absence d'homogénéité spatiale (domaine fini, germination non aléatoire et vitesse de croissance non constante). Récemment une solution alternative, la méthode du "cône temporel", a été développée par Cahn [Cahn, 1996]. Cette méthode permet l'obtention de solutions exactes dans le cas de domaines finis où les vitesses de germination et de croissance sont spatialement et temporellement dépendantes. Cependant, ce modèle n'a pas encore été appliqué à une transformation de phase se déroulant à la frontière d'un domaine en

extension qui est justement le cas qui nous intéresse. L'analyse détaillée que nous avons effectué dans le cadre de la théorie JMAK classique (voir annexe 7) nous permet simplement de conclure sur la faible dimensionalité du système puisque le coefficient d'Avrami obtenu est proche de 1. Néanmoins, étant donné les restrictions faites ci-dessus sur l'application de la théorie JMAK à la transformation de phase qui nous intéresse nous n'avons pas poursuivi l'analyse.

Dans le cadre de l'interprétation que nous proposons et qui relie la cinétique de la formation du carbure mouillable à l'interface liquide/solide à la cinétique d'étalement, il est normal que des paramètres thermodynamiques comme la température ou l'activité du silicium influencent les cinétiques d'étalement. Afin d'approfondir la relation entre la vitesse de la transformation et la cinétique d'étalement et de formaliser l'influence des paramètres thermodynamiques, nous allons nous placer dans le cas simple des taux de recouvrement élevés, où la germination est négligeable, et nous intéresser au mécanisme de la réaction chimique qui conduit à la croissance du carbure. Cette discussion devra également nous permettre d'expliquer l'influence de la structure du substrat de carbone sur la cinétique d'étalement par le biais de son effet sur les étapes du mécanisme réactionnel.

III.2.2 - Mécanisme réactionnel pour α proche de 1

Nous allons décomposer la réaction de formation du carbure de silicium en différentes étapes élémentaires pour formaliser l'expression de la vitesse de croissance du carbure et déterminer l'étape réactionnelle qui limite la vitesse de transformation, et donc celle de l'étalement réactif des alliages Me-Si sur le carbone vitreux ou graphite. Néanmoins, avant de discuter de la cinétique il convient de définir le cadre dans lequel nous allons nous placer. La configuration qui nous intéresse ici est représentée sur la figure 3.41. Nous nous intéressons à la zone de l'interface où a lieu la transformation, c'est à dire la zone mixte. Dans cette zone le carbone, le carbure et le liquide sont en contact. Sur la figure 3.41 sont représentés les différents flux qui seront considérés par la suite: le flux de dissolution du carbone, le flux de croissance du carbure de silicium et les flux de diffusion à courte et à longue distance. Les flux diffusionnels de silicium dans la phase liquide ne sont pas représentés étant donné qu'ils ne peuvent être limitant pour ces systèmes vu les fortes teneurs en silicium des alliages utilisés (cf annexe 6). Compte tenu de la différence entre les coefficients de diffusion en phase liquide et solide, on négligera le flux de carbone à travers le produit de réaction. De même un calcul simple à partir d'une valeur du coefficient de diffusion du carbone dans le liquide de 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ effectué en l'absence de réaction montre qu'il suffit de 10^{-2} s pour obtenir la concentration en carbone maximale à une distance de 10 μm de l'interface liquide/carbone.

Par conséquent on pourra considérer que dans la couche interfaciale du liquide qui nous intéresse, la concentration volumique en carbone est constante (à l'exception de la zone du liquide très proche de l'interface de croissance). Une vérification de ce calcul sera apportée ultérieurement (§ III.2.5.b) à l'aide d'une modélisation numérique de la diffusion du carbone dans ce système.

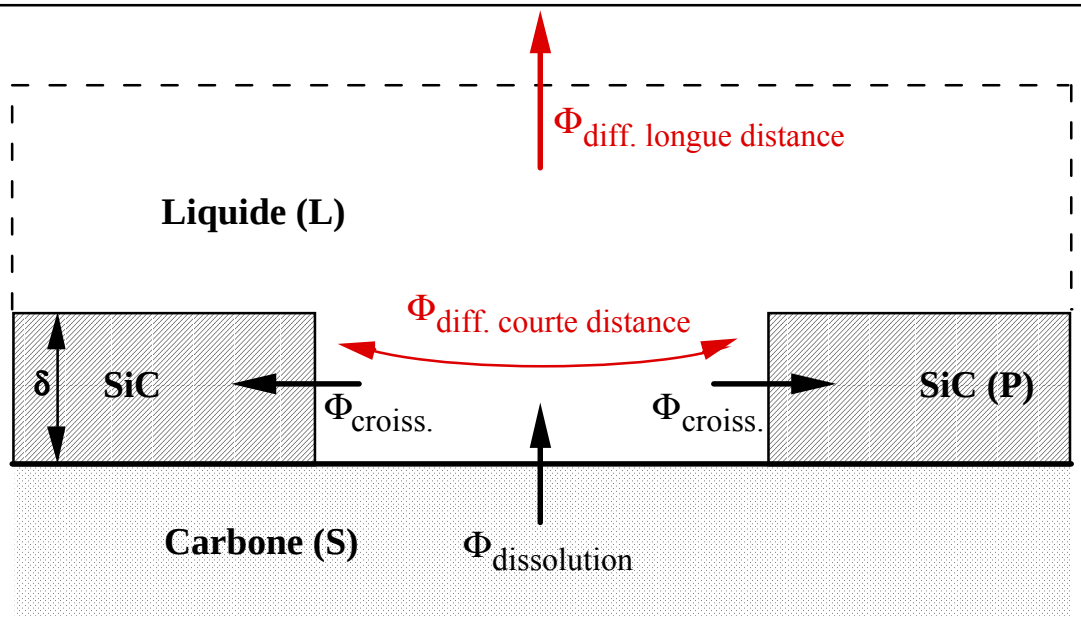


Figure 3.41: configuration de la zone mixte utilisée au cours de la discussion sur le mécanisme réactionnel (dissolution et croissance)

La réaction globale de la transformation que nous allons considérer est la formation du carbure de silicium à partir du silicium dissous dans le liquide et du carbone solide (réaction 3.10):

$$((\mathrm{Si})) + \langle \mathrm{C} \rangle \leftrightarrow \langle \mathrm{SiC} \rangle \tag{3.10}$$

Nous décomposons le mécanisme réactionnel en deux étapes interfaciales et une étape diffusionnelle. Les étapes interfaciales sont:

(i) la dissolution du carbone dans le liquide à l'interface solide/liquide que nous noterons S/L (équation 3.1),

(ii) l'attachement atomique des atomes de silicium et de carbone sur les sites de croissance du SiC à l'interface produit de réaction/liquide que nous noterons P/L (équation 3.2).

L'étape de diffusion consiste en la diffusion du carbone dans le liquide de la première interface réactionnelle à la deuxième.

Etapes réactionnelles: interface S/L $\langle C\rangle \leftrightarrow ((C))$ (3.1)

interface P/L $((C)) + ((Si)) \leftrightarrow \langle SiC\rangle$ (3.2)

Etape diffusionnelle: $S/L \xrightarrow{((C))} P/L$

La vitesse réactionnelle $\square$ ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) de la réaction 3.2 s'exprime à partir des activités des réactifs et des produits de la réaction à l'interface de croissance ainsi que des constantes cinétiques "vers la gauche" et "vers la droite" (nous considérerons dans un premier temps que les constantes cinétiques ne sont fonctions que de la température) [Richardson, 1974]:

$$\square \quad (mol.m^{-2}.s^{-1}) \tag{3.11}$$

Les exposants P/L indiquent ici que les valeurs des activités sont prises à l'interface de croissance produit de réaction (carbure)/liquide. **Ces activités sont référées au carbone graphite solide et au silicium liquide**. On peut noter que la teneur en silicium des alliages est suffisamment importante pour être une constante dans l'ensemble de la goutte et pendant toute la durée d'une expérience ce qui implique que l'activité du silicium en volume et aux interfaces est un paramètre au même titre que la température, elle sera par la suite notée a_{Si} (cf annexe 6). A l'équilibre de la réaction d'attachement atomique, c'est à dire au point E sur la figure 3.30, $\Phi_a = 0$ ce qui conduit à une relation entre les constantes cinétiques:

$$\overleftarrow{k} = \overrightarrow{k} \cdot \frac{a^E_{((Si))} \cdot a^E_{((C))}}{a_{\langle SiC\rangle}} \tag{3.12}$$

L'équation 3.13 qui caractérise l'équilibre du carbure de silicium avec le liquide (de constante K) est valable tout le long de la ligne IB (cf figure 3.30) et en particulier au point I pour lequel l'activité du carbone est fixée et égale à l'unité du fait de l'équilibre avec le carbone solide.

$$K = \frac{a_{((Si))} \cdot a_{((C))}}{a_{\langle SiC\rangle}} \tag{3.13}$$

De ce fait l'équation 3.12 peut être simplifiée en exprimant le produit des activités du silicium et du carbone dans le liquide au point I plutôt qu'au point E puisqu'elles y sont bien connues (avec en particulier $a^I_{((C))} = 1$ soit $a^E_{((Si))} \cdot a^E_{((C))} / a_{\langle SiC\rangle} = a^I_{((Si))} \cdot a^I_{((C))} / 1 = a^I_{((Si))}$). La constante $\overrightarrow{k}$ sera dorénavant notée k_a où l'indice a indique que cette constante cinétique est celle de l'étape d'attachement atomique.

Finalement, en combinant 3.11, 3.12 et 3.13 on obtient l'équation 3.14 qui exprime la vitesse de l'étape d'attachement atomique 3.2:

$$\Phi_a = k_a \cdot (a^{P/L}_{((C))} \cdot a_{Si} - a^{I}_{Si}) \quad (\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \tag{3.14}$$

Par un raisonnement analogue on exprime la vitesse de dissolution Φ_d du carbone dans le liquide par l'équation 3.15:

$$\Phi_d = k_d \cdot (a^{D}_{((C))} - a^{S/L}_{((C))}) = k_d \cdot (1 - a^{S/L}_{((C))}) \tag{3.15}$$

où k_d est la constante cinétique de la réaction de dissolution et $a^{S/L}_{((C))}$ est l'activité du carbone dans le liquide à l'interface de dissolution carbone/liquide. Les équations 3.14 et 3.15 montrent qu'à température et activité du silicium fixées, les seules variables du système sont les activités du carbone aux interfaces de dissolution et de croissance. Dans un premier temps nous considérerons que la diffusion à courte distance entre les deux interfaces est suffisamment rapide pour que ces deux activités soient égales (l'influence de la diffusion à courte distance sera discutée ultérieurement). Dans ce cas, une fois le régime transitoire achevé, un régime stationnaire caractérisé par une activité constante du carbone dans la zone de liquide où a lieu la transformation peut s'établir.
Cette activité du carbone, notée $a_{((C))}$, peut être définie par l'égalité du flux intégral de croissance $\Phi_a S_a$ et du flux intégral de dissolution $\Phi_d S_d$, où S_a et S_d représentent respectivement les aires des interfaces de croissance et de dissolution:

$$a_{((C))} = \frac{k_d + \beta \cdot k_a \cdot a^{I}_{Si}}{k_d + \beta \cdot k_a \cdot a_{Si}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{S_a}{S_d} \tag{3.16}$$

ce qui conduit pour la vitesse de croissance du carbure en régime stationnaire à l'expression 3.17:

$$\Phi_a = \frac{k_d \cdot k_a \cdot (a_{Si} - a^{I}_{Si})}{k_d + \beta \cdot k_a \cdot a_{Si}} = \frac{\frac{k_d}{\beta} \cdot k_a \cdot (a_{Si} - a^{I}_{Si})}{\frac{k_d}{\beta} + k_a \cdot a_{Si}} \tag{3.17}$$

Cette équation fait apparaître deux cas extrêmes:
(i) si $k_a \cdot a_{Si} << k_d / \beta$, l'équation 3.17 devient:

$$\Phi_a = k_a \cdot (a_{Si} - a_{Si}^I) \tag{3.18}$$

ce qui montre, à l'aide de l'équation 3.14 que l'activité du carbone à l'interface de dissolution (et de croissance) est égale à 1. En d'autres termes le liquide a la composition du point D (figure 3.30) et la vitesse de croissance du carbure est limitée par l'étape d'attachement atomique.
(ii) si $k_d / \beta << k_a \cdot a_{Si}$ l'équation 3.17 peut se simplifier en:

$$\Phi_a = \frac{k_d}{\beta} \cdot \left(1 - \frac{a_{Si}^I}{a_{Si}}\right) \tag{3.19}$$

En appliquant 3.13 au point I et au point E il vient $a_{Si}^I = \frac{a_{((Si))}^E \cdot a_{((C))}^E}{a_{\langle SiC \rangle}}$ ce qui montre, en comparant l'expression 3.19 à l'équation 3.15, que lorsque $k_d / \beta << k_a \cdot a_{Si}$ alors $\Phi_a = \frac{1}{\beta} \cdot \Phi_d$ avec Φ_d dans le cas où $a_{((C))}^{S/L} = a_{((C))}^E$. En d'autres termes, dans ce second cas limite la composition du liquide est proche de celle du point E et la vitesse de croissance stationnaire est limitée par l'étape de dissolution du carbone dans le liquide.
On peut également noter que l'influence de l'alimentation en carbone du front de croissance latéral des dendrites apparaît dans l'équation 3.17 par l'intermédiaire du paramètre β qui représente le rapport de la surface de croissance sur la surface de dissolution. Ainsi on constate bien, conformément à ce que nous proposions au paragraphe III.2.1 par l'intermédiaire de l'équation 3.8, que lorsque le taux de recouvrement augmente, c'est à dire lorsque la valeur de β augmente, la valeur de Φ_a diminue.

III.2.3 - Confrontation avec les cinétiques expérimentales

L'objectif de cette section est d'utiliser le mécanisme réactionnel détaillé précédemment ainsi que l'équation 3.17 qui formalise l'effet de la température et de l'activité du silicium sur la vitesse de croissance latérale des plaquettes de carbure pour analyser les cinétiques expérimentales. L'analyse générale effectuée dans le paragraphe III.2.1 a montré que cette vitesse n'est pas constante mais fonction décroissante du taux de recouvrement α c'est à dire de l'environnement des dendrites (cf équation 3.8). Or des trois processus élémentaires pouvant influencer cette vitesse (dissolution du carbone, diffusion entre les deux interfaces et attachement atomique sur le front de croissance) seules la dissolution et la diffusion peuvent dépendre directement ou indirectement de cet environnement. Les énergies

d'activation caractérisant le régime quasi-linéaire étant de 255 ± 30 kJ.mol^{-1} soit un ordre de grandeur supérieur aux valeurs caractérisant de façon classique la diffusion dans les métaux liquides, nous pouvons considérer que la diffusion entre les deux interfaces n'est pas un processus limitant (une confirmation sera apportée § III.2.5). Par conséquent, le contrôle de la cinétique de croissance du carbure pour α proche de 1 doit être assuré soit par la dissolution seule soit de façon conjointe par la dissolution et l'attachement atomique.

III.2.3.a - Cas du carbone vitreux C_v

Nous nous intéresserons ici au système qui est au centre de l'étude, à savoir le système Cu-Si/C_v. Néanmoins, l'effet de la matrice de l'alliage sera aussi évoqué à la fin de cette discussion.

Selon notre interprétation du régime RVD, pour les faibles angles, lorsque le taux de recouvrement tend vers 1 la vitesse d'étalement quasi-linéaire tend vers une valeur constante $V^0(\alpha = 1)$ qui est reliée à la vitesse de croissance radiale pour α=1 des dendrites de carbure de silicium. La dépendance entre les deux vitesses peut être exprimée à l'aide de l'expression donnée dans l'équation 3.17 corrigée d'un facteur de proportionnalité qui n'est autre que le volume molaire du produit de réaction ($V_{SiC}^m = 1{,}24 \cdot 10^{-5}$ mol.m^{-3}):

$$\frac{dr(t)}{dt} = V_{SiC}^m \cdot \Phi_a = V_{SiC}^m \cdot \frac{\frac{k_d}{\beta} \cdot k_a \cdot (a_{Si} - a_{Si}^I)}{\frac{k_d}{\beta} + k_a \cdot a_{Si}} \tag{3.20}$$

Dans le cas d'un contrôle de la cinétique par l'étape de dissolution seule (équation 3.19) on obtient:

$$\frac{dr(t)}{dt} = V_{SiC}^m \cdot k_d \cdot (1 - a_{((C))}^E) = V_{SiC}^m \cdot \frac{k_d}{\beta} \cdot (1 - \frac{a_{Si}^I}{a_{Si}}) \tag{3.21}$$

La figure 3.42 présente en fonction du paramètre $\left(1 - a_{Si}^I / a_{Si}\right)$ les vitesses d'étalement à θ=60°, c'est à dire pour des taux de recouvrement α proches de 1, de quatre alliages Cu-Si (25, 30, 40 et 50at%) sur le carbone vitreux à une température de 1150°C. Les expériences ont été réalisées avec la méthode de la goutte déposée ou transférée mis à part celle concernant l'alliage Cu-25at%Si (activité du silicium 0,08) pour laquelle la technique employée est la goutte posée classique [Landry, 1995].

Nous constatons sur cette figure que les valeurs expérimentales de la vitesse d'étalement sont correctement décrites par l'équation 3.21 pour les alliages les moins riches en silicium avec

une constante cinétique $k'_d = \frac{k_d}{\beta} = 0,027 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ mol.m^{-2}.s^{-1}. En revanche, les vitesses d'étalement divergent fortement pour les teneurs en silicium $x_{Si} \geq 0,5$. Sur cette figure nous avons également porté la valeur de la vitesse d'étalement obtenue pour le silicium pur à 1420°C. Ne connaissant pas l'énergie d'activation apparente du phénomène d'étalement du silicium pur sur le carbone vitreux, nous avons corrigé la valeur à 1420°C pour la ramener à 1150°C à l'aide d'une énergie d'activation de 250 ± 50 kJ.mol^{-1}. Cette valeur semble plausible compte tenu des valeurs déterminées pour les alliages Me-Si (cf tableau 3.2).

Toutefois, il est important de remarquer qu'en procédant de cette façon on effectue une double extrapolation: tout d'abord en température puisqu'on utilise l'énergie d'activation mesurée entre 1100°C et 1250°C à la température de 1420°C, mais également en activité car les énergies d'activation connues ont été mesurées pour des alliages Me-Si dont l'activité en silicium est inférieure à 0,45. Pour cette raison nous n'utiliserons pas la vitesse d'étalement du silicium pur pour tirer des conclusions sur le mécanisme réactionnel, nous chercherons simplement à savoir si les résultats obtenus pour le silicium pur sont compatibles avec les conclusions issues de l'étude des alliages.

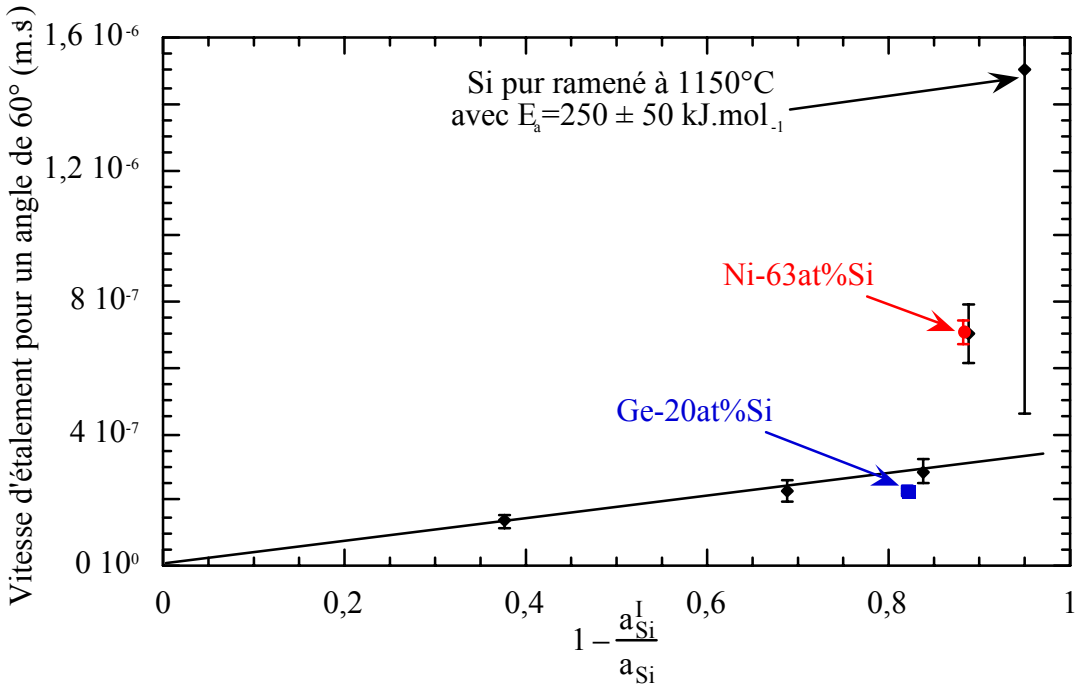


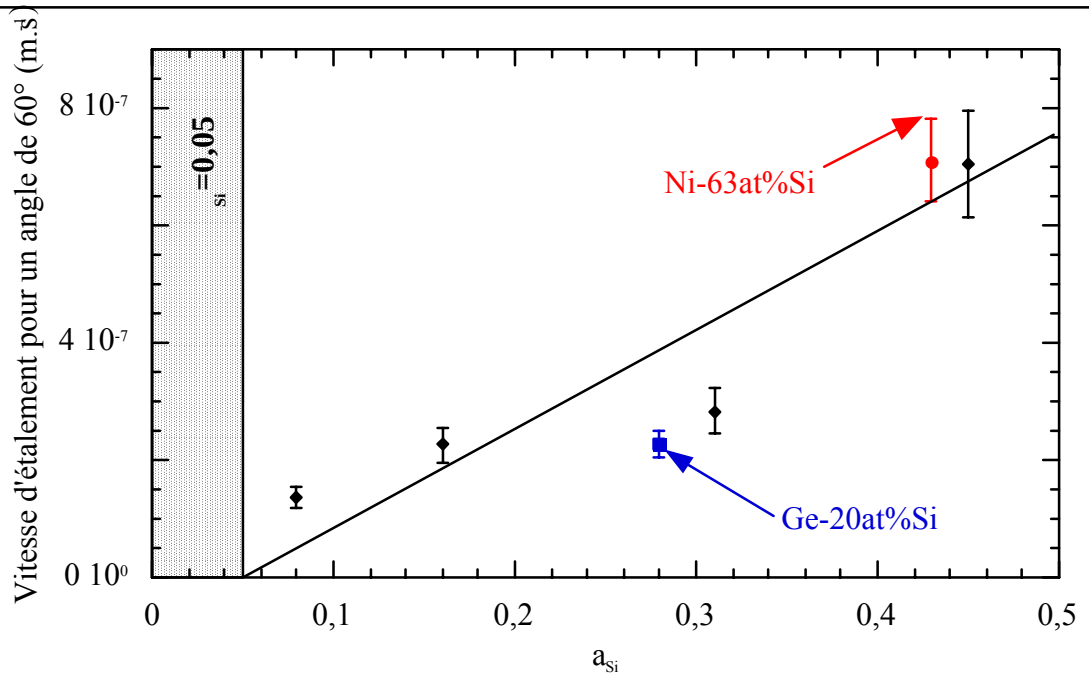
Figure 3.42: vitesse d'étalement des alliages Cu-Si (25, 30, 40 et 50 at%) sur le carbone vitreux à 1150°C au cours du régime quasi-linéaire pour θ=60° en fonction du paramètre $1 - a^I_{Si} / a_{Si}$. Sont également reportées les vitesses obtenues à la même température pour les alliages Ge-20at%Si et Ni-63at%Si ainsi que la valeur du silicium pur ramené à 1150°C avec une énergie d'activation de 250 ± 50 kJ.mol^{-1}

Il existe au moins deux hypothèses pouvant expliquer cette divergence:
(i) la première est que la constante cinétique k_d n'est pas seulement fonction de la température mais également de la composition de l'alliage liquide. Le rôle du silicium serait alors de catalyser la dissolution par une chimisorption sur les sites actifs de la surface du carbone, chimisorption susceptible d'affaiblir la liaison des atomes de carbone sur ces sites avec le reste du solide. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que le silicium peut effectivement établir des liaisons covalentes avec les atomes de carbone. La relation entre k_d et l'activité du silicium n'est pas connue mais en admettant la forme la plus simple, linéaire du type $k_d = a_{Si} \cdot f(T)$, nous obtenons pour la vitesse de la ligne triple (équation 3.21 avec β constant) une dépendance linéaire en fonction de a_{Si}

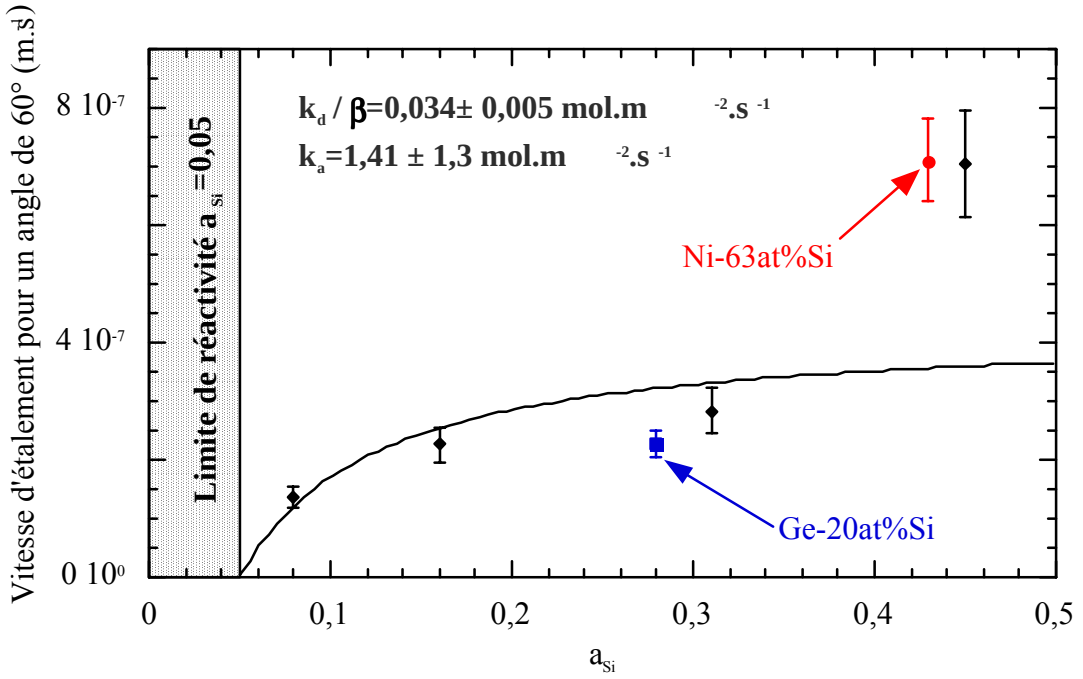
$$\frac{dr(t)}{dt} = V_{SiC}^{m} \cdot \frac{a_{Si} \cdot f(T)}{\beta} \cdot (1 - \frac{a_{Si}^{I}}{a_{Si}}) = V_{SiC}^{m} \cdot \frac{f(T)}{\beta} \cdot (a_{Si} - a_{Si}^{I}) \qquad (3.22)$$

qui est compatible avec les résultats expérimentaux (figure 3.43a). Notons que l'extrapolation de la droite au silicium pur conduit à une vitesse de 16.10^{-7} m.s-1 en bon accord avec la valeur expérimentale de 15.10^{-7} $m.s^{-1}$. On peut remarquer que dans ce cas on tombe sur une expression analogue à celle que l'on obtiendrait à partir de l'équation 3.18 dans le cas d'un contrôle par l'étape d'attachement atomique. Cependant, un tel mécanisme de contrôle n'est pas en mesure d'expliquer la corrélation entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact, ni l'accélération des vitesses aux angles élevés. Par conséquent, l'éventualité d'un contrôle de la cinétique réactionnelle par l'étape d'attachement atomique seule n'est pas envisageable.
(ii) une deuxième hypothèse est que le contrôle de la cinétique de croissance du carbure est mixte et qu'il peut donc être décrit par l'équation 3.20. Cette équation fait intervenir deux paramètres inconnus k_a et k_d/β. La courbe présentée sur la figure 3.43b correspond au meilleur lissage des points expérimentaux par une fonction du type de celle présentée dans l'équation 3.20. Ce lissage est obtenu en pondérant chaque point expérimental par la valeur de l'erreur standard, celle-ci étant prise égale à 10% de la valeur mesurée (incertitude de 5% sur la mesure intrinsèque et incertitude de 5°C sur la température de travail qui, combinée avec une énergie d'activation de 250 $kJ.mol^{-1}$ environ, amène une incertitude supplémentaire de 5% sur la vitesse). Pour les angles proches de 60°, c'est à dire les taux de recouvrement proches de 1, on sait que le front réactionnel et la ligne triple sont presque confondus ce qui signifie que la dimension de S_d à l'échelle du processus de transformation (celle de la pointe d'une dendrite) est nanométrique. De plus l'épaisseur de la couche de carbure qui se forme et qui peut s'apparenter à S_a est au minimum de quelques nanomètres (pour pouvoir être considérée comme une phase 3D) et au maximum de quelques dizaines de nanomètres (nous reviendrons

sur ce point au cours de la discussion sur l'influence de la diffusion à courte distance au § III.2.5).



(a)



(b)

Figure 3.43: vitesse d'étalement des alliages Cu-Si sur le carbone vitreux à 1150°C en fonction de l'activité du silicium dans l'alliage. (a) représentation de l'équation 3.21 décrivant

le cas où la constante de dissolution est proportionnelle à a_{Si}, (b) représentation de l'équation 3.20 décrivant le cas d'un contrôle mixte de la croissance du carbure

De ce fait on sait que $\beta=S_d/S_a>1$ mais sa valeur exacte n'est pas importante pour le lissage des résultats expérimentaux du fait que c'est le rapport k_d/β qui intervient dans les équations 3.20 et 3.21.

L'observation de la figure 3.43b appelle deux remarques:

(i) on constate tout d'abord que les résultats expérimentaux sont compatibles avec la fonction homothétique présente dans l'équation 3.20, au moins pour les alliages où l'activité du silicium est faible.

(ii) L'équation 3.20 représente la vitesse d'étalement à $\theta=60°$ dans le cas d'une vitesse de croissance du carbure de silicium stationnaire. Nous avons vu qu'à cette vitesse stationnaire correspond une et une seule concentration en carbone définie par l'équation 3.16. Ainsi, en injectant les valeurs de la constante cinétique k_a et du paramètre k_d/β présentées sur la figure 3.43b dans cette équation 3.16 il est possible de situer la composition en carbone du point expérimental entre E et D à l'aide d'un paramètre ε_C (cf figure 3.30):

$$\varepsilon_C = \frac{x_C^{exp} - x_C^E}{x_C^D - x_C^E} \tag{3.23}$$

où x_C^{exp} est la valeur réelle, non connue, de la concentration en carbone à l'interface de dissolution carbone/liquide. Plus le rapport ε_C est faible, c'est à dire plus x_C^{exp} est proche de la composition du point E, et plus la dissolution joue un rôle important dans le contrôle de la cinétique réactionnelle. Dans notre cas, en prenant les valeurs de k_d/β et k_a de la figure 3.43, il apparaît que ce rapport varie de 0,7 pour x_{Si}=0,25 à 0,2 pour x_{Si}=0,5. Ces valeurs semblent indiquer la possibilité d'un contrôle mixte de la cinétique de croissance du carbure.

Les conclusions tirées à partir du cas des alliages Cu-Si sont également valables pour les alliages Ge-Si et Me-Si. On constate en effet sur la figure 3.42 que les vitesses d'étalement expérimentales obtenues pour ces alliages sont proches de celles obtenues dans le système Cu-Si/C à activité du silicium et température égales. Ainsi, si la matrice métallique a un effet sur la cinétique d'étalement celui-ci reste limité.

En résumé, de l'analyse des résultats expérimentaux il ressort que la croissance du carbure de silicium à la ligne triple est limitée par la dissolution du carbone, la constante cinétique de dissolution dépendant alors non seulement de la température mais aussi de l'activité du

silicium.Toutefois, nous ne pouvons pas exclure une contribution de l'étape d'attachement atomique, établissant ainsi un régime de contrôle mixte

III.2.3.b - Cas du carbone graphite

Le cas du carbone graphite sera traité en relation avec le carbone vitreux. Il est en effet difficile d'exploiter seuls les résultats obtenus pour ce type de substrat en raison de la forte infiltration du liquide entre les feuillets graphitiques. Cette infiltration perturbe très fortement la cinétique pour les angles inférieurs à 60° sans que l'on puisse être sûr qu'elle n'intervient pas auparavant. De plus, du fait de cette infiltration, il n'est pas possible de dissoudre la goutte une fois l'étalement achevé pour visualiser l'interface liquide/solide en vue de dessus. Or nous avons vu dans le cas du carbone vitreux que cette analyse de la microstructure de la couche réactionnelle est riche en enseignements concernant la cinétique d'étalement.

La première constatation qui s'impose concernant les cinétiques d'étalement des alliages sur le carbone graphite est qu'à température et activité du silicium égales, la vitesse d'étalement est inférieure d'un rapport 5 à celle obtenue sur le carbone vitreux à θ=100° et d'un rapport 8 pour θ=60°. Ce comportement est confirmé pour le silicium pur pour lequel un rapport 5 est observé entre les vitesses d'étalement obtenues pour θ=60° sur les deux types de substrat de carbone.

Cette différence entre les deux formes allotropiques de carbone utilisées au cours de cette étude est corroborée par l'influence de la température sur la cinétique d'étalement. Alors que l'énergie d'activation caractérisant l'étalement des alliages Cu-50at%Si sur le carbone vitreux est de 255 ± 30 $kJ.mol^{-1}$, elle est de 365 ± 30 $kJ.mol^{-1}$ sur le carbone graphite.

De plus, on peut également remarquer que les courbes expérimentales obtenues sur le carbone vitreux et le carbone graphite se distinguent par leur allure à t=0 s. En effet, si sur le carbone vitreux la vitesse est alors très importante et fortement décroissante, on constate sur le carbone graphite l'existence d'un palier de quelques dizaines de secondes pendant lequel aucun étalement se produit (cf figure 3.13).

L'équation 3.20 que nous avons utilisée pour décrire les cinétiques expérimentales obtenues sur le carbone vitreux est a priori toujours valable sur le carbone graphite, à condition bien entendu que les hypothèses concernant la stationnarité et la configuration de l'interface liquide/solide soient vérifiées. On peut même ajouter que la valeur de la constante k_a de l'étape d'attachement atomique est la même pour les deux substrats puisque le carbone solide n'intervient pas dans cette étape.

En revanche, étant donné que la dissolution s'initie et se développe à partir des défauts de la structure cristalline, la constante cinétique k_d qui caractérise l'étape de dissolution du carbone dans le liquide est fortement dépendante de la structure du substrat.
Ces différents points nous amènent à suggérer que l'étalement des alliages Cu-Si sur le carbone graphite peut être décrit par le même type de mécanisme que celui développé dans le cas du carbone vitreux mais avec une constante cinétique de dissolution du carbone inférieure. Dans ce cas, nous pouvons considérer que la dissolution est l'étape limitante de la cinétique réactionnelle sur le carbone graphite. Il est alors possible d'estimer le paramètre k_d^g / β relatif à la dissolution du carbone graphite à partir de la vitesse expérimentale et de l'équation 3.21.
Le tableau 3.8 présente les vitesses d'étalement linéaire mesurées sur le carbone graphite ainsi que l'estimation qui peut être faite du paramètre k_d^g / β. Il apparaît bien que dans le cas du carbone graphite, pour un alliage Cu-50at%Si celui-ci est inférieur d'un facteur 3,5 à sa valeur dans le cas du carbone vitreux. Le paramètre de dissolution k_d^g / β est donc inférieur de plus d'un ordre de grandeur (un facteur 180) à la constante k_a qui rappelons-le reste la même dans les deux cas (k_a =1,41 ± 1,3 mol.m^{-2}.s^{-1}).

	Vitesse expérimentale pour θ=60° (m.s^{-1})	Estimation de k_d^g / β (mol.m^{-2}.s^{-1})
Cu-50at%Si/C_g T=1150°C	8,6.10^{-8} (C_v=8,7.10^{-7})	0,0078 (C_v=0,027)

Tableau 3.8: vitesse d'étalement pour θ=60° et valeur du paramètre de dissolution dans le cas du carbone graphite pour l'alliage Cu-50at%Si à 1150°C calculée à partir de l'équation 3.21 (les valeurs correspondantes obtenues pour le carbone vitreux sont également indiquées)

Ce résultat concernant l'alliage Cu-50at%Si peut être étendu au silicium pur pour lequel on observe les mêmes rapports de vitesses entre les deux formes allotropiques de carbone. Ces résultats indiquent que sur le carbone graphite c'est la dissolution et la **dissolution seule qui contrôle la cinétique** réactionnelle pour l'ensemble des alliages Cu-Si jusqu'au silicium pur. Dans ce cas, le palier que nous avons indiqué sur les courbes expérimentales à t=0 s dans le cas du carbone graphite peut se comprendre comme correspondant au temps nécessaire pour faire évoluer la teneur en carbone de l'alliage vers la limite de réactivité x_C^E.

III.2.3.c - Conclusions

Dans cette section nous avons montré que pour les angles faibles, c'est à dire pour les taux de recouvrement proches de 1, il est possible d'établir une relation simple, équation 3.21, entre la vitesse d'étalement linéaire et la vitesse de croissance radiale stationnaire de la

cinétique réactionnelle de formation du carbure de silicium dans l'hypothèse d'un contrôle par l'étape de dissolution du carbone.
Si la relation 3.21 permet de décrire convenablement l'évolution de la vitesse de la ligne triple sur le carbone vitreux en fonction de l'activité du silicium pour les alliages dont la teneur en silicium est inférieure à 50at%, ceci n'est plus possible pour les alliages plus riches en silicium. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer cette impossibilité la première étant le rôle **catalytique** du silicium dans le processus de dissolution (non pris en compte dans l'équation 3.19) et la deuxième l'éventualité d'un **contrôle réactionnel mixte**.
Dans la mesure où la dissolution du carbone joue un rôle prépondérant ou en tout cas important dans le contrôle de la cinétique de croissance du carbure à la ligne triple, on doit s'attendre à une influence marquée de la cristallographie du substrat sur cette croissance. C'est bien ce que nous constatons expérimentalement avec le carbone graphite, matériaux contenant moins de défauts susceptibles de constituer des sites initiateurs de la dissolution.

III.2.4 - Influence de la diffusion à courte distance

La possibilité que la diffusion à courte distance puisse jouer un rôle dans le mécanisme de croissance du carbure de silicium est évident lorsque l'on compare les concentrations volumiques en carbone du liquide et du carbure: alors que la teneur du liquide en carbone ne peut dépasser la valeur de 26 $mol.m^{-3}$ (cas du silicium pur), la concentration volumique dans le carbure de silicium est de 8.10^4 $mol.m^{-3}$. Dans ces conditions, le front de croissance liquide/carbure doit se maintenir à une distance la plus faible possible du substrat de carbone initial.
Nous allons donc essayer d'estimer la valeur de la distance entre l'interface de dissolution liquide/carbone et l'interface de croissance liquide/carbure pour laquelle la croissance devient impossible. Cette distance sera une bonne estimation de l'épaisseur de la couche de carbure qui se forme initialement à la ligne triple et à l'intérieur de la zone mixte.

III.2.4.a - Traitement analytique

Pour estimer cette distance limite nous devons comparer le flux de carbone consommé à l'interface de croissance au flux de diffusion entre les deux interfaces. Pour cela on se place dans le cas du carbone vitreux. On fera également l'hypothèse que nous sommes dans un régime de diffusion quasi-stationnaire, c'est à dire que le gradient de concentration en carbone entre les deux interfaces peut être considéré comme étant constant. Notons respectivement $C_C^{S/L}$ et $C_C^{P/L}$ les concentrations volumiques en carbone aux interfaces de dissolution et de croissance, alors l'égalité des flux de croissance et de diffusion s'exprime par l'équation 3.24

où D est le coefficient de diffusion du carbone dans le liquide, δ la distance entre les deux interfaces et Φ_a le flux réactionnel à l'interface liquide/carbure qui produit à la ligne triple la couche de carbure efficace pour le processus de mouillage:

$$\Phi_a = \frac{D \cdot \left(C_C^{S/L} - C_C^{P/L}\right)}{\delta} \tag{3.24}$$

Le flux de croissance Φ_a sera donné comme une constante le long de l'interface liquide/carbure que la diffusion à courte distance entre les deux interfaces doit satisfaire. Dans ce cas, on voit sur la figure 3.44 qui schématise le profil de concentration en carbone entre les deux interfaces, que plusieurs profils vérifient l'équation 3.24 (la configuration que nous considérons sur la figure 3.44 est simplifiée puisque nous ne prenons pas en compte le fait que les surfaces de dissolution et de croissance sont perpendiculaires entre elles). En revanche, lorsque la distance entre les deux interfaces augmente, il est nécessaire pour maintenir un flux de diffusion constant (vitesse de croissance et donc d'étalement constante) que le gradient de concentration de carbone reste constant, ce qui signifie que la valeur de $C_C^{P/L}$ diminue. Lorsque la distance entre les deux interfaces atteint la valeur de δ^*, telle que $C_C^{P/L} = C_C^E$ la diffusion à courte distance ne permet plus d'assurer un flux de croissance Φ_a et dans cette approche simplifiée on considérera que la croissance s'arrête.
L'équation 3.25 donne la valeur de δ^* pour un flux réactionnel Φ_a donné:

$$\delta^* = \frac{D \cdot \left(C_C^{S/L} - C_C^E\right)}{\Phi_a} \tag{3.25}$$

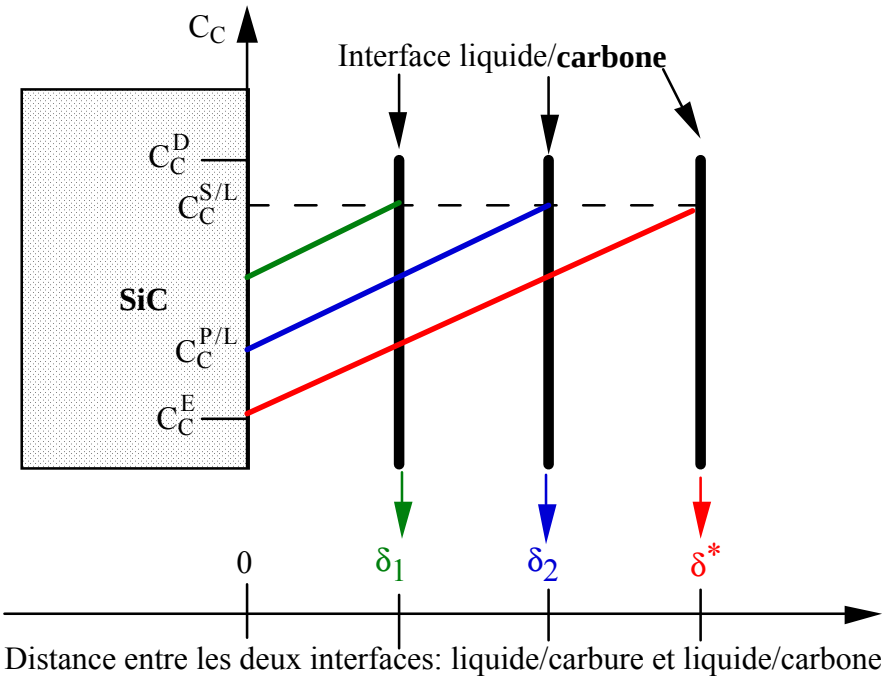


Figure 3.44: représentation schématique du profil de concentration en carbone entre les deux interfaces de dissolution et de croissance et évolution de ce profil lorsque la distance entre les deux interfaces augmente

Cas du carbone vitreux:

Nous avons montré dans la section précédente que la dissolution joue un rôle important voire prédominant dans le contrôle de la cinétique réactionnelle, par conséquent nous ne sommes pas en mesure de connaître la valeur de $C_C^{S/L}$ dont on sait seulement qu'elle est sur la ligne ED (cf figure 3.30). Pour nous affranchir de la connaissance exacte de $C_C^{S/L}$, nous allons utiliser sa position relative sur la ligne ED à l'aide de la grandeur ε_C (cf équation 3.23) exprimée cette fois en concentration volumique:

$$\varepsilon_{C_v} = \left(\frac{C_C^{S/L} - C_C^E}{C_C^D - C_C^E} \right)_{C_v} \tag{3.26}$$

l'équation 3.25 devient alors:

$$\delta^* = \frac{D \cdot \varepsilon_{C_v} \cdot \left(C_C^D - C_C^E \right)}{\Phi_a^{C_v}} \tag{3.27}$$

Nous avons vu que le contrôle réactionnel est soit mixte, auquel cas nous avons évalué des valeurs de ε_{C_v} de 0,2 à 0,7 selon les alliages (cf § III.2.4.a), soit assuré par l'étape de

dissolution seule, ce qui implique des valeurs de ε encore plus faibles. Nous allons estimer la valeur de δ^* pour ε_{C_v} =1 c'est à dire $C_C^{S/L} = C_C^D$. Cette façon de procéder nous donne donc un ordre de grandeur de la valeur maximale de δ^* que nous noterons $\delta_{C_v}^{max}$. Il est ici important de noter l'incertitude élevée sur cette grandeur qui est due d'une part à l'incertitude sur le coefficient de diffusion D (un facteur 5) mais également à l'incertitude sur la valeur de C_C^D (un facteur 5 également). Par la suite, sachant que les coefficients de diffusion des métaux dans les alliages métalliques liquides sont généralement compris entre 10^{-8} et 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ pour le domaine de température qui nous intéresse (1100°C-1400°C), on prendra une valeur maximale du coefficient de diffusion $D=10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$ ce qui conduira, conformément à l'équation 3.27 à une valeur sur-estimée de δ^*. Les valeurs de Φ_a que nous utiliserons sont issues des cinétiques expérimentales et de l'équation 3.18 qui permet de relier la cinétique réactionnelle à la vitesse d'étalement aux angles faibles ($\Phi_a = \frac{1}{V_{SiC}^m} \cdot \frac{dr(t)}{dt}$). On négligera la valeur de C_C^E devant celle de C_C^D (cf tableau 3.4).

	C_C^D (mol.m^{-3})	$\Phi_a^{C_v}$ (mol.m^{-2}.s^{-1})	D (m^2.s^{-1})	$\delta_{C_v}^{max}$ (nm)
Cu-50at%Si/C_v - 1150°C	0,27	0,07	10^{-8}	38
Si/C_v - 1420°C	24,5	4,1	10^{-8}	60

Tableau 3.9: flux réactionnel et valeur estimée de la distance entre les deux interfaces, liquide/carbone et liquide/carbure, au-delà de laquelle la croissance du carbure de silicium n'est plus possible; cas de l'alliage Cu-50at%Si et du silicium pur sur le carbone vitreux en supposant que la concentration en carbone à l'interface de dissolution est maximale $(C_C^{S/L} = C_C^D)$

Dans le cas du carbone vitreux on voit que la distance entre les deux interfaces à partir de laquelle la diffusion à courte distance ne permet plus d'assurer un flux de croissance $\Phi_a^{C_v}$ est de quelques dizaines de nanomètres. Cette distance représente également l'épaisseur maximale de la couche de carbure qui est formée initialement à la ligne triple et dans la zone interfaciale définie précédemment sous le terme de zone mixte. Ce résultat est à comparer avec les caractérisation de la couche interfaciale effectuées au MEB ainsi qu'à l'aide de l'interféromètre optique. Les analyses MEB ont en effet révélées, dans le cas du Cu-50at%Si pour lequel nous avons réalisé des expériences spécifiques trempées, que l'épaisseur maximale de la couche de carbure à la ligne triple est inférieure à 100 nm. De plus, la caractérisation par profilométrie optique de l'épaisseur de la couche de carbure à la ligne triple après dissolution de la goutte a également montré une épaisseur de carbure de quelques dizaines de nanomètres (cf figure 3.7).

Compte tenu de l'incertitude élevée sur la valeur calculée de $\delta_{C_v}^{max}$ on peut considérer que l'accord en ordre de grandeur entre le calcul et les caractérisations est satisfaisant.

Cas du carbone graphite:

Dans le cas du carbone graphite nous avons vu précédemment que la cinétique réactionnelle est uniquement contrôlée par l'étape de dissolution du carbone dans le liquide, ce qui implique que la composition du liquide est proche de celle du point E (cf figure 3.30). La valeur du paramètre ε_{C_g} est donc très faible et plutôt que de la fixer nous chercherons à estimer sa valeur à partir de la valeur de δ^* qui peut être connue à l'aide des micrographies. Néanmoins, compte tenu des difficultés dues à la méconnaissance du facteur $D\left(C_C^D - C_C^E\right)$ on préférera calculer la valeur relative de ε_{C_g} par rapport à ε_{C_v} :

$$\frac{\varepsilon_{C_g}}{\varepsilon_{C_v}} = \frac{\Phi_a^{C_g}}{\Phi_a^{C_v}} \cdot \frac{\delta_{C_g}}{\delta_{C_v}} \tag{3.28}$$

Le rapport $\delta_{C_g} / \delta_{C_v}$ que l'on ne peut estimer qu'en fin d'expérience, c'est à dire après épaississement de la couche de carbure par diffusion en phase solide, est toujours inférieur à l'unité. Or la diffusion en phase solide intervient dans les ceux cas pour des intervalles de temps comparables, on supposera donc que ce rapport est également inférieur à un pendant l'étalement réactif. Nous prenons arbitrairement une valeur unitaire de ce rapport, ce qui nous permet d'obtenir une valeur maximale de $\varepsilon_{C_g} / \varepsilon_{C_v}$.
Dans les deux cas nous obtenons une valeur maximale du rapport $\varepsilon_{C_g} / \varepsilon_{C_v}$ bien inférieure à l'unité (cf tableau 3.10) ce qui est conforme à notre conclusion du § III.2.4.b, à savoir que dans le cas du carbone graphite la cinétique de croissance du carbure est **limitée par la dissolution du carbone** (c'est à dire que $\varepsilon_{C_g} << \varepsilon_{C_v}$).

	$\Phi_a^{C_g}$ (mol.m^{-2}.s^{-1})	$\left(\frac{\varepsilon_{C_g}}{\varepsilon_{C_v}}\right)_{max}$
Cu-50at%Si/C_g - 1150°C	6,9.10^{-3}	0,098
Si/C_g - 1420°C	0,67	0,16

Tableau 3.10: flux réactionnel pour θ=60° dans le cas de l'alliage Cu-50at%Si et du silicium pur sur le carbone graphite. Estimation de la valeur maximale du rapport entre les paramètres ε du graphite et du carbone vitreux (cf équation 3.26)

III.2.4.b - Traitement numérique

Dans l'objectif de vérifier et de mieux quantifier les conclusions faites à partir du calcul analytique simple, nous avons réalisé une modélisation numérique des échanges entre les interfaces de dissolution et de croissance par l'intermédiaire de la diffusion en phase liquide. La configuration que nous avons choisie est présentée sur la figure 3.45. Elle correspond au cas d'un taux de recouvrement caractérisé par une distance moyenne entre deux fronts de croissance micronique.
La géométrie utilisée est celle d'une colonne de liquide à deux dimensions haute de 1 mm et large de 1 µm. A la base de cette colonne on trouve l'interface de dissolution liquide/carbone sur le plan y=0, tandis que les interfaces de croissance liquide/carbure d'épaisseur e sont sur les plan x=0 et x=1 µm. Cette épaisseur de carbure de silicium en croissance est un paramètre important puisqu'elle s'apparente directement à la grandeur δ_{max} du calcul analytique. C'est en

la faisant varier que nous pourrons estimer la valeur limite de l'épaisseur du carbure qui peut se former à la ligne triple, la valeur maximale de e (analogue à δ_{max}) étant donnée par la condition $C_C^{A'} = C_C^E$. Les conditions aux limites imposées sont les suivantes:

(i) la concentration volumique en carbone à l'interface de dissolution est fixée par l'équilibre de dissolution au point D (figure 3.30) et est ici prise égale à 0,27 mol.m^{-3},

(ii) le flux de croissance aux deux interfaces liquide/carbure est fixé à 0,05 mol.m^{-2}.s^{-1}

On peut noter que les ordres de grandeur de la concentration volumique à l'interface de dissolution et du flux de croissance à l'interface liquide/carbure sont obtenus par les vitesses expérimentales donnée dans le tableau 3.9,

(iii) sur les autres surfaces de la colonne considérée, qui sont des interfaces liquide/liquide, on impose une condition de flux nul.

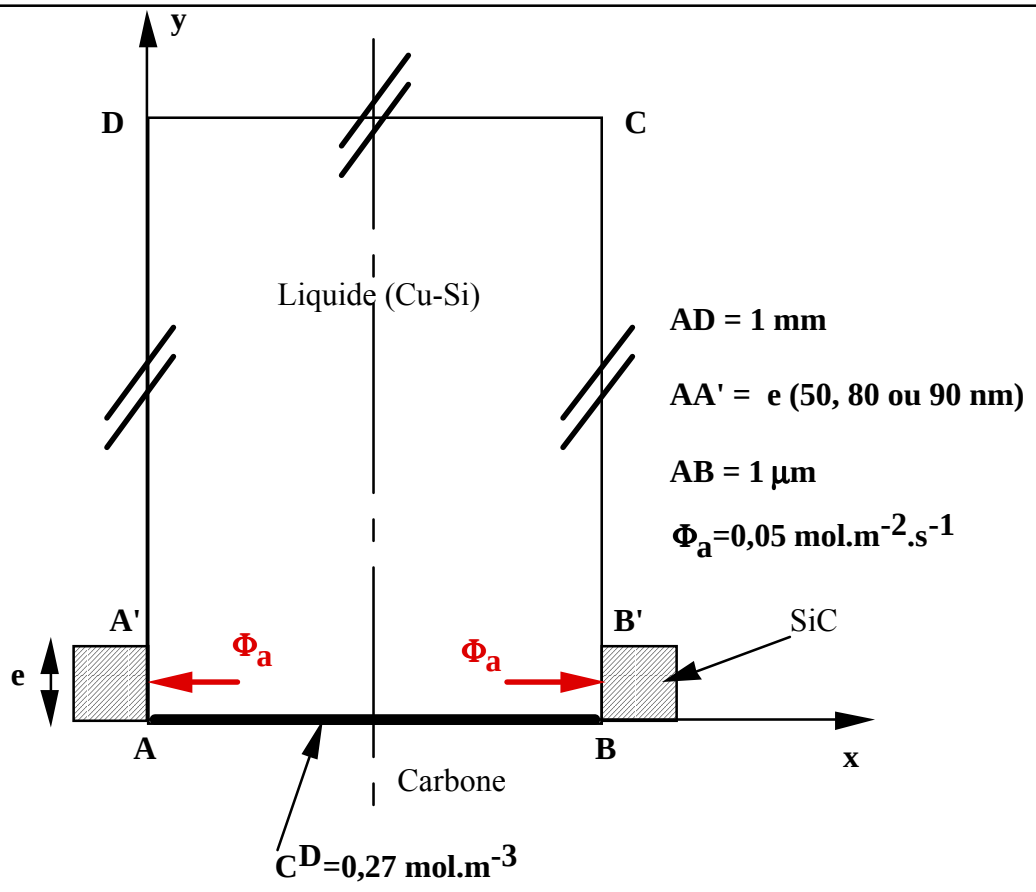


Figure 3.45: schéma de la configuration utilisée pour la modélisation numérique de la diffusion en phase liquide dans le cas d'un taux de recouvrement pour lequel la distance moyenne entre deux fronts de croissance est micronique

L'ensemble du volume de la colonne de liquide est discrétisé selon un canevas de 50 points sur y et 23 points sur x, tandis qu'un pas de temps de 10^{-3} s est appliqué. En résolvant l'équation de Laplace avec les conditions aux limites citées ci-dessus on calcule la

concentration en carbone en chacun des points du maillage pour différents temps. La concentration initiale dans l'ensemble de la colonne de liquide est nulle et la valeur du coefficient de diffusion du carbone dans le liquide utilisée est 10^{-8} $m^2.s^{-1}$.
Nous nous sommes tout d'abord attachés à vérifier que la diffusion à longue distance homogénéise la concentration volumique du carbone dans la couche de liquide interfacial à des teneurs élevées et en un temps très court. Pour cela le calcul numérique a été mené pour un temps d'une seconde en remplaçant la condition aux limites au niveau des interfaces de croissance par une condition flux nul ce qui revient à considérer la diffusion en l'absence de front réactionnel.

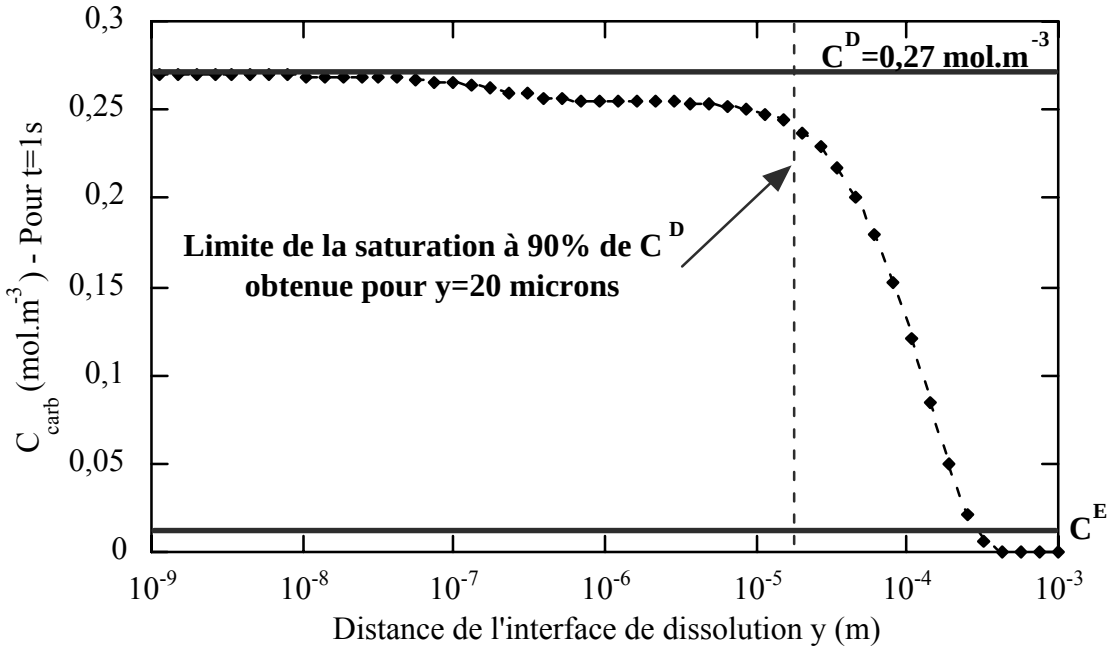


Figure 3.46: profil de concentration en carbone selon la direction perpendiculaire à l'interface de dissolution en l'absence de réaction et pour un temps de diffusion de 1 seconde

Sur la figure 3.46 on voit que la concentration volumique en carbone du liquide est supérieure ou égale à 90% de la concentration maximale C^D jusqu'à 20 µm de l'interface de dissolution liquide/carbone. Ce résultat conforte l'hypothèse faite au paragraphe III.2.3 selon laquelle la concentration en carbone peut être considérée comme homogène dans la zone -de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur dans la direction y- où se produit la transformation.

Les calculs concernant la diffusion en présence du front réactionnel sont effectués sur la base de la géométrie de la figure 3.45 pour des temps allant de 2s à 64s. Nous avons donc vérifié que pour cet intervalle de temps le profil de concentration en carbone dans toute la zone $0 \leq y \leq 1$ µm est pratiquement constant. Par conséquent, étant donné que nous nous

intéressons à la couche de liquide interfacial, c'est à dire située à une distance inférieure au micron de l'interface de dissolution, nous ne présenterons les profils de concentration que pour un seul temps, t=2s.

La figure 3.47 présente le profil de concentration en carbone selon la direction y perpendiculaire à l'interface de dissolution pour une épaisseur de carbure e de 50 nm à différentes distances x du front de croissance. Sur la figure nous avons représenté les deux concentrations limites qui sont: la concentration au point D (C^D) qui est la concentration maximale à l'interface de dissolution et la concentration au point E (C^E) qui est la concentration en dessous de laquelle la croissance n'est plus possible (on supposera ici qu'aucune sursaturation thermodynamique et cinétique n'est nécessaire).

Sur cette figure on constate tout d'abord que le profil pour l'abscisse x=500 nm, c'est à dire au centre de la colonne de liquide, est très faiblement perturbé par la présence du front de croissance et qu'il est très proche de celui présenté sur la figure 3.46 en absence de toute réaction. En revanche, plus on se rapproche du front de croissance liquide/carbure, plus le profil de concentration est perturbé. Cette perturbation se caractérise par une chute importante de la concentration en carbone dans le liquide à proximité du carbure ($0 \leq x \leq 100$ nm). Cette chute est maximale pour une valeur de y proche de l'épaisseur de la couche de carbure en croissance ($y \approx e$).

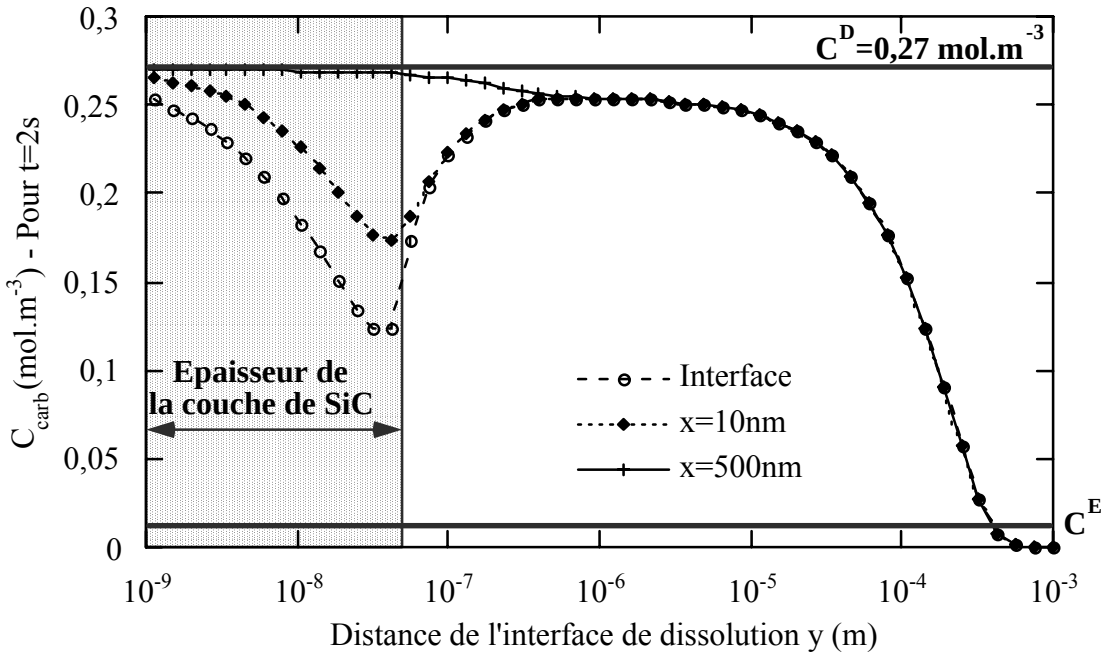


Figure 3.47: profil de concentration selon la direction y perpendiculaire à l'interface de dissolution liquide/carbone pour un temps t=2s à différentes distances x du front de croissance liquide/carbure

Cependant la perturbation présentée sur la figure 3.47 n'est pas suffisante pour que la diffusion à courte distance ne soit plus en mesure d'alimenter le flux de croissance Φ_a. En effet, la concentration en carbone au niveau de l'interface de croissance ne chute pas au-delà de 50% de sa valeur maximale ($C_C^{P/L} = C_C^D$, cf figure 3.30).

Sur la figure 3.48 nous présentons les profils de concentration en carbone obtenus **à l'interface de croissance** (x=0) pour un temps t=2 s dans la configuration de la figure 3.45 mais pour différentes épaisseurs de carbure de silicium: 50 nm, 80 nm et 90 nm.

Il apparaît que l'amplitude de la perturbation augmente rapidement avec l'épaisseur de la couche de carbure en croissance puisque pour e=90 nm la concentration en carbone diminue jusqu'à devenir inférieure à la valeur de C^E (valeur en dessous de laquelle la croissance n'est plus possible) pour une ordonnée voisine 90 nm.

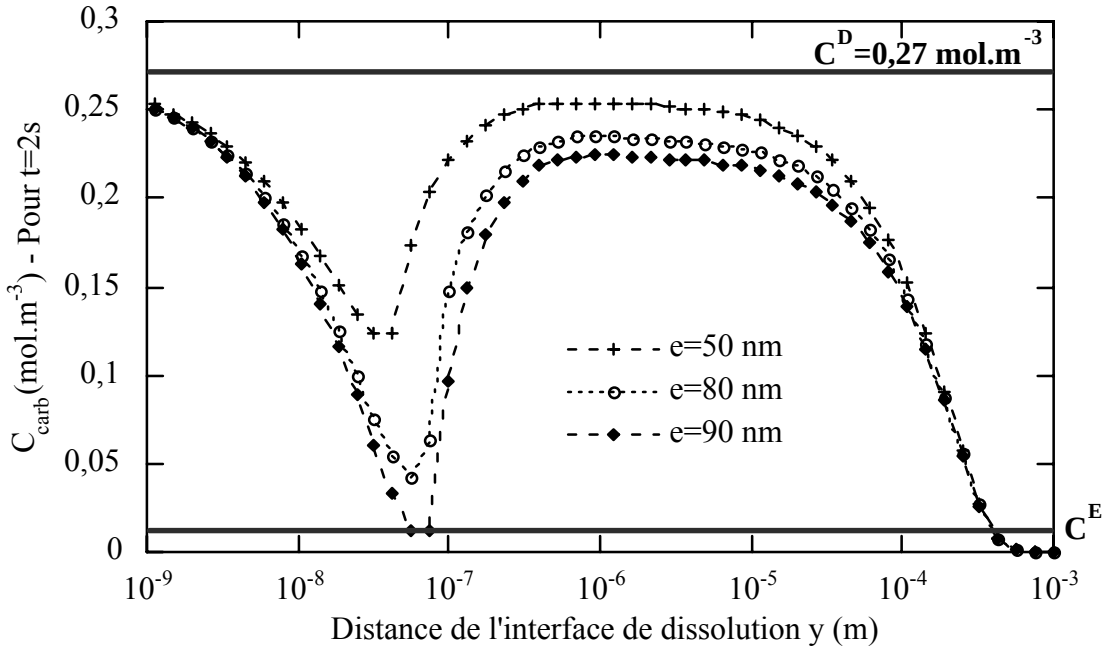


Figure 3.48: profil de concentration à l'interface de croissance liquide/carbure selon la direction y perpendiculaire à l'interface de dissolution liquide/carbone pour un temps t=2s, effet de l'épaisseur e de ce front de croissance pour e=50, 80 et 90 nm

En résumé: l'épaisseur maximale de la couche de carbure de silicium formée à la ligne triple qui est efficace pour l'étalement réactif, c'est à dire dont la vitesse de croissance Φ_a est donnée par l'équation 3.20 ($V_{LT} = V_{SiC}^m \cdot \Phi_a$), est limitée par la diffusion à courte distance de l'interface de dissolution vers l'interface de croissance et est de 100 nm environ. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par le biais du calcul analytique précédent et confirment l'importance de la diffusion à courte distance.

III.2.4.c - Conclusion

Dans cette section nous avons montré que la diffusion de l'interface de dissolution liquide/carbone à l'interface de croissance liquide/carbure, peut jouer un rôle dans le mécanisme de la réaction interfaciale en imposant l'épaisseur du produit de réaction au voisinage de la ligne triple SiC/C_v/liquide.
Du fait de la très faible teneur en carbone du liquide, les conditions de croissance à l'interface liquide/carbure ne sont réunies que si la distance entre les deux interfaces, de dissolution et de croissance, reste faible. Nous avons montré que sur les systèmes étudiés cette distance est de l'ordre de 10^2 nm. Cette valeur, qui est une valeur maximale compte tenu des approximations que nous avons effectuées est du même ordre de grandeur que les valeurs issues des caractérisations effectuées sur la couche réactionnelle interfaciale. Les conclusions du calcul analytique basé sur l'équation 3.21 ont été confirmées par une modélisation numérique de la diffusion du carbone à l'intérieur de la zone mixte.

III.3 - Le régime d'étalement à vitesse constante (RVC)

Ce dernier régime à vitesse d'étalement constante occupe une part importante de la cinétique d'étalement sur le carbone d'un alliage contenant le silicium comme soluté réactif. Il a été observé pour les alliages Cu-Si et Ni-Si ainsi que pour le silicium pur. Dans cette section nous discuterons ce régime en deux temps: nous chercherons tout d'abord son origine ce qui nous sera ensuite utile pour interpréter sa cinétique en terme de mécanisme.

III.3.1 - Origine du régime linéaire

Le régime linéaire se caractérise par trois faits expérimentaux majeurs:
(i) une diminution importante de la vitesse d'étalement par rapport à celle du régime quasi-linéaire pour un angle de contact particulier que nous appellerons angle de coupure θ_N (tableau 3.11),
(ii) la reproductibilité de l'angle de coupure qui est pratiquement le même quel que soit l'alliage Me-Si et la température,
(ii) une évolution de la microstructure de la couche de carbure formée qui passe brusquement de colonnaire à équiaxe (cf figure 3.34).
Du fait de la vitesse d'étalement très faible du régime linéaire, il n'a pas pu être mis en évidence pour les cinétiques les plus lentes et notamment pour le Cu-40at%Si à basse température. Le tableau 3.11 résume les valeurs des angles d'équilibre de mouillage final et de

coupure ainsi que la diminution de la vitesse d'étalement observée autour de θ_N pour différents systèmes.
Ce tableau montre bien que le régime d'étalement à vitesse constante marque une rupture très nette avec le précédent, la vitesse d'étalement diminuant subitement pour un angle précis. C'est l'existence de cet angle et la soudaineté de la transition qui nous amènent à rechercher une origine thermodynamique à l'apparition de ce régime.

	Cu-50at%Si/C_v (1200°C)	Ni-63at%Si/C_v (1200°C)	Si/C_v (1420°C)
θ_Y (degrés)	42°	36°	35°
θ_N (degrés)	50°	48°	52°
$\frac{V_{LT}(RVD)}{V_{LT}(RVC)}$	8,5	4,4	2,5
σ_{lv} ($mJ.m^{-2}$)	850	880	750

Tableau 3.11: angle d'équilibre de mouillage, angle de coupure et rapport des vitesses de la ligne triple entre les régimes à vitesse d'étalement décroissante avant la rupture (RVD) et constante (RVC) pour les alliages Me-Si à 1200°C ainsi que pour le silicium pur à 1420°C sur le carbone vitreux, valeurs des énergies interfaciales liquide/vapeur de ces différents liquides [Keene, 1987; Keene, 1993]

Pour les systèmes Me-Si, nous avons montré qu'à la fin du régime à vitesse d'étalement décroissante la ligne triple et le front réactionnel sont confondus (cf figure 3.49a). A une telle configuration correspond un angle d'équilibre que nous avons noté θ_N:

$$\cos\theta_N = \frac{\sigma_{sv}^{*C} - \sigma_{sl}^{*SiC}}{\sigma_{lv}^{*}} \tag{3.28}$$

Cette équation signifie que la distance e entre la pointe du liquide et le carbone est suffisamment petite, c'est à dire inférieure à la portée des interactions pour que l'attraction capillaire du liquide par le carbone soit possible. Cette distance étant nanométrique il est impossible d'identifier les σ entrant dans l'équation 3.24 à leurs valeurs macroscopiques habituelles. C'est la raison pour laquelle elles sont notées *.
Par ailleurs nous avons montré dans la section II.1 de ce chapitre que l'angle final obtenu pour les systèmes Me-Si sur carbone est l'angle de l'alliage sur le carbure de silicium, cet angle que nous noterons θ_Y est bien l'angle de Young sur le produit de réaction et à la valeur de 40° environ:

$$\cos\theta_Y^{SiC} = \frac{\sigma_{sv}^{SiC} - \sigma_{sl}^{SiC}}{\sigma_{lv}} \tag{3.29}$$

Pour les angles compris entre θ_N et θ_Y la configuration supposée à la ligne triple est telle que la distance entre le liquide et le carbone ne permet plus l'établissement d'interactions directes entre eux (cf figure 3.49b).

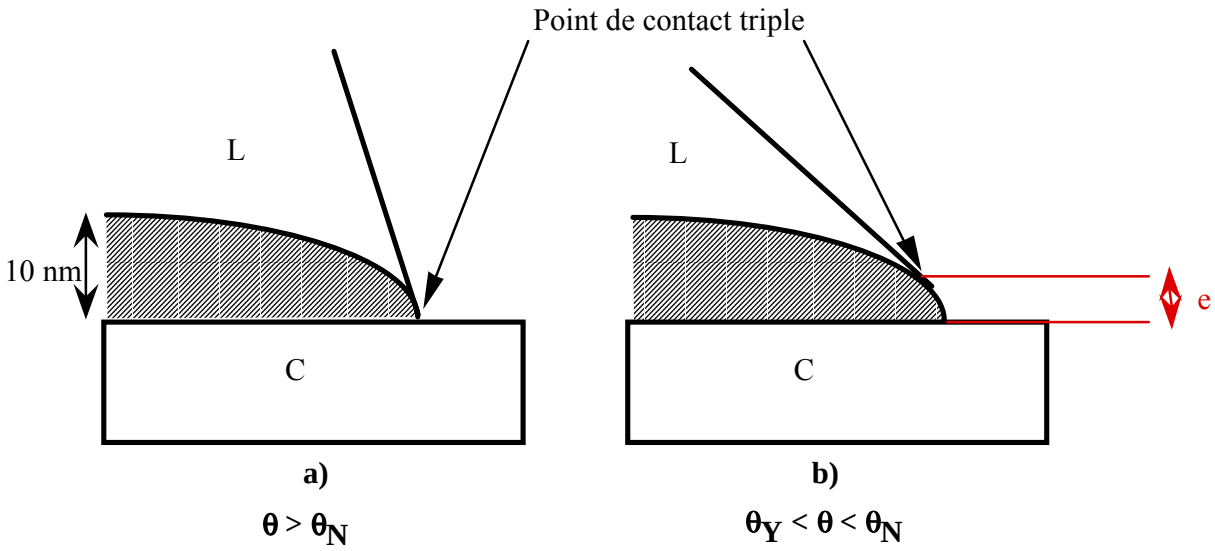


Figure 3.49: évolution de la configuration locale du système à la ligne triple lors de la transition du régime à vitesse d'étalement décroissante (a), au régime à vitesse d'étalement constante (b) (θ_Y est l'angle d'équilibre du liquide sur le produit de réaction)

A partir de la définition thermodynamique des deux angles θ_N et θ_Y, il apparaît clairement que la configuration de la figure 3.49a n'est pas thermodynamiquement acceptable pour les angles de contact **inférieurs à θ_N**. Pour ces angles on attend une évolution de la configuration à la ligne triple qui consiste en une désolidarisation de la ligne triple et du front réactionnel. Une distance macroscopique entre les deux n'est pas envisageable tant que l'angle de contact d'équilibre n'est pas atteint car pour les angles supérieurs à θ_Y, la mobilité de la ligne triple sur le carbure de silicium est telle qu'elle peut se maintenir à proximité du substrat de carbone. En revanche une distance e de quelques nanomètres est suffisante pour annuler toute interaction entre le liquide et le carbone sans pour autant aller à l'encontre des lois de la mouillabilité. D'autre part, compte tenu des valeurs très proches de θ_Y et de σ_{lv} pour les trois alliages (tableau 3.11), on peut vérifier à l'aide de 3.25 que les grandeurs σ_{SL}^{SiC} pour les trois alliages sont très proches (la différence est inférieure à 15%) ce qui explique pourquoi les valeurs de θ_N sont voisines.

Il faut également noter que la différence θ_N-θ_Y n'est pas forcément positive, tout dépend de la différence $\sigma_{sv}^{Produit} - \sigma_{sv}^{Substrat}$ ce qui signifie que l'existence du régime RVC, ou plus exactement de la transition entre RVD et RVC, dépend de la nature du système.

III.3.2 - Cinétique d'étalement

Nous avons vu que l'apparition du régime linéaire peut être expliquée par un changement de configuration à la ligne triple. Ce changement de configuration se traduit par une séparation spatiale de la ligne triple et du front réactionnel. Dans le cadre de cette hypothèse, la distance entre le liquide et le front réactionnel restant tout de même nanométrique le transport du silicium de la goutte vers la ligne triple ne peut être limitant, de plus une énergie d'activation de 335 ± 15 kJ.mol^{-1} semble trop élevée pour pouvoir être attribuée à un processus de diffusion superficielle. En revanche, si au cours du régime à vitesse d'étalement décroissante le carbone est au contact direct du liquide réactif (ce qui peut favoriser la dissolution du substrat), au cours du régime à vitesse constante ce contact n'est plus possible (cf figure 3.50a et 3.50b). La décomposition du carbone se produit alors sur la surface du substrat en avant de la ligne triple au niveau des défauts de la structure où elle peut être assistée par l'adsorption d'atomes de silicium en provenance du liquide.

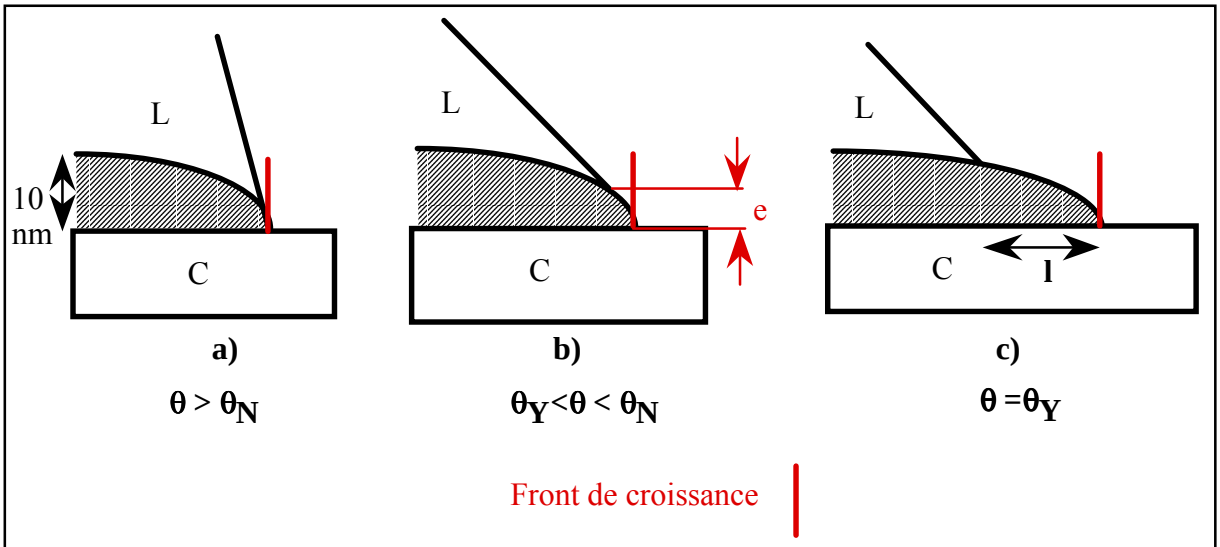


Figure 3.50: schéma de la configuration à la ligne triple, (a) au cours du régime à vitesse décroissante (RVD), (b) au cours du régime à vitesse constante (RVC) (c) une fois l'équilibre de mouillage atteint, pendant le phénomène de croissance découplée

Pour vérifier la vraisemblance de notre hypothèse en terme de cinétique nous allons comparer les vitesses de croissance de la couche réactionnelle pendant le régime RVD où le liquide est au contact du carbone (figure 3.50a), pendant le régime RVC au cours duquel un tel contact est supposé ne plus être possible (figure 3.50b), ainsi que pendant la phase de croissance découplée, une fois que l'équilibre de mouillage est atteint (figure 3.50c). Cette vitesse de

croissance découplée du phénomène de mouillage est estimée à partir de la dimension de la couche de produit de réaction débordant de la goutte en fin d'expérience (cf figures 3.7 et 3.9b) et du temps écoulé entre l'établissement de l'équilibre de mouillage et la solidification du liquide.

Le tableau 3.12 présente les vitesses de croissance de la couche réactionnelle pour le régime à vitesse décroissante, le régime à vitesse constante, ainsi que la vitesse **moyenne** sur un temps Δt pour la croissance découplée une fois l'équilibre atteint, pour deux systèmes. Il apparaît bien que la vitesse d'étalement au cours du régime à vitesse constante est comprise entre la vitesse du régime à vitesse décroissante et la vitesse obtenue par extrapolation pour la configuration découplée, ce qui conforte l'hypothèse d'une configuration de la ligne triple intermédiaire pour ce régime. On peut noter que le contrôle de la cinétique de croissance dans la configuration découplée (figure 3.50b) peut être assuré par l'étape de transport du silicium du liquide vers le front de réaction carbure de silicium/carbone.

	Régime RVD (θ=60°)	Régime RVC	Croissance découplée
Cu-50at%Si - 1150°C	700 nm.s^{-1}	54 nm.s^{-1}	20 nm.s^{-1} (l=30 µm, Δt=1500s)
Si - 1420°C	48 µm.s^{-1}	19 µm.s^{-1}	1 µm.s^{-1} (l=200 µm, Δt=200s)

Tableau 3.12: vitesses de croissance de la couche réactionnelle au cours du régime à vitesse d'étalement décroissante (RVD)à θ=60°, du régime à vitesse constante (RVC) et du régime découplé pour deux systèmes différents, l représente la distance entre la ligne triple à sa position finale et le front de croissance (cf figure 3.50)

D'autres faits expérimentaux comme la différence d'activation thermique entre les deux régimes (335 ± 15 kJ.mol^{-1} pour le régime à vitesse constante tandis qu'elle est de 255 ± 30 kJ.mol^{-1} pour le premier régime dans le cas d'un alliage Cu-50at%Si sur C_v) ou encore l'évolution de la microstructure confortent l'hypothèse d'une modification du mécanisme réactionnel entre les deux régimes. Ainsi, la transition colonnaire/équiaxe observée entre les couches de carbure formées avant et après l'angle de contact θ_N et présentée sur la figure 3.34 est en bon accord avec une croissance par la formation d'îlots en avant de la ligne triple, sans contact direct entre le carbone et le liquide.

Ces dernières observations confortent l'hypothèse d'un mécanisme de croissance de la couche réactionnelle au cours du régime linéaire faisant intervenir une étape de transport en dehors du liquide vers le front réactionnel. La réaction chimique de formation du carbure fait alors intervenir le silicium sous forme gazeuse ou encore sous forme d'atomes diffusant sur la

surface du carbure et du carbone. Précisons que ce régime est différent du régime d'évaporation/condensation qui sera détaillé dans la partie V. En effet, dans le régime RVC, la réaction a lieu dans une phase vapeur saturée car infiniment proche de la source liquide, il n'y a donc pas lieu de tenir compte de la distance ou encore des angles solides d'échange.

IV - Généralisation aux solutés réactifs bore et titane

Des expériences ponctuelles ont été réalisées avec le bore et le titane comme soluté réactif dans le but d'étendre les résultats obtenus par l'étude détaillée des alliages Me-Si à d'autres systèmes présentant des cinétiques de même type c'est à dire comportant un régime où la vitesse d'étalement est quasiment constante au cours du temps (cf § III du chapitre 1 de cette partie).
La discussion s'articulera en deux points: les angles de contact caractéristiques (initial et final) et la cinétique d'étalement réactif.

IV.1 - Les angles caractéristiques

IV.1 - L'angle de contact initial

Le tableau 3.13 présente les valeurs des angles de contact initiaux ainsi que les valeurs des travaux d'adhésion et d'immersion obtenus pour les alliages Cu-13at%B et Sn-2at%Ti sur le carbone vitreux.
On rappelle également les valeurs correspondantes obtenues pour l'alliage Cu-50at%Si sur le carbone vitreux. Le titane étant présent en faible quantité dans l'étain et n'ayant pas d'effet tensioactif, la valeur de l'énergie superficielle liquide/vapeur de l'alliage Sn-2at%Ti est prise égale à celle de l'étain pur à la même température soit environ 470 $mJ.m^{-2}$ autour de T=1100°C [Keene, 1993]. En ce qui concerne l'alliage Cu-13at%B, les énergies superficielles du cuivre et du bore étant peu différentes [Keene, 1993], nous considérerons que l'énergie superficielle de l'alliage Cu-13at%B est proche de celle du cuivre pur.
Le tableau montre que les travaux d'adhésion et d'immersion obtenus pour les alliages contenant les solutés réactifs bore et titane sont proches de ceux obtenus pour les matrices métalliques prises pures. Ce résultat nous incite à penser que comme pour les alliages Me-Si les interfaces Cu-B/C et Sn-Ti/C non réagies sont caractérisées par des **interactions faibles de type van der Waals.**

	σ_{lv} (mJ.m^{-2})	θ_0 (degrés)	W_a (mJ.m^{-2})	W_i (mJ.m^{-2})
Cu-50at%Si/C_v T=1150°C	850 [Keene, 1987]	158 ± 2	60 ± 10	790 ± 10
Sn-2at%Ti/C_v T=1000°C	470 [Keene, 1993]	160 ± 5	30 ± 13	440 ± 13
Cu-13at%B/C_v T=1400°C	1200 [Keene, 1993]	130 ± 2	430 ± 10	770 ± 10
Cu/C_v T=1100°C	1280 [Keene, 1993]	139 ± 2	310 ± 30	970 ± 30
Sn/C_v T=230°C	560 [Keene, 1993]	151 [Chizhik et al., 1985]	70	490

*Tableau 3.13: valeurs de l'angle de contact **initial** et des grandeurs interfaciales pour les alliages Cu-50at%Si, Sn-2at%Ti et Cu-13at%B sur le carbone vitreux ainsi que pour les matrices métalliques pures (pour les alliages Sn-2at%Ti et Cu-13at%B les énergies superficielles liquide/vapeur sont prises égales à celles de la matrice prise pure à la même température)*

IV.2 - L'angle de contact final

Dans le cas des alliages Me-Si sur le carbone, nous avons montré que l'angle de contact final est caractéristique de l'alliage sur le produit de la réaction interfaciale SiC. En ce qui concerne l'alliage Cu-B nous avons montré à l'aide d'une expérience spécifique sur le produit de réaction B_4C que l'angle de contact final de 39° à 1400°C est proche mais supérieur à l'angle de contact à l'équilibre de mouillage de l'alliage Cu-13at%B sur le carbure de bore B_4C qui est inférieur (ou égal) à 20° à 1150°C. Ce résultat, qui demande à être confirmé et complété, semble indiquer que l'angle de contact final de l'alliage Cu-13at%B sur le carbone vitreux est proche de celui du même alliage sur le produit de la réaction conformément à ce que nous avons montré dans le cas des alliages Me-Si/C. De plus nous avons vu que l'angle de contact à l'équilibre du cuivre pur sur le carbure de bore est proche de 155°. Cette valeur élevée atteste de l'importance du rôle joué par le bore dans l'établissement des interactions avec le carbure de bore qui conduisent l'alliage Cu-13at%B à avoir un angle d'équilibre de 20° environ sur B_4C.

Pour l'alliage Sn-2at%Ti nous n'avons pas réalisé d'expérience spécifique sur le carbure de titane produit au cours de l'étalement réactif. Nous avons vérifié pour un système similaire, CuAg-Ti/C_v (avec x_{Ti}=3at%) que les angles de contact à l'équilibre de mouillage sur le carbone vitreux (système réactif) et sur le produit de réaction (carbure de titane) convergent vers une valeur proche de 20°. Par analogie, l'angle de contact final de 15° observé pour le système Sn-2at%Ti/C_v est considéré comme étant celui de l'alliage sur le produit de réaction TiC. Cet excellent mouillage est dû à un double effet du titane: (i) une modification de l'interface Sn/TiC côté solide en rendant le carbure sous stoechiométrique (la sous stoechiométrie du carbure de titane favorise le mouillage), (ii) une modification de cette même interface côté liquide par un processus d'adsorption [Eustathopoulos et al., 1999].

IV.2 - La cinétique réactive

En ce qui concerne la cinétique d'étalement réactif, nous avons montré que dans le cas des alliages Me-Si elle est directement reliée à la cinétique de formation du carbure de silicium à la ligne triple et peut être décomposée en deux régimes: (i) un régime à vitesse d'étalement décroissante (RVD) pendant lequel l'angle de contact instantané est un angle d'équilibre composite fonction du taux de recouvrement en carbure à la ligne triple. Ce régime est caractérisé par une microstructure du carbure de silicium qui évolue d'un mode de croissance équiaxe vers un mode colonnaire, (ii) un régime à vitesse d'étalement constante (RVC) qui vient interrompre de façon très nette le régime RVD pour un angle précis et pendant lequel la croissance du carbure se fait sous forme d'îlots en avant de la ligne triple, le liquide n'étant plus en contact direct avec le carbone. En décomposant la réaction de formation du carbure de silicium en une étape de dissolution et une étape d'attachement atomique nous avons montré que la dissolution du carbone joue un rôle important voire prépondérant dans le contrôle de la cinétique de croissance du carbure.
Les systèmes Cu-13at%B et Sn-2at%Ti n'ayant pas fait l'objet d'une étude systématique, nous nous appuierons sur les cinétiques expérimentales disponibles ainsi que sur la microstructure des couches réactionnelles formées pour confronter les résultats aux conclusions issues de l'étude des systèmes Me-Si/C.

IV.2.1 - L'alliage Cu-13at%B/C_v

La cinétique d'étalement de l'alliage Cu-13at%B sur le carbone vitreux est fortement perturbée avant le transfert complet de la goutte vers le carbone du fait de la réactivité de l'alliage avec le support d'élaboration en alumine (cf figure 3.26), ce qui rend difficile le décompte du nombre de régimes cinétiques. Néanmoins, il est certain que le régime linéaire

(RVC) mis en évidence dans le cas du carbure de silicium n'est pas observable dans le système Cu-B/C. Ce résultat était tout à fait envisageable puisque selon l'interprétation que nous avons donné du régime linéaire, celui-ci trouve son origine dans les grandeurs interfaciales du système, il est donc possible qu'en changeant de système ce régime n'existe plus.

Au niveau de la microstructure de la couche de carbure, on constate une nette évolution au cours de l'étalement: aux temps courts la couche est d'épaisseur micronique et constituée de grains et de dendrites de dimensions également microniques, tandis qu'après le décrochage, au cours du régime quasi-linéaire non perturbée l'épaisseur de la couche est plus faible (une centaine de nanomètres environ) et sa microstructure très fine n'est pas caractérisable par nos moyens d'observation. Bien qu'il soit difficile du fait de la perturbation de la cinétique avant le transfert de faire le lien entre les régimes cinétiques et la transition nette de la microstructure à θ=70° (cf figure 3.27), on peut considérer que, comme pour les systèmes Me-Si, la microstructure de la couche de carbure évolue d'un mode de croissance équiaxe puis dendritique donnant lieu à une microstructure grossière vers un mode de croissance purement colonnaire et une microstructure très fine.

Du fait du manque d'expériences discriminantes, difficiles à mettre en œuvre dans ce système, il nous est impossible de conclure quant à la signification de l'angle de contact instantané et à son éventuelle corrélation avec le taux de recouvrement à la ligne triple. Néanmoins, du fait de la similitude des microstructures, une analogie avec le cas des alliages Me-Si reste envisageable.

On peut en particulier noter que la vitesse d'étalement obtenue à 1400°C n'est que d'un ordre de grandeur inférieure à celle obtenue pour le silicium pur à une température voisine. La corrélation constatée entre la vitesse d'étalement et l'activité de l'élément réactif (cf figure 3.43) suggère que cette différence peut être due à une différence d'activité: égale à l'unité dans le cas du silicium pur et à 0,17 pour l'alliage Cu-B (cf annexe 3).

IV.2.2 - L'alliage Sn-2at%Ti

La cinétique que nous discuterons ici est principalement celle obtenue à 1000°C car elle n'est pas perturbée par la formation de carbure et de gouttelettes de liquide en avant de la ligne triple comme c'est le cas pour la cinétique à 1150°C (cf chapitre 1, § III.2.2, figure 3.28). Si l'on s'intéresse au nombre de régimes cinétiques on constate tout d'abord comme dans le cas de l'alliage Cu-13at%B l'absence d'un régime linéaire final. Ensuite, en relation avec la microstructure très fine et uniforme de la couche de carbure de titane qui se forme au cours de l'étalement, il semble que la cinétique ne comporte qu'un seul et unique régime à vitesse décroissante qui mène la goutte de l'angle initial jusqu'à l'angle d'équilibre final. Là encore, du

fait de l'absence d'expériences discriminantes il n'est pas possible de déterminer si l'angle de contact instantané a une signification thermodynamique ou pas.

En revanche, il est intéressant de noter que la vitesse d'étalement obtenue est de 6 $\mu m.s^{-1}$ à 1000°C tandis qu'elle est inférieure à 100 $nm.s^{-1}$ pour un alliage Cu-40at%Si à cette même température de 1000°C. Si l'on décompose la réaction de formation du carbure de titane en une étape de dissolution et une étape d'attachement atomique il devient évident que la différence de vitesse constatée avec le cas de l'alliage Cu-40at%Si implique que la dissolution du carbone est catalysée par la présence du titane en solution. Nous avons en effet montré que dans le cas des alliages Me-Si l'étape de dissolution joue un rôle important voire prépondérant dans la limitation de la cinétique réactionnelle qui conduit à une vitesse d'étalement inférieure à 100 $nm.s^{-1}$. Par conséquent, dans le cas de l'alliage Sn-2at%Ti pour lequel la vitesse d'étalement, et donc la vitesse réactionnelle, est plus de 60 fois plus rapide, il est sûr que la vitesse de dissolution est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à ce qu'elle est dans le cas des alliages Me-Si. Or les interactions Sn/C étant plus faibles que les interactions Cu/C (λ_{C-Sn}=200 $kJ.mol^{-1}$ à 1400°C tandis que λ_{C-Cu}=85 $kJ.mol^{-1}$, voir annexe 4 pour le détail des calculs) la différence ne peut venir que des interactions entre le soluté réactif et le carbone qui sont effectivement beaucoup plus fortes dans le cas du titane (λ_{C-Ti}=-196 $kJ.mol^{-1}$ à 1400°C) que dans le cas du silicium (λ_{C-Si}=47 $kJ.mol^{-1}$).

On peut noter que cette constatation renforce l'hypothèse faite au paragraphe III.2.4.a de ce chapitre selon laquelle la constante de dissolution n'est pas uniquement fonction de la température mais également de la nature et de l'activité de l'élément réactif en solution, confirmant ainsi le rôle catalytique joué par le soluté réactif dans la dissolution du carbone.

Conclusions de la Partie III

L'analyse des courbes expérimentales de la variation du rayon de base de la goutte et de l'angle de contact instantané en fonction du temps dans les systèmes réactifs Me-Si/C (Me=Cu, Ni ou Ge) a permis de mettre en évidence l'existence de deux angles caractéristiques et de trois régimes d'étalement distincts.

Les deux angles de contact caractéristiques des systèmes Me-Si sont les suivants:
(i) un angle de contact θ_0 non-mouillant et généralement proche de 155° qui est obtenu après un temps de contact de 40 ms et qui caractérise la mouillabilité initiale du carbone vitreux par les alliages Me-Si avant réaction. Le travail d'adhésion de l'interface Me-Si/C_v est alors égal à une fraction (≈10%) du travail de cohésion de l'alliage liquide: l'interface Me-Si/C_V est faible et est caractérisée par des interactions de type van der Waals.
(ii) un angle de contact θ_Y proche de 40° pour tous les alliages Me-Si qui correspond au mouillage de l'alliage liquide sur une surface de carbone vitreux complètement recouverte de carbure de silicium. Le travail d'adhésion est alors près de 20 fois plus élevé que pour l'angle initial θ_0: l'interface Me-Si/C_v est forte et est caractérisée par l'établissement de liaisons covalentes à l'interface liquide/solide.

Les trois régimes cinétiques que nous avons mis en évidence sur les cinétiques d'étalement des alliages Me-Si sur le carbone sont:
(i) un régime d'étalement à vitesse décroissante (RVD) qui s'étend de l'angle de contact initial θ_0 jusqu'à un angle de coupure que nous avons noté θ_N et qui est dans tous les cas proche de 50°. Au cours de ce régime l'interface initiale liquide/solide se transforme progressivement en une interface liquide/SiC par germination et croissance du carbure de silicium avec un nombre de germes qui augmente rapidement au début de l'étalement et qui tend ensuite à se stabiliser. Le recouvrement atteint la valeur de 1 sur l'ensemble de l'interface, y compris à la ligne triple, pour $\theta=\theta_N$. Le régime RVD se caractérise par une corrélation entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact θ qui est à chaque instant défini comme étant un angle d'équilibre composite donné par le taux de recouvrement $\alpha(t)$ en carbure de silicium **à la ligne triple**:

$$\cos\theta(t) = \alpha(t)\cdot\cos\theta_N + (1-\alpha(t))\cdot\cos\theta_0 \qquad (3.30)$$

Au cours de ce régime, la réaction de formation du carbure de silicium peut se décomposer en un mécanisme réactionnel à trois étapes: dissolution du carbone dans le liquide, diffusion de l'interface de dissolution vers l'interface de croissance et enfin attachement atomique sur les sites de la croissance cristalline. La cinétique réactionnelle, et donc la cinétique d'étalement

réactif, est majoritairement contrôlée par l'étape de dissolution du carbone. Par conséquent, on s'attend à ce que la vitesse de la ligne triple soit dépendante de la structure du substrat. Nous avons vérifié ce point en remplaçant le substrat d'étude en carbone vitreux par un substrat en graphite monocristallin. On a alors effectivement constaté une diminution de la vitesse moyenne d'étalement de plus d'un demi ordre de grandeur ainsi qu'une augmentation de l'énergie d'activation du processus d'étalement de près de 100 $kJ.mol^{-1}$.

Si comme on vient de le voir la dissolution joue un rôle majeur dans le contrôle de la cinétique d'étalement, la diffusion à courte distance (entre les interfaces de dissolution et de croissance) est également importante dans la mesure où elle peut limiter l'épaisseur du produit de réaction qui se forme au voisinage de la ligne triple. Cette hypothèse a été vérifiée par un calcul analytique puis numérique qui a conduit à une estimation de cette épaisseur en bon accord avec les données expérimentales.

(ii) un régime d'étalement à <u>vitesse constante</u> (RVC) qui débute pour $\theta=\theta_N$ et qui amène la goutte jusqu'à l'équilibre de mouillage ($\theta=\theta_Y$). Ce régime marque une coupure distincte sur les cinétiques d'étalement pour un angle de contact particulier et reproductible auquel nous attribuons une origine thermodynamique. Dans notre interprétation, l'angle θ_N caractérise la configuration au-delà de laquelle le liquide ne peut plus se maintenir à portée d'interaction du carbone, la ligne triple et le front réactionnel ne sont alors plus confondus et sont distants de quelques nanomètres. Cette désolidarisation induit une diminution importante de la vitesse d'étalement (la cinétique de dissolution n'est plus catalysée par le liquide) et une augmentation significative de l'énergie d'activation du processus de mouillage. Nous observons également un changement radical de la microstructure du produit de réaction qui passe de colonnaire à la fin du régime RVD à équiaxe dans le régime RVC. Ce dernier changement suggère fortement que la croissance du carbure lors de cette étape a lieu par la formation d'îlots sur la surface du carbone à quelques nanomètres en avant de la ligne triple.

(iii) un domaine final au cours duquel l'angle de contact et le rayon de base n'évoluent plus, c'est l'équilibre de mouillage. En revanche la croissance du carbure en avant de la ligne triple, se poursuit à vitesse réduite car elle est découplée du processus de mouillage.

Notre approche, bien qu'elle passe également par la définition d'un taux de recouvrement de l'interface liquide/solide en produit de réaction, se distingue nettement du modèle proposé par **Meier et al.**. En effet, ces auteurs traitent l'étalement réactif à l'aide d'un paramètre, le taux de recouvrement moyenné sur toute l'interface. Or nous avons montré que dès les tous premiers instants de l'étalement, la quasi-totalité de l'interface liquide/solide est recouverte d'une couche continue de produit de réaction et que la zone à considérer pour comprendre les lois d'étalement est simplement la bordure extèrieure de la zone réactionnelle, c'est à dire la "zone mixte".

En ce qui concerne le modèle de **Saiz et al.** nous rappelons qu'il se distingue du notre sur deux points importants: la force motrice du mouillage réactif qui serait pour ces auteurs fournie par l'adsorption du soluté réactif à l'interface liquide/susbstrat initial, et la cinétique d'étalement qui serait contrôlée par le déplacement d'une "vaguelette" (ou sillon) formée à la ligne triple (cf partie I, figure 1.14). Il est important de noter que dans la pratique ces deux hypothèses peuvent difficilement être confirmées (ou infirmées) expérimentalement. En effet, la diminution de l'angle de contact en fonction du temps pour un alliage réactif peut être expliquée par la formation d'une phase 3D à l'interface (hypothèse retenue par Landry et al. et par nous même) mais aussi par un processus de simple adsorption (expérimentalement nous avons toujours vérifié la présence d'une couche 3D à la ligne triple mais ces vérifications sont toujours post-mortem...). D'autre part, une "vaguelette" serait forcément recouverte en fin d'expérience par la couche réactionnelle. Dans le présent travail nous avons réussi à nous placer dans des conditions expérimentales permettant de vérifier le bien fondé des hypothèses du modèle de Saiz et al.. Pour cela nous avons étudié un alliage Cu-Si à une concentration en silicium *légèrement inférieure* à celle donnant lieu à la formation de la phase 3D SiC. Dans ces conditions nous n'avons vérifié ni l'hypothèse de l'adsorption (θ reste largement supérieur à 90°), ni celle de la "vaguelette" (aucune sillon de dimension significative n'est observée) (cf partie III, chapitre 1, figures 3.2, 3.3 et 3.4).

L'ensemble de ces conclusions est valable dans le cas du mouillage réactif à contrôle chimique et nous allons maintenant nous intéresser dans la partie suivante au cas du mouillage réactif à contrôle diffusionnel.

Références de la partie III

Avrami M., *(The) Journal of Chemical and Physics* , **7**, (1939), p 1103.

Avrami M., *(The) Journal of Chemical and Physics* , **8**, (1940), p 212.

Avrami M., *(The) Journal of Chemical and Physics* , **9**, (1941), p 177.

Cahn J. W., *Proceedings MRS Symposium on Thermodynamics and Kinetics of Phase Transformation* (Boston, 1996) édité par p 425.

Chase M. W., *JANAF Thermochemical Tables*, 3ème Editionème édition, édité par Lide D. R. (1985).

Chizhik S. P., Gladkikh N. T., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Dukarov S. V. et Stepanova S. V., *Poverhnost'. Fizika, himiâ, mehanika.* , **12**, (1985), p 111.

Dezellus O. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **40**, 11 (1999), p 1283.

Dinsdale A. T., *Calphad* , **15**, 4 (1991), p 317.

Donnet J. B. et Schultz J., *Proceedings International Symposium on Carbon new Processing and new Applications* (Toyoashi, Japan, 1982), p 25.

Eustathopoulos N., Nicholas M. et Drevet B., *Wettability at High Temperature*, Pergamon Materials (1999).

Johnson W. A. et Mehl R. F., *Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* , **135**, (1939), p 416.

Kalogeropoulou S., Rado C. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **41**, 7 (1999), p 723.

Keene B. J., *Surface and Interface Analysis* , **10**, (1987), p 367.

Keene B. J., *International Materials Reviews* , **38**, 4 (1993), p 157.

Kolmogorov A. N., *Bulletin of the Russian Academie of Science* , **3**, (1937), p 355.

Landry K., *Thèse INP Grenoble* (1995).

Landry K. et Eustathopoulos N., *Acta Materialia* , **44**, 10 (1996), p 3923.

Meier A., Chidambaram P. R. et Edwards G. R., *Acta Materialia* , **46**, 12 (1998), p 4453.

Naidich Y. V. et Kolesnichenko G. A., in *Surface Phenomena in Metallurgical Processes* , édité par Belyaev A.I. (Consultants Bureau, New York, 1965) p 218.

Nogi K., Nishikawa M., Fujii H. et Hara S., *Acta Materialia* , **46**, 7 (1998), p 2305.

Oden L. L. et Gokcen N. A., *Metallurgical Transactions, B* , **23B**, 453 (1992)

Olesinski R. W. et Abbaschian G. J., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* , **5**, 5 (1984), p 484.

Richardson F. D., *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Academic Press (1974).

Rado C., *Thèse INP Grenoble* (1997).

Saiz E., Tomsia P. et Cannon R. M., *Acta Materialia* , **46**, 7 (1998), p 2349.

Scace R. I. et Slack G. A., *(The) Journal of Chemical and Physics* , **30**, (1959), p 1551.

Sommer F., Choi D. K. et Predel B., *Zeitschrift für Metallkunde* , **80**, (1989), p 366.

Voitovich R., Mortensen A., Hodaj F. et Eustathopoulos N., *Acta Materialia* , **47**, 4 (1999), p 1117.

Partie IV: Etalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif Cas de l'alliage Cu-Cr/C

Chapitre 1: Résultats expérimentaux 199
I - Le système Cu-Cr/C 199
I.1 - Expériences en configuration goutte déposée 199
I.2 - Influence d'une perturbation de la configuration du système 202
I.3 - Caractérisation de l'interface liquide/carbone 205
II - Le système CuSn-Ti 206
II.1 - Cinétique d'étalement 207
III - Conclusions 210

Chapitre 2: Modélisation numérique - Discussion 212
I - Introduction 212
II - Configuration géométrique simplifiée et conditions aux limites 214
III - Méthode de résolution 216
III.1 - Définition du maillage et adimensionalisation 216
III.2 - Calcul de la vitesse d'étalement 218
III.3 - Choix des paramètres 219
III.3.1 - Les paramètres géométriques 220
III.3.2 - Les grandeurs propres à la nature du système 220
III.4 - Validation du calcul numérique pour deux cas limites pour lesquels il existe une solution analytique 221
IV - Confrontation avec les cinétiques expérimentales 221
IV.1 - Cas des alliages Cu-Cr/C 222
IV.1.1 - Ajustement du paramètre e_0 222
IV.1.2 - Ajustement du paramètre l/a 224
IV.1.3 - Signification physique de la valeur de l/a 226
IV.1.4 - Conclusions pour le système Cu-Cr/C 231
IV.2 - Cas de l'alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti/C_v 232
IV.2.1 - Ajustement du paramètre e_0 232
IV.2.2 - Ajustement du paramètre l/a 233
IV.2.3 - Conclusions pour le système CuSn-Ti/C 234
V - Discussion 234

Conclusion de la partie IV 238

Références de la partie IV 239

Partie IV

Etalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif Cas de l'alliage Cu-Cr/C

Dans cette partie nous abordons le cas de l'étalement contrôlé par la diffusion du soluté réactif du volume de la goutte vers la ligne triple. Ce cas, modélisé par Mortensen et al. [Mortensen et al., 1997], conduit à des cinétiques d'étalement qui se distinguent des cinétiques contrôlées par la réaction localisée par une décroissance continue de la vitesse de la ligne triple sur tout le domaine d'angle.

L'objectif spécifique de notre travail est d'étudier l'origine des divergences entre les résultats expérimentaux et le modèle sur deux points (cf figure 1.18 partie I et figure 4.2):

(i) le premier concerne les angles élevés, typiquement supérieurs à 90° pour lesquels la vitesse expérimentale est bien supérieure à celle prédite par le modèle,

(ii) le second point de divergence est observé à l'approche de l'équilibre, c'est à dire pour les angles proche de 40° et se traduit par la présence d'un angle "mort".

Concernant le premier point, nous avons vu dans la partie III qu'une telle accélération de la vitesse d'étalement aux angles élevés est également observée pour les systèmes contrôlés par la cinétique réactionnelle. Nous avons interprété cette accélération comme résultant d'un recouvrement incomplet en carbure de l'interface liquide/solide à la ligne triple ($\alpha<<1$), associé à une participation importante de la dissolution du carbone au mécanisme de contrôle de la cinétique réactionnelle. Cette interprétation ne peut de toute évidence être retenue dans le cas de couples pour lesquels l'étape limitante de la formation du carbure, et donc de l'étalement réactif, est un phénomène de transport dans le volume de la goutte. Nous chercherons par conséquent une autre explication à cette déviation.

Concernant le second point de divergence entre les résultats expérimentaux et le modèle de Mortensen et al., une hypothèse a déjà été formulée quant à son origine [Voitovich et al., 1999]. Selon cette hypothèse, l'origine de l'angle "mort" pourrait résider dans la déviation du flux de soluté réactif en direction de la ligne triple au profit de l'épaississement de la couche de carbure en arrière de la zone réactionnelle efficace pour l'étalement. Cette déviation

conduisant à une diminution du flux de soluté réactif parvenant à la ligne triple et donc à un ralentissement de l'étalement réactif. cette hypothèse a pu être démontrée de façon qualitative dans un cas particulier [Voitovich et al., 1999]. Dans cette partie nous présenterons tout d'abord les faits expérimentaux qui montrent l'existence d'une variation de l'épaisseur de la couche de produit de réaction le long de l'interface liquide/solide entre la ligne triple et le volume de la goutte. Cette variation d'épaisseur atteste de l'existence d'un flux de soluté réactif consommé en arrière de la ligne triple par l'épaississement de la couche de produit de réaction. Nous proposerons ensuite une modélisation numérique de la diffusion du soluté réactif dans le liquide qui prend en compte ce flux et qui permet donc d'évaluer son influence sur la cinétique d'étalement.

Les résultats expérimentaux utilisés pour l'analyse des mécanismes d'étalement sont les cinétiques obtenues dans le cas du couple Cu-Cr/C_V. Ce système a déjà fait l'objet d'une étude systématique réalisée par Voitovich lors de son séjour au LTPCM. On rappelle ici les principales conclusions issues de ce travail:
(i) dans ce système, le bon mouillage observé est dû à la formation d'une couche continue de carbure à l'interface liquide/solide,
(ii) la dépendance entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact est linéaire pour les angles inférieurs à 90°,
(iii) la vitesse d'étalement est directement proportionnelle à la teneur en chrome dans le liquide,
(iv) elle est également indépendante de la masse de la goutte.
Pour notre part nous ferons sur ce système un nombre d'expériences limité pour compléter le travail de Voitovich en utilisant une configuration expérimentale différente. Nous réaliserons également des expériences sur un autre système, le système CuSn-Ti/C pour lequel on observe une allure des courbes cinétiques r(t) et θ(t) similaire à celles obtenues pour le système Cu-Cr/C.

Chapitre 1: Résultats expérimentaux

La présentation des résultats se fera en deux temps: nous commencerons tout d'abord par la description des expériences spécifiques réalisées dans le système Cu-Cr/C, ensuite nous détaillerons les résultats obtenus pour le système CuSn-Ti/C.

I - Le système Cu-Cr/C

I.1 - Expériences en configuration goutte déposée

Dans les expériences réalisées par Voitovich par la technique de la goutte transférée, la caméra vidéo n'étant pas utilisée, la première image est prise pour un temps de contact de quelques secondes. Pour notre part, nous avons utilisé une caméra vidéo pour l'acquisition des images ce qui nous permet d'accéder à la configuration du système à t=40 ms. L'intérêt de l'utilisation de la caméra vidéo apparaît très nettement sur la figure 4.1 où sur une échelle de temps logarithmique on constate que, du fait de la rapidité de la cinétique d'étalement, l'image prise après 40 ms de contact est plus proche de l'instant initial de l'étalement (interface non transformée) que l'image prise par Voitovich pour un temps de quelques secondes.

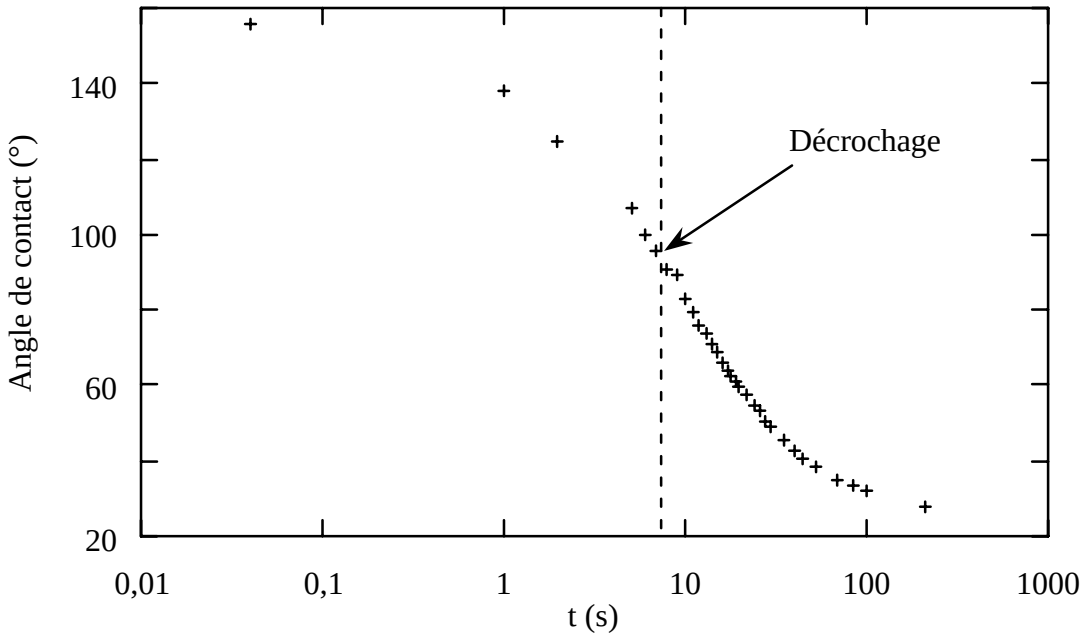


Figure 4.1: cinétique d'évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour une expérience Cu-1,5at%Cr/C_v à 1150°C filmée avec la caméra vidéo

La méthode de la goutte déposée que nous avons utilisé pour nos expériences a l'avantage de faiblement perturber la cinétique d'étalement au moment du décrochage de la goutte du creuset, ce qui n'est pas le cas pour la méthode de la goutte transférée. Avec cette méthode il est donc plus facile d'étudier la cinétique d'étalement pour les angles élevés.

La figure 4.2 présente la cinétique d'évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané θ dans le cas d'un alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à T=1150°C obtenue par la méthode de la goutte déposée sous vide secondaire, ainsi que l'allure de la dépendance entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact attendue dans le cadre du modèle de Mortensen et al. [Mortensen et al., 1997]. On confirme bien les deux divergences entre les résultats expérimentaux et le modèle de Mortensen et al. à la fois à l'approche de l'équilibre (existence d'un angle "mort") et aux angles de contact élevés (accélération de la vitesse d'étalement).

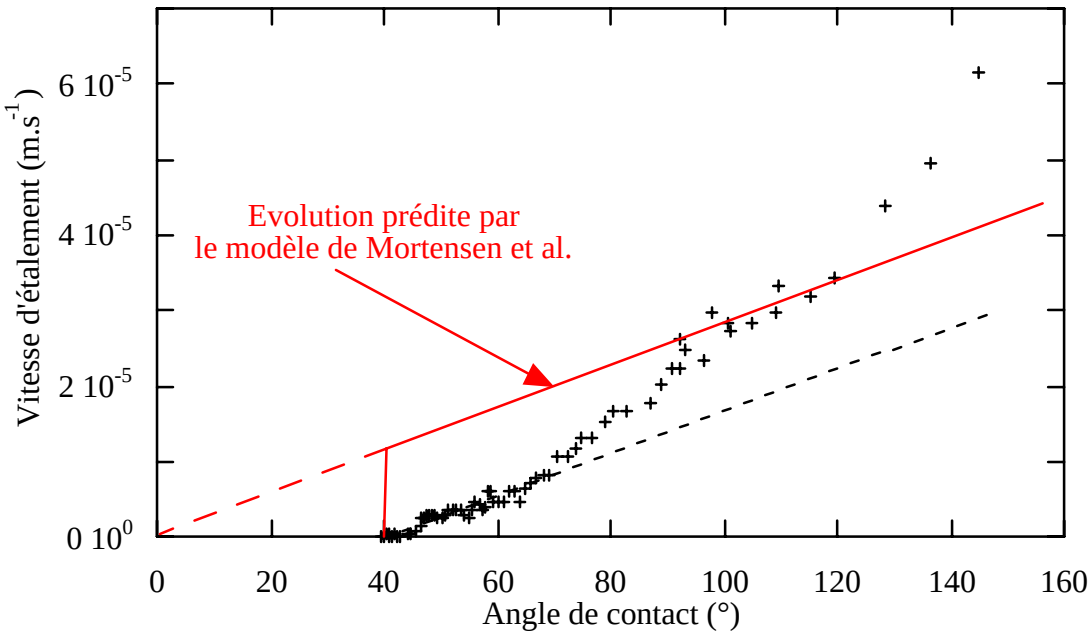


Figure 4.2: évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané pour un alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à 1150°C par la méthode de la goutte déposée sous vide secondaire. On a également reporté le comportement attendu dans le cadre du modèle de Mortensen et al. [Mortensen et al., 1997]

La figure 4.3 présente l'évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact pour un alliage Cu-0,48at%Cr sur le carbone vitreux à T=1100°C par la méthode de la goutte déposée sous vide secondaire. Sur cette figure on a également reporté les résultats obtenus par Voitovich et al. pour un alliage de composition très voisine, Cu-0,5at%Cr, à la température de 1150°C. Dans cette expérience la teneur en chrome est 3 fois plus faible que celle utilisée au

cours de l'expérience présentée sur la figure 4.2 et on constate que la vitesse d'étalement dans le domaine des angles inférieurs à 100° (dépendance linéaire avec θ) est également divisée par un facteur 3 environ. Ce résultat est en bon accord avec les prédictions du modèle de Mortensen et al. puisque d'après l'équation 1.17 (cf partie I, § II.2.1.b) la vitesse d'étalement est directement proportionnelle à la teneur en chrome de l'alliage. Les remarques effectuées précédemment dans le cas de l'alliage Cu-1,5at%Cr à T=1150°C concernant l'angle "mort" et la divergence aux angles élevés sont également valable pour cet alliage Cu-0,48a%Cr à T=1100°C. Il est intéressant de remarquer que malgré une différence de température de travail de 50°C, la cinétique obtenue est proche de celle de Voitovich.

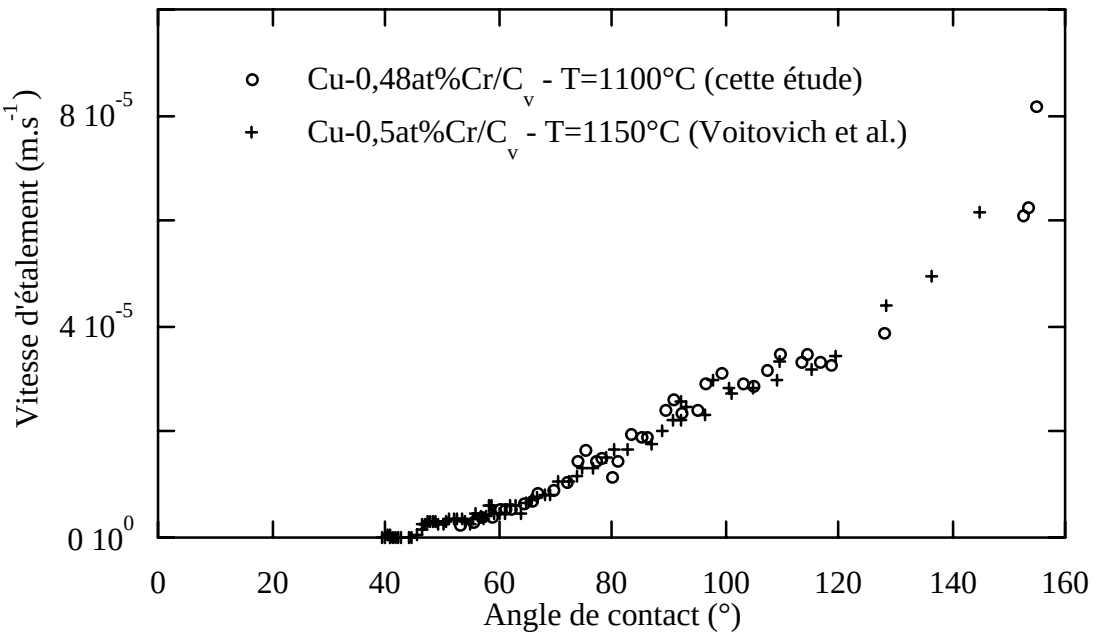


Figure 4.3: évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané pour un alliage Cu-0,48at%Cr sur le carbone vitreux à 1100°C par la méthode de la goutte déposée sous vide secondaire. On a également reporté la cinétique obtenue par Voitovich et al. pour une composition voisine à 1150°C par la méthode de la goutte transférée sous helium purifié

Cette faible sensibilité à la température contraste avec les comportement des alliages Me-Si (limitation par la cinétique réactionnelle localisée à la ligne triple) pour lesquels nous avons vu (cf partie III, chapitre 1, § II.3) qu'une augmentation de la température de 50°C a pour conséquence une augmentation de la vitesse d'étalement d'un facteur 2,2, ici une augmentation de 50°C ne produit pas d'accélération sensible de la vitesse d'étalement. Cette faible activation thermique est attendue dans le cadre du modèle de Mortensen et al. puisque les grandeurs D,

C_e et intervenant dans l'expression de la vitesse d'étalement (cf équation 1.17, partie I) ne sont que faiblement dépendantes de la température (par exemple dans le cas d'une énergie d'activation de la diffusion en phase liquide de 20 $kJ.mol^{-1}$, pour une augmentation de la température de 50°C on attend une augmentation du coefficient de diffusion de seulement 6%). Cette différence de comportement entre les deux systèmes reflète donc bien la différence entre les énergies d'activation des deux processus qui les caractérisent: diffusion et cinétique réactionnelle.

Un résultat intéressant issu de ces deux expériences est que l'angle de contact initial pour les alliages Cu-Cr proche de 155° est significativement supérieur à celui observé pour le cuivre pur. Conformément à l'équation de Young (équation 1.1), cette augmentation de θ peut être due soit à une diminution de σ_{LV}, soit à une augmentation du travail d'immersion W_i= , variation provoquée dans les deux cas par l'addition d'une faible quantité de chrome dans le cuivre. Or la tension superficielle du chrome étant bien supérieure à celle du cuivre (à 1100°C contre 1,78 $J.m^{-2}$ pour le chrome ramené à la même température [Keene, 1993]), il est peu probable que l'addition de quelques at% de chrome dans le cuivre diminue la tension superficielle du cuivre ce qui a été confirmé par les mesures de σ_{LV} d'alliages dilués en chrome effectuées par Kritsalis [Kritsalis, 1990]. Par conséquent, l'augmentation de θ ne peut être due qu'à une augmentation du travail d'immersion W_i. En prenant , la différence entre les deux angles de contact, 139° pour le cuivre pur et 155° pour les alliages Cu-Cr, correspond à une variation du travail d'immersion de 200 $mJ.m^{-2}$. Il est bien établit théoriquement et vérifié expérimentalement que de faibles additions de soluté métallique B dans une matrice métallique A au contact d'un substrat solide peut avoir des effets possibles sur l'énergie interfaciale :

(i) si B est tensioactif l'effet produit est une diminution de , mais une telle diminution seule n'est pas compatible avec une augmentation de ,

(ii) si B n'est pas tensioactif alors augmente de façon négligeable.

De ces considérations il ressort que l'augmentation de ne peut être due qu'à une diminution de (sans pour autant exclure une diminution de). Une diminution conséquente de , et le cas échéant de , témoigne d'une adsorption importante du chrome à la surface du carbone (éventuellement à l'interface liquide/solide).

I.2 - Influence d'une perturbation de la configuration du système

Cette expérience consiste à extruder une goutte d'alliage hors du capillaire, à la déposer sur le substrat de carbone et ensuite à la tirer vers le haut soit en remontant le piston (par aspiration) soit en remontant l'ensemble de l'introducteur capillaire. L'intérêt de ce type de manipulation est de voir comment la goutte réagit lorsqu'une perturbation de premier ordre

lui est imposée en un temps très court. Pour cette expérience nous avons choisi un alliage Cu-0,48at%Cr qui est réactif avec le carbone mais dont la réactivité est plus faible que celle de l'alliage contenant 1,5at%Cr. En effet, étant donné la cinétique d'étalement très rapide des alliages Cu-Cr sur le carbone vitreux (cf figure 4.2) si l'on souhaite perturber la cinétique d'étalement il faut qu'elle soit suffisamment lente pour que l'on contrôle de façon satisfaisante la configuration de la goutte à l'instant de la perturbation.

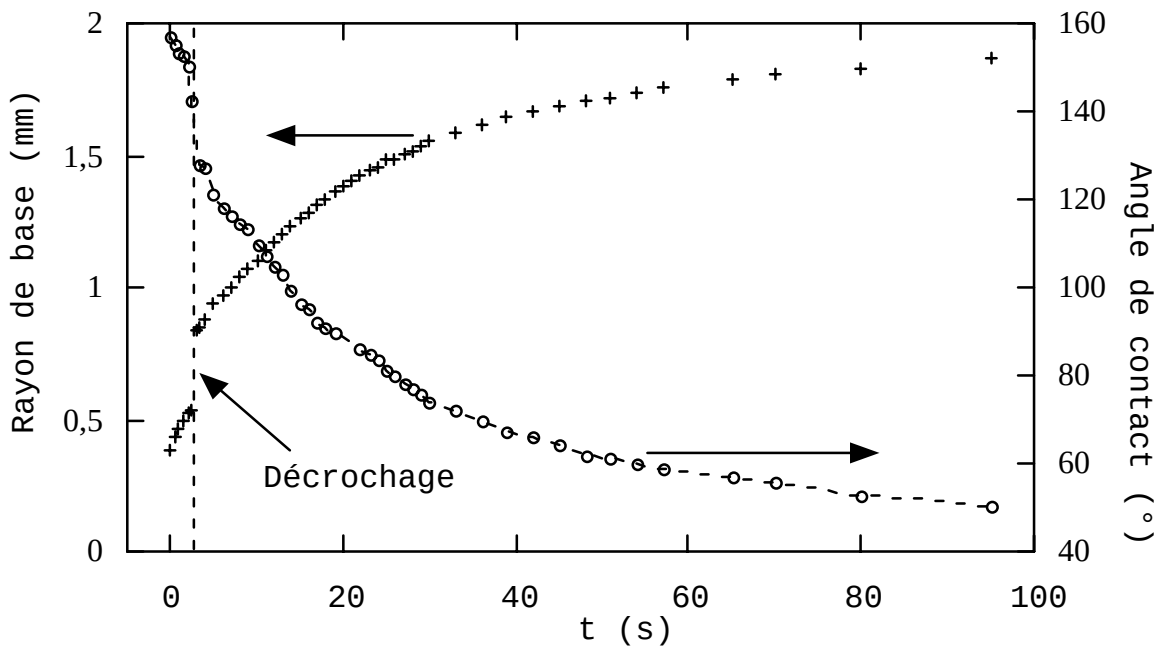


Figure 4.4: cinétique d'étalement d'un alliage Cu-0,48at%Cr sur le carbone vitreux à 1100°C sous vide lors d'une expérience accroché/décroché

La figure 4.4 présente les résultats obtenus pour une telle expérience. Après 2,5 s de cinétique, la goutte est tirée vers le haut en remontant le piston à l'intérieur du creuset, la goutte se sépare alors en deux parties l'une liée au substrat l'autre liée au creuset. La cinétique d'étalement de la goutte restant sur le carbone se poursuivant de façon classique. Le comportement de la goutte au moment du décrochage est la partie la plus intéressante de cette cinétique. En effet, au moment de la traction, la force de l'interface liquide/solide est mise en compétition avec l'énergie de cohésion du liquide au niveau du capillaire: si l'interface est faible (cas des liquides non réactifs) on parvient à séparer totalement la goutte du substrat, si l'interface est forte et que son aire est suffisante c'est au niveau du capillaire que se produit la séparation. Entre ces deux cas extrêmes on trouve une infinité de comportements intermédiaires.

Ici on remarque tout d'abord que contrairement aux alliages Cu-Si la traction ne provoque pas de recul de la ligne triple (cf partie II section II.7.2) mais simplement une légère diminution de

la vitesse d'étalement. Ce comportement atteste d'une interface déjà forte et il montre que si une zone mixte carbone/carbure est présente à la périphérie de l'interface liquide/solide près de la ligne triple, sa largeur n'est pas détectable par ce type d'observations c'est à dire inférieure au micron.

a) **b)** **c)**

Figure 4.5: décrochage de la goutte pendant une expérience Cu-0,48at%Cr sur carbone vitreux à 1100°C sous vide, a) t=2,720 s, b) t=2,760 s, c) t=2,800 s (l'échelle est donnée par le diamètre du capillaire qui est de 1 mm)

Sur la figure 4.5 on observe trois configurations de la goutte, avant, pendant et après le décrochage. On voit que la goutte se scinde en deux parties au niveau du capillaire car aucune gouttelette n'est apparente à son niveau. Une fois que la goutte est détachée du capillaire, étant donné qu'elle était sous tension pour provoquer le décrochage, le liquide vient littéralement s'écraser sur la surface du substrat de carbone ce qui provoque une augmentation du rayon de base de 300 μm et une diminution de l'angle de contact de 20°. On constate alors que l'étalement se poursuit à partir de ce nouveau rayon de base. L'absence de recul avant la reprise de l'étalement atteste soit d'un phénomène d'hystérésis analogue à celui décrit pour l'alliage Cu-10at%Si sur le carbone vitreux (partie II, section II.2.2), soit d'une transformation rapide, en moins de 40 ms, de l'interface liquide/carbone.

Après le décrochage, la vitesse de la ligne triple est égale à 48 $\mu m.s^{-1}$ c'est à dire inférieure de 25% à la vitesse avant le décrochage. Il est intéressant de comparer la première vitesse avec la

vitesse d'étalement lors d'une expérience classique pour un même angle de contact θ qui est de 50 μm.s^{-1} environ. Il y a donc bien une corrélation entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact dans le domaine des angles élevés. Cette relation entre vitesse d'étalement et géométrie est facilement explicable dans le cadre d'un contrôle de la cinétique par un phénomène de transport dans le liquide et en particulier par le modèle de Mortensen et al..

I.3 - Caractérisation de l'interface liquide/carbone

Le modèle de Mortensen et al. qui décrit le mouillage réactif à contrôle diffusionnel accorde une grande importance à l'épaisseur de la couche de produit de réaction (cf partie I, équation 1.17). Ainsi la divergence observée entre l'expérience et les prédictions du modèle pour les petits angles pourrait être due à la consommation de soluté réactif en arrière de la ligne triple, là où l'épaississement du produit de réaction est important. Pour confirmer cette hypothèse nous avons réalisé des expériences de durée limitée (proche de celle de l'expérience car refroidie sitôt l'équilibre de mouillage atteint pour t=100 s environ) afin de pouvoir détecter la présence d'un éventuel gradient d'épaisseur de la couche réactionnelle entre le centre de la goutte et la ligne triple au cours de la cinétique.
Ces expériences de mesure d'épaisseur ont été réalisées pour les deux alliages ayant la réactivité la plus faible (Cu-0,48at%Cr à 1100°C) et la réactivité la plus forte (Cu-1,5at%Cr à 1150°C).
La figure 4.6 présente le détail d'une interface pour un alliage Cu-0,48at%Cr après une expérience à 1100°C. On constate que l'épaisseur de la couche de carbure de chrome est constante, proche de 1,5 μm, du centre de la goutte jusqu'à une distance de 100 μm de la ligne triple environ. Ensuite, l'épaisseur diminue peu à peu et n'est plus mesurable au niveau de la ligne triple (inférieure à 100 nm).

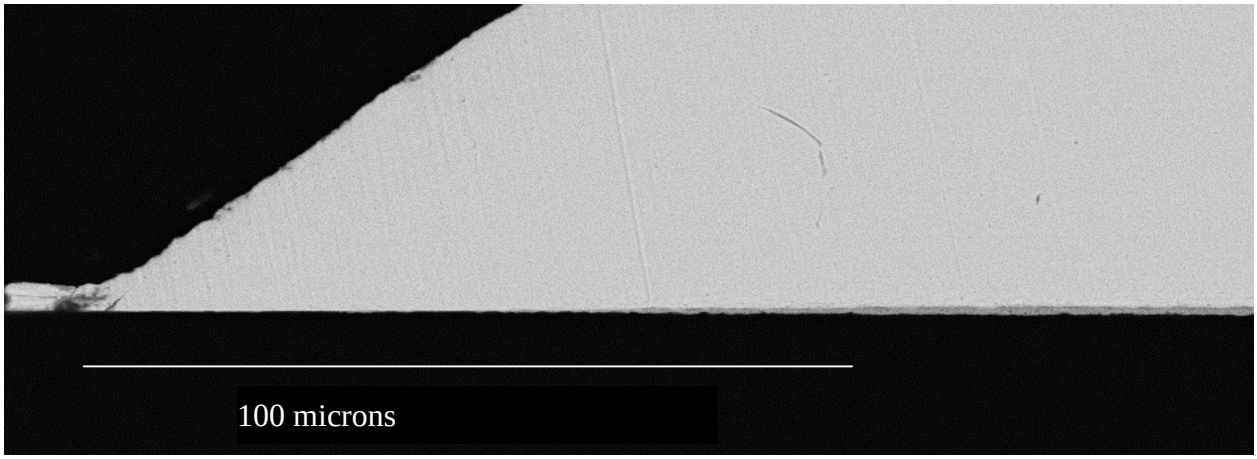


Figure 4.6: Cu-0,48at%Cr / C, détail de l'interface à proximité de la ligne triple après une cinétique d'étalement à 1100°C sous vide, t_f=100 s

Le même type de profil a été observé pour une cinétique plus rapide, celle d'un alliage Cu-1,5at%Cr à 1150°C (figure 4.7). L'épaisseur de la couche de carbure augmente lorsque l'on s'éloigne de la ligne triple sur une distance de 140 microns environ. La variation d'épaisseur est cette fois quantifiable. La couche réactionnelle a une épaisseur de plus de 1 µm au centre de la goutte et d'une centaine de nanomètres à la ligne triple. Ces gradients sont bien sur inférieurs à ceux qui sont présent pendant la cinétique étant donné qu'ils sont mesurés à la fin de celle-ci après un petit temps de palier et un temps de refroidissement non négligeable.

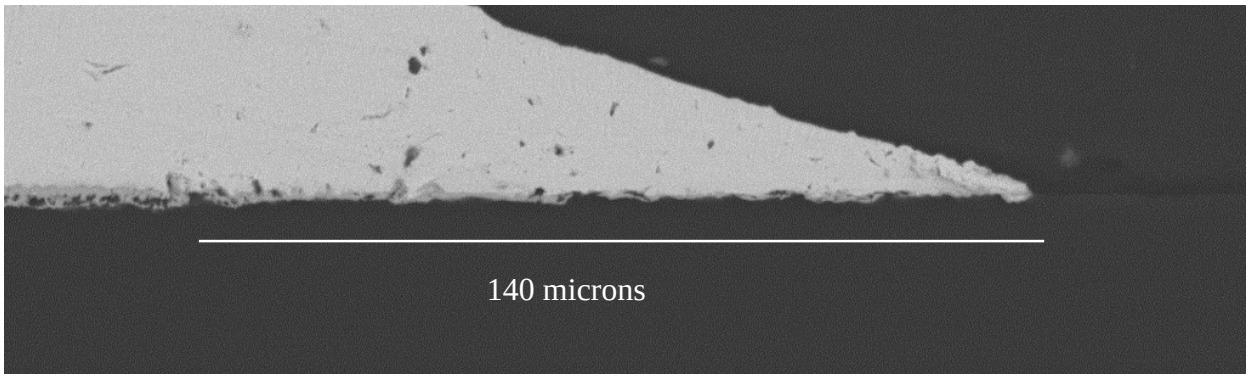


Figure 4.7: Cu-1,5at%Cr / C, détail de l'interface à proximité de la ligne triple après une cinétique d'étalement à 1150°C sous vide, t_f=150 s

Ces expériences nous renseignent à la fois sur l'épaisseur de carbure formée à la ligne triple au cours de l'étalement (inférieure à 100 nm) et sur l'existence d'une importante variation d'épaisseur de la couche de carbure entre la ligne triple et le centre de la goutte (plus d'un ordre de grandeur sur une centaine de microns).

II - Le système CuSn-Ti

Des résultats d'expériences de mouillage d'alliages Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux obtenus par Voitovich nous ont amenés à étudier ce système dont les cinétiques d'étalement présentent des caractéristiques identiques à celles du système Cu-Cr/C_v. Nous avons donc étudié ce système dans l'objectif de confirmer l'importance de l'épaisseur de la couche réactionnelle pour les systèmes à contrôle diffusionnel. En effet, contrairement au carbure de chrome, le carbure de titane a la réputation de former des couches de faible épaisseur comme nous l'avons vu dans le cas de du système Sn-2at%Ti/C_v (cf partie III, § III.2.2). La consommation de soluté réactif doit donc être plus faible, notamment en arrière de la ligne triple, ce qui doit modifier la cinétique d'étalement. Comme nous le verrons par la suite le remplacement de la matrice étain par une matrice riche en cuivre conduit à une

accélération importante de la cinétique due au passage d'un mode de contrôle réactionnel à diffusionnel.
Ce système n'ayant pas fait l'objet d'études préalables au sein du laboratoire, nous avons réalisé une étude thermodynamique complète qui est présentée en annexe 4.

II.1 - Cinétique d'étalement

Ces expériences ont été réalisées par la méthode de la goutte transférée car en raison de la réactivité du titane vis-à-vis de l'alumine il n'est pas envisageable d'utiliser un ensemble creuset-piston. La méthode que nous avons finalement retenue est identique à celle utilisée pour l'alliage Sn-2at%Ti et qui est présentée dans la partie III, chapitre 1, § III.2. La figure 4.8 présente la cinétique d'étalement d'un alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux à 1020°C.

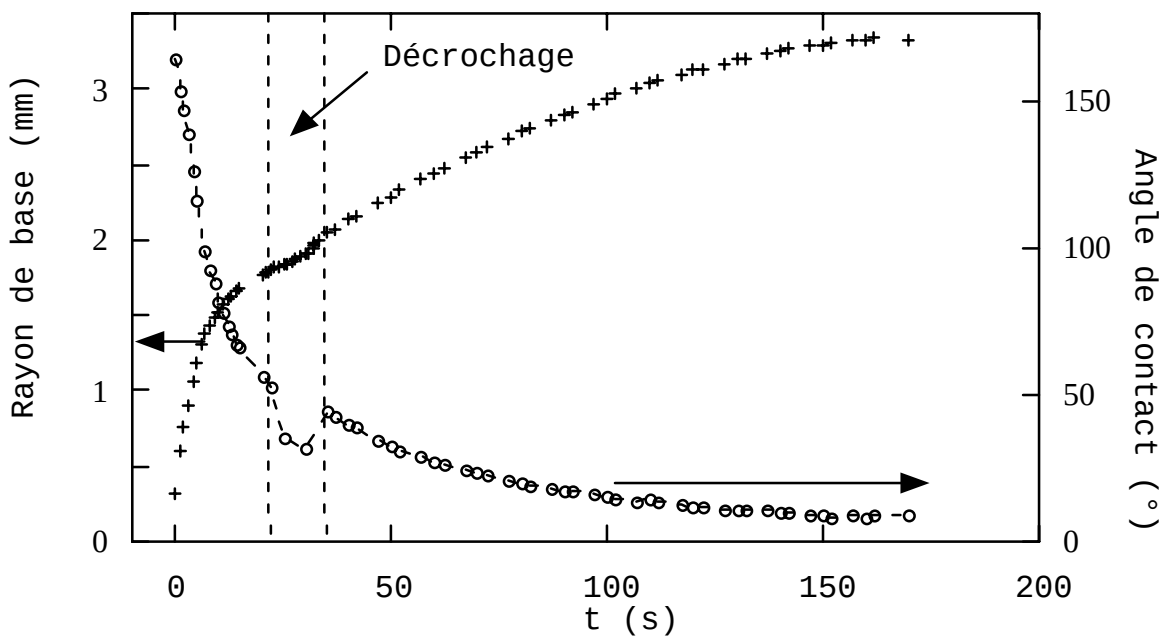
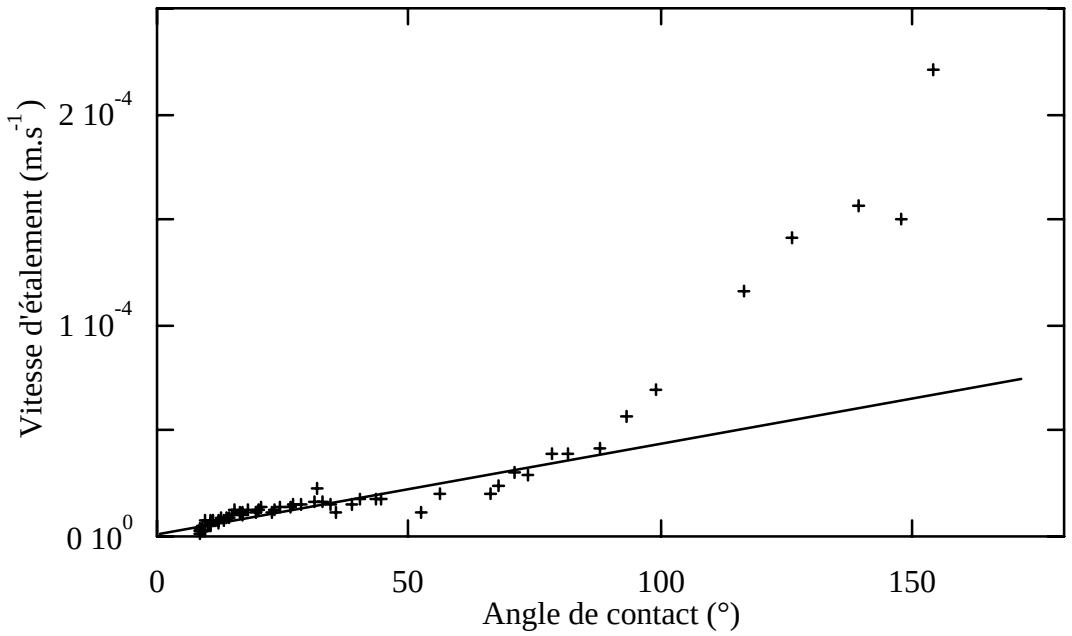
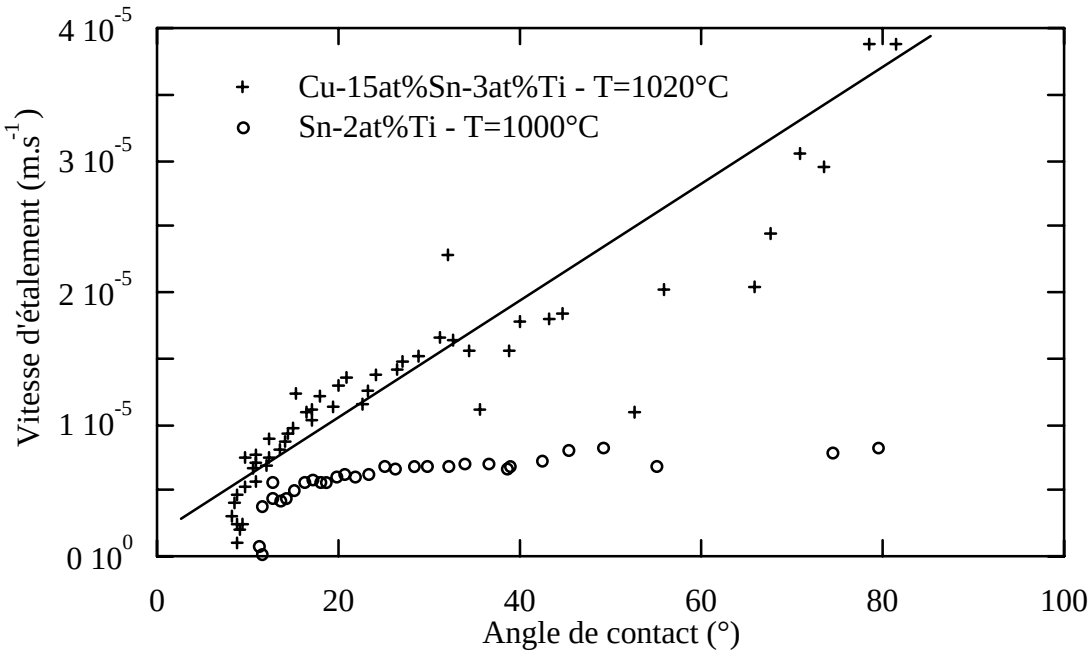


Figure 4.8: évolution du rayon de base et de l'angle de contact instantané pour une goutte Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux à 1020°C sous atmosphère He purifié (Goutte transférée)

La cinétique d'étalement est rapide, l'angle de contact évoluant de plus de 160° (angle initial) à 10° en 150 secondes. On peut noter que par rapport au couple Sn-2at%Ti, pour un rayon final à peu près identique (3,84 mm pour CuSn-Ti et 4,04 mm pour Sn-Ti) le temps d'étalement est augmenté de plus de 70%. La cinétique n'est que faiblement perturbée au moment du décrochage, celui-ci se produisant de façon presque naturelle.



(a)



(b)

Figure 4.9: a) évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané pour un alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti sur C_v sous atmosphère He purifié à 1020°C (goutte transférée), (b) comparaison avec la cinétique obtenue pour un alliage Sn-2at%Ti dans des conditions voisines

Cette cinétique est rapide malgré une faible température de travail, de plus elle ne semble pas être linéaire. La confirmation est apportée par la figure 4.9 qui représente l'évolution de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané. Tout comme pour les alliages Cu-Cr on distingue sur la figure 4.9a l'existence de deux régimes. Pour les angles inférieurs à 80° on trouve bien la dépendance linéaire des deux grandeurs qui est prévue par le modèle de Mortensen et al., tandis que pour les angles élevés on constate une divergence par rapport à cette linéarité qui est analogue à celle observée dans le système Cu-Cr/C.

Nous avons également rappelé sur la figure 4.9b la cinétique d'étalement obtenue dans des conditions expérimentales voisines (même méthode mais à T=1000°C) pour un alliage Sn-2at%Ti sur le carbone vitreux. Dans le cas de l'alliage Sn-2at%Ti nous avons montré que la l'étalement est limité par la cinétique de la réaction de formation du carbure de titane à la ligne triple (cf § IV.2.2, partie III). On constate bien sur la figure 4.9b que les deux cinétiques se distinguent nettement dans le domaine des angles de contacts inférieurs à 100°: vitesse décroissante pour la matrice CuSn et vitesse pratiquement constante pour la matrice Sn.

Cette différence peut effectivement être interprétée par un mécanisme de contrôle de la réaction de formation du carbure différent: contrôlé par la cinétique réactionnelle locale dans le cas de l'alliage Sn-Ti et contrôlé par la diffusion du titane en phase liquide pour l'alliage CuSn-Ti. Le remplacement de l'étain par le cuivre dans la matrice non-réactive conduit à une accélération de la cinétique réactionnelle de telle sorte que c'est la diffusion volumique dans le liquide qui devient l'étape limitante. Pour ce qui est de l'origine de cette accélération, nous remarquons que les activités du titane dans l'étain et dans l'alliage Cu-15at%Sn sont voisines (cf annexe 4), indiquant que les cinétiques de l'étape d'attachement atomique sont également proches. En revanche, les interactions avec le carbone sont faibles dans le cas de l'alliage CuSn-Ti (=38 kJ.mol^{-1}) et très faibles dans le cas de l'alliage Sn-Ti (=200 kJ.mol^{-1}) ce qui peut influencer l'étape de dissolution du carbone dans le liquide (cf partie III, § III.2.4.a). On attribuera donc la différence de comportement entre les alliages CuSn-Ti et Sn-Ti à un changement dans le contrôle de la cinétique de formation du carbure de titane, les étapes limitantes étant respectivement la diffusion du titane dans le volume de la goutte pour l'alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti et la dissolution du carbone dans le liquide pour l'alliage Sn-2at%Ti.

Si l'étalement des alliages Cu-Cr et CuSn-Ti sur le carbone est dans les deux cas limité par la diffusion du soluté réactif du volume de la goutte vers la ligne triple, il existe néanmoins une différence importante entre les deux couples. Dans le cas du couple Cu-Cr, Voitovich et nous même avons observé l'existence d'un "angle mort" à 36° environ. Rappelons que cet "angle mort" n'est pas prévu par le modèle de Mortensen et al. pour lequel la dépendance linéaire et l'axe des abscisses ne doivent se recouper que pour un angle de 0°. Dans le cas du couple CuSn-Ti/C la droite extrapolant la dépendance linéaire de la vitesse d'étalement et de l'angle

de contact instantané rencontre l'axe des abscisses pour un angle proche de 0° et en tout cas inférieur à 10°. Si l'épaisseur du produit de réaction formé à la ligne triple est dans ce cas différente de celle observée pour le Cu-Cr alors cela confortera l'hypothèse faite précédemment sur l'origine de l'angle de coupure.

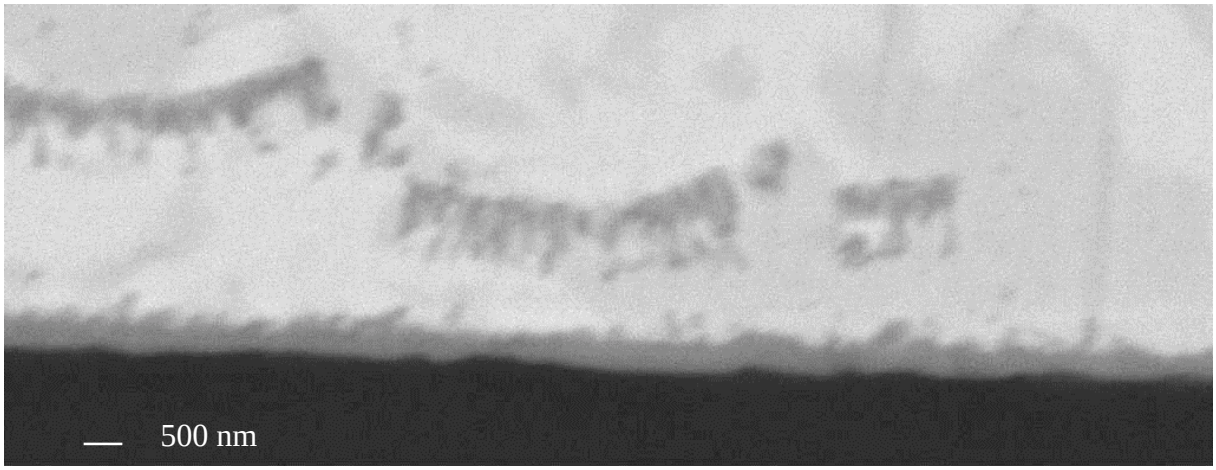


Figure 4.10: analyse MEB de l'interface liquide/solide pour une expérience Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux à 1020°C sous atmosphère He purifié (Goutte transférée)

La caractérisation de l'interface montre l'existence d'une couche continue de produit de réaction. Sur la figure 4.10 on constate que cette couche est d'épaisseur relativement faible puisqu'elle ne dépasse pas 500 nm au centre de la goutte. La caractérisation de l'interface en vue de dessus n'a pas été possible car au cours du refroidissement il se produit une rupture mixte à l'interface avec le solide qui fait éclater la goutte et le substrat en de multiples fragments.

III - Conclusions

Dans ce chapitre nous avons réalisé un nombre limité d'expériences de cinétique d'étalement sur le carbone vitreux d'alliages Cu-Cr dilués en chrome (technique de la goutte déposée). A température égale, ces alliages conduisent à des temps d'étalement inférieurs d'un ordre de grandeur aux temps observés pour les alliages Me-Si riches en silicium.

Les résultats obtenus par la technique de la goutte déposée sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par Voitovich avec la méthode de la goutte transférée et confirment la divergence entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle de Mortensen et al. dans deux domaines: aux angles de contact élevés (θ>90°) et à l'approche de l'équilibre de mouillage.

Néanmoins, une expérience de perturbation a permis de vérifier qu'il y a bien corrélation entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact instantané θ non seulement dans le domaine des θ faibles mais aussi dans le domaine des angles non-mouillants.

La caractérisation de l'interface réactionnelle pour ces systèmes a mis en évidence une variation importante d'épaisseur du produit de réaction entre la ligne triple et l'intérieur de la goutte sur une distance de l'ordre de 100 μm. L'épaisseur de la couche de carbure à la ligne triple étant inférieure ou égale à 100 nm.

L'étalement de gouttelettes d'alliage CuSn-Ti sur le carbone vitreux est aussi contrôlé par la diffusion du titane dans la goutte liquide. Dans ce système l'épaisseur du produit de réaction (TiC) est inférieure d'un facteur 2 à 4 à celle obtenue pour les alliages Cu-Cr. Contrairement à ce qui a été observé pour ce dernier couple, les courbes expérimentales présentant la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact pour les alliages CuSn-Ti ne font pas apparaître d'angle "mort".

Chapitre 2: Modélisation numérique - Discussion

Nous avons vu que le modèle analytique proposé par Mortensen et al. est une approche qui donne satisfaction mais qui comporte néanmoins certaines lacunes [Mortensen et al., 1997]. Ces auteurs ont envisagé que le flux de chrome qui alimente la croissance du carbure en arrière de la ligne triple puisse être à l'origine des désaccords entre le modèle et l'expérience, notamment en ce qui concerne le point de divergence aux faibles angles et cette hypothèse a pu être démontrée de façon qualitative dans un cas particulier [Voitovich et al., 1999]. Nous proposons ici une modélisation numérique qui prend en compte ce flux et qui permet donc d'évaluer son influence sur la cinétique d'étalement. Nous verrons également qu'un phénomène d'évaporation/condensation réactive en avant de la ligne triple est envisageable pour expliquer la divergence entre les points expérimentaux et le modèle de Mortensen et al. pour les angles supérieurs à 100°.

I - Introduction

Sur la figure 4.11a est représentée la configuration réelle du système dans le cas d'une couche continue de carbure qui sera notée de façon générale A_xC_y. En effet, nous avons vu au § I.2 du chapitre 1 que dès les premiers instants de l'étalement la dimension de la zone mixte pour ce type de système est négligeable. Nous considérerons donc que la couche de carbure peut être considérée comme continue sur l'ensemble de l'interface liquide/solide. Son épaisseur varie d'une valeur maximale au centre de la goutte à une valeur minimale à la ligne triple. On considérera que à la ligne triple les trois phases sont en mesure d'interagir: en effet, la diffusion dans le liquide du soluté réactif A étant considérée comme l'étape limitante de la réaction de formation du carbure, celle-ci peut être considérée comme étant à l'équilibre dans une zone nanométrique où les trois phases (liquide, carbone et carbure) interagissent. Cela signifie que la concentration du liquide en A est celle du point I de l'équilibre triphasé (ce point est défini de la même façon que dans le cas des alliages Me-Si/C, cf partie III, § I.1, figure 3.30, et est caractérisé par une concentration en soluté A que l'on notera C_e). Il existe donc à l'intérieur du liquide un gradient de concentration en soluté A.

Lors de l'étalement, le transport de A du volume de la goutte vers la surface réactionnelle se fait par convection et diffusion, et peut être décrit à l'aide de la seconde loi de Fick que l'on exprime dans le référentiel mobile de la ligne triple:

(4.1)

où D_A est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide, U la vitesse de la ligne triple et u la vitesse locale du fluide qui résulte à la fois du mouvement de la ligne triple et de la convection générée par les gradients de concentration et de température à l'intérieur du liquide. Etant donné la complexité de la configuration réelle en goutte posée, on considèrera comme Mortensen et al. [Mortensen et al., 1997] que la vitesse du fluide peut être assimilée à la vitesse de la ligne triple, ce qui revient à négliger tout phénomène de convection et qui simplifie l'équation 4.1:

(4.2)

Mortensen et al. ont montré que la diffusion du volume de la goutte vers la ligne triple peut être assimilée de façon satisfaisante à un problème de diffusion en régime stationnaire ( ) qui ne dépend du temps que par l'intermédiaire de la cinétique d'évolution de θ [Mortensen et al., 1997]. Dans ce cas, en considérant le coefficient de diffusion du chrome dans le liquide comme étant indépendant de la concentration, la résolution du problème de diffusion se ramène à celle de l'équation 4.3:

(4.3)

Nous n'avons pas cherché à modéliser la diffusion du soluté réactif dans le volume d'une goutte complète, nous nous sommes restreint à la zone de liquide de dimension b proche de la ligne triple où ce phénomène est très important (cf figure 4.11b). Au delà de cette zone la goutte est considérée comme étant pratiquement homogène en concentration ( ).

Cette description fait apparaître les flux de soluté réactif aux interfaces suivants:

(i) un flux qui arrive à la ligne triple et qui produit le carbure nécessaire à l'étalement,

(ii) et un autre à l'interface liquide/carbure qui fait croître le carbure en arrière de la ligne triple.

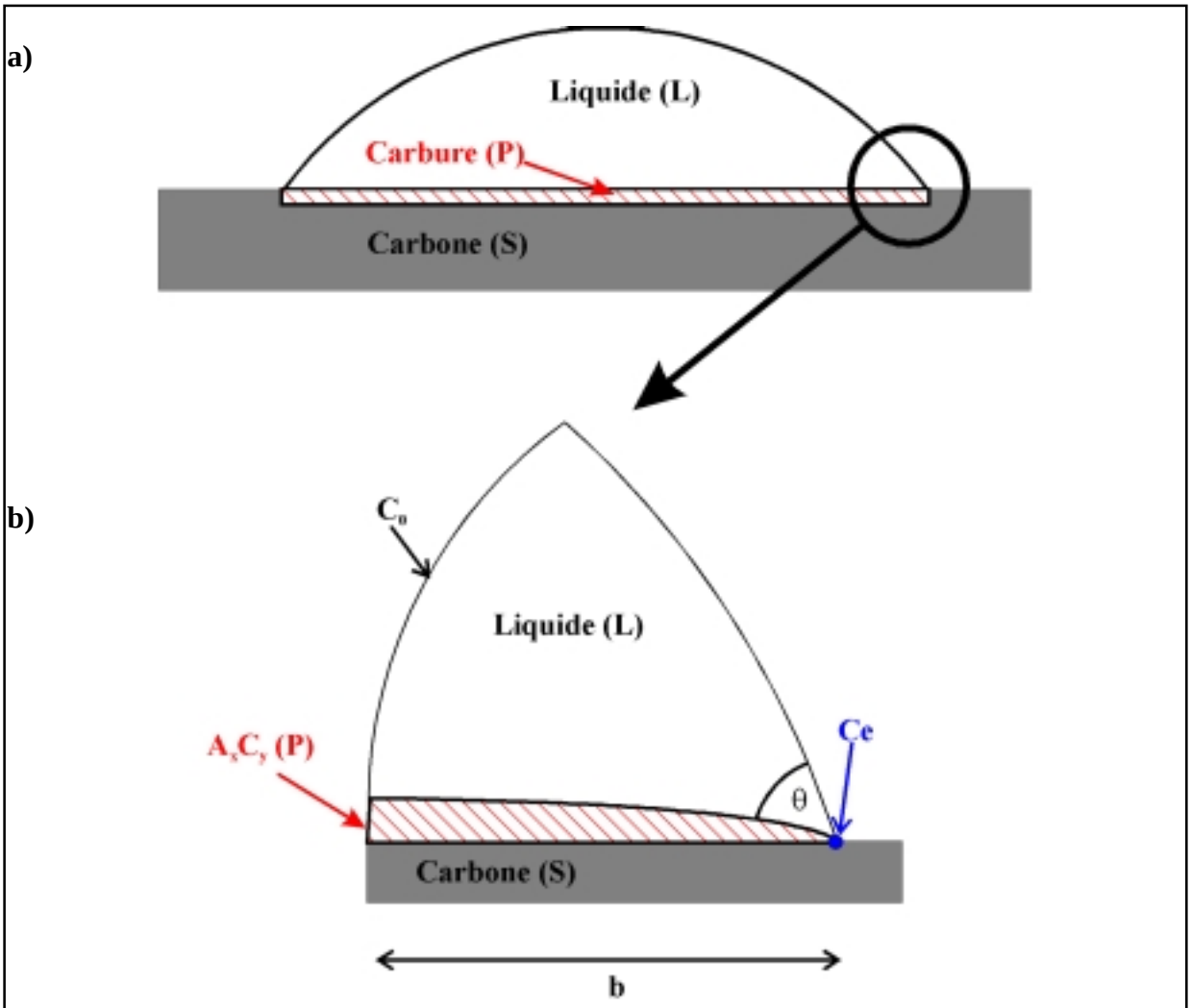


Figure 4.11: schéma de principe de la modélisation numérique, détail de la zone soumise au gradient de diffusion, simplification géométrique et conditions aux limites utilisées

II - Configuration géométrique simplifiée et conditions aux limites

Sur la figure 4.12 nous avons représenté la configuration géométrique simplifiée ainsi que les conditions aux limites utilisées pour le calcul numérique. Nous avons tout d'abord négligé la courbure de l'interface liquide/vapeur en modélisant la zone de liquide à proximité de la ligne triple par un "coin" d'angle θ. Cette approximation est valable tant que la dimension b de la zone de liquide à laquelle nous nous intéressons est faible (quelques centaines de microns) devant la dimension de la goutte (quelques millimètres). Nous négligerons également la courbure du système dans la troisième dimension, c'est à dire que nous nous placerons dans le cas simple de d'un cylindre de liquide de longueur unitaire dans la troisième dimension.

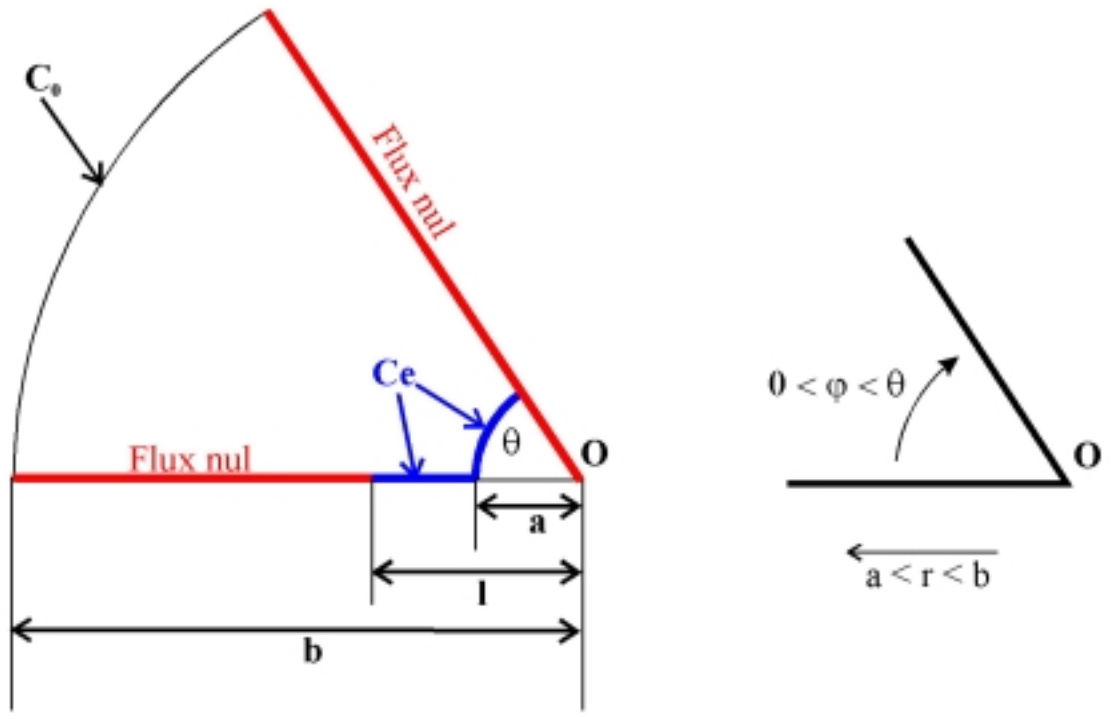


Figure 4.12: présentation des conditions aux limites et du système de coordonnées utilisés pour la résolution de l'équation 4.2

En ce qui concerne la ligne triple, elle sera considérée comme une zone de dimension nanométrique à la pointe du coin de liquide de rayon a. A l'interface de cette zone avec le liquide on impose la concentration en A comme étant celle du point I de l'équilibre triphasé (C_A=C_e). **Le flux de soluté qui entre dans cette zone produit le carbure qui permet à la ligne triple d'avancer.**

L'interface liquide/carbure est scindée en deux zones distinctes et l'on supposera par la suite que la dimension de ces zones est indépendante du temps et donc de l'angle de contact θ (nous reviendrons au cours de la discussion sur cette approximation):

(i) une zone de dimension l-a proche de la ligne triple où l'on considère que la concentration en soluté A est celle de l'équilibre triphasé liquide/carbone/carbure. D'un point de vue physique cela signifie que dans cette zone la couche de carbure est discontinue ou bien d'épaisseur si faible que l'on peut supposer que le liquide est en équilibre non seulement avec le carbure (ce qui normalement est le cas d'une couche épaisse) mais aussi avec le carbone, on est donc pratiquement à l'équilibre triphasé c'est à dire que la concentration en carbone dans le liquide est proche de celle du point I (cf figure 3.30). **Le flux de soluté qui traverse cette surface modifie le champ de diffusion au voisinage de la ligne triple et donc le flux de soluté qui parvient dans la zone de rayon a.**

(ii) une zone de dimension b-l à la distance l de la ligne triple où le flux de A est considéré comme étant nul. Physiquement cette condition correspond à la présence d'une couche de

carbure suffisamment épaisse pour pouvoir rendre le flux de diffusion du carbone négligeable pour les intervalles de temps que nous utilisons.

Enfin les deux dernières conditions restantes sont à l'interface liquide/vapeur où l'on impose un flux nul, et dans le liquide à la distance b de la ligne triple où l'on fixe la concentration en soluté à la valeur de la concentration nominale de l'alliage étudié C_0.

L'équation 4.3 exprimée en coordonnées cylindriques dans le repère mobile de la ligne triple conduit à l'équation 4.4:

avec , (4.4)

tandis que les conditions aux limites avec lesquelles l'équation 4.4 doit être résolue et qui ont été explicitées au § I.1 s'expriment de la façon suivante:

(4.5)
(4.6)
(4.7)
(4.8)

III - Méthode de résolution

III.1 - Définition du maillage et adimensionalisation

De manière à simplifier la résolution numérique on n'utilise pas la variable r mais plutôt la variable η définie par le changement de variable suivant:

(4.9)

Ce changement de variable permet l'adimensionnalisation des grandeurs géométriques caractérisant le système. On rappelle que la grandeur **a** qui sert de référence pour l'adimensionnalisation est nanométrique et nous la prendrons égale à un nanomètre. Dans l'objectif de poursuivre l'adimensionnalisation nous proposons un deuxième changement de variable:

(4.10)

Avec ces nouvelles variables l'équation 4.4 se simplifie et devient:

(4.11)

Les équations 4.5 à 4.8 qui expriment les conditions aux limites avec les coordonnées cylindriques r et φ sont également modifiées par ces changement de variable et peuvent être exprimées pour les nouvelles coordonnées η et φ de la façon suivante:

(4.12)

(4.13)

(4.14)

(4.15)

Le coin de liquide dans lequel a lieu le phénomène de diffusion est discrétisé selon la coordonnée angulaire φ avec un pas de 1 degré tandis que pour la coordonnée radiale on impose un nombre de maille de 200 (nous avons par ailleurs vérifié que ce nombre de maille est suffisant puisque en le doublant les gradients de concentration issus de la solution de l'équation de Laplace ne diffère que de 0,3%). La figure 4.13 présente un schéma du maillage pour les coordonnées (r,φ) ainsi que le maillage correspondant pour les coordonnées (η,φ).

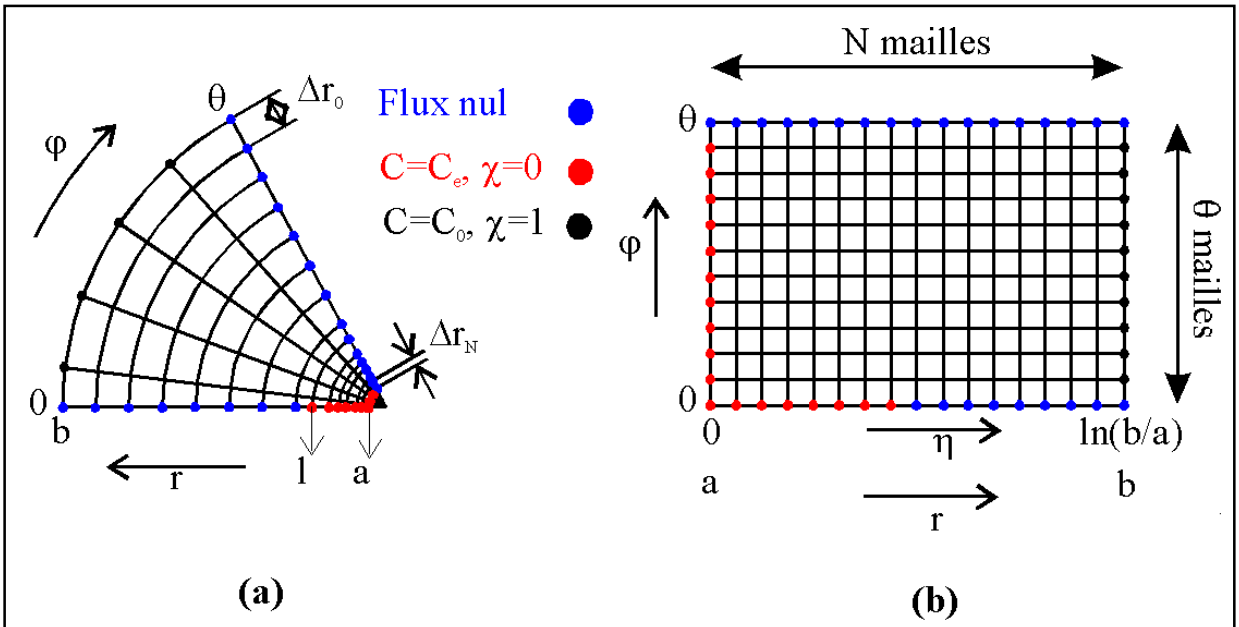


Figure 4.13: schéma du maillage utilisé, (a) en coordonnées cylindriques (r,φ), (b) avec les coordonnées issues du changement de variable (η,φ)

On peut constater sur cette figure l'avantage du changement de variable donné par l'équation 4.7: non seulement il permet de simplifier l'expression du Laplacien mais il permet également d'affiner le maillage dans la zone où les gradients sont les plus importants c'est à dire à proximité de la ligne triple. En effet, pour des valeurs typiques telles que $a=10^{-9}$ m et $b=3.10^{-4}$ m, si le nombre de mailles selon la coordonnée η est de 200 alors le maillage selon r est très fin pour r proche de a ($\Delta r_N=5.10^{-9}$ m) et très lâche pour r proche de b ($\Delta r_0=2.10^{-5}$ m).

III.2 - Calcul de la vitesse d'étalement

La résolution de l'équation 4.9 nous fournit la valeur des flux de soluté A aux interfaces où la concentration est fixée. Ces flux sont au nombre de trois: (i) Φ_b le flux qui entre dans le coin de liquide, (ii) Φ_l le flux qui est consommé par l'interface liquide/solide et (iii) Φ_a le flux qui entre dans la zone de dimension a (à la ligne triple). Les expressions de ces flux par unité de longueur du cylindre de liquide considéré (cf figure 4.11) sont les suivantes:

(4.16)

(4.17)

(4.18)

où , différence entre la concentration volumique initiale et la concentration du point de l'équilibre triphasé.
Il est donc important de noter qu'en unité S.I. les flux Φ_i s'expriment en car ils correspondent à une configuration géométrique donnée c'est à dire à des grandeurs a, b/a et l/a données (pour une longueur du cylindre de liquide unitaire).
A partir des équations 4.14 à 4.16 on peut scinder chaque flux Φ_i en deux termes:
(i) un terme u_i qui ne dépend que de la géométrie du système et qui est donné par le calcul,
(ii) un terme qui lui ne dépend que de la nature du système et de la température.

Le calcul de la vitesse de la ligne triple s'effectue ensuite par un bilan de matière dans la zone de dimension a: tout ce qui entre dans cette zone pendant un intervalle de temps dt, donné par , sert à produire une couche de carbure A_xC_y mouillable d'épaisseur soit , où est le nombre de moles de A par unité de volume de carbure formée et dy l'extension infinitésimale de la couche de carbure. Le liquide ne pouvant s'étaler sur le carbone et sa mobilité sur le carbure étant très grande pour les angles supérieurs à l'angle de Young sur le produit de réaction, on supposera que le déplacement infinitésimal de la ligne triple dr pendant l'intervalle de temps dt peut être assimilé à la longueur dy. Le bilan de matière conduit donc à l'expression suivante de la vitesse d'étalement:

(4.19)

III.3 - Choix des paramètres

Les grandeurs intervenant dans le calcul numérique sont de deux types:
(i) des grandeurs propres à la géométrie du système qui sont a, b/a et l/a. Si l'ordre de grandeur des valeurs de a et b/a a déjà été fixé (cf § I.1 et § I.2), le paramètre l/a doit faire l'objet d'un ajustement au cours du calcul numérique.
(ii) des grandeurs propres à la nature du système et à la température qui sont , C_e, et le coefficient de diffusion . Parmi ces grandeurs, toutes sont connues avec plus ou moins de précision à l'exception de e_0 qui n'est pas accessible expérimentalement et qui sera donc utilisé comme un paramètre ajustable au cours du calcul numérique.

III.3.1 - Les paramètres géométriques

Nous avons déjà vu que de part sa définition la grandeur a est nanomètrique et nous prendrons a= 1 nm.

Le paramètre b représente la dimension de la zone de liquide affectée par la diffusion. On peut noter que b doit être tel que pour un angle θ donné on puisse effectivement négliger la courbure de l'interface liquide/solide et considérer la zone où se déroule la diffusion comme un coin de liquide (pour la valeur b=300 μm que nous retiendrons par la suite cette approximation décrit la goutte réelle avec une précision supérieure à 90% à l'exception des angles entre 80° et 100° pour lesquels cette précision chute à 50% environ).Comme montré par Mortensen et al., lorsque le paramètre est grand, c'est à dire supérieur à 10^4 (ce qui est toujours le cas pour t > 1s), alors le rapport b/a n'a que peu d'influence sur le calcul de la vitesse de la ligne triple: ainsi lorsque b/a augmente d'un facteur 10, la vitesse d'étalement dr/dt donnée par l'équation 4.19 ne varie que de 30% pour l/a=1 et de 20% lorsque l/a=5. En pratique, pour un coefficient de diffusion classique compris entre 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ et 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ et pour des temps expérimentaux de 1 à 100 s, sachant que a= 1nm, la valeur de T est comprise entre 10^9 et 10^{12} et b/a entre 5.10^4 et 5.10^6 [Mortensen et al., 1997]. En définitive nous avons choisi une valeur du paramètre b/a centrale de 3.10^5.

Comme nous l'avons dit précédemment, le paramètre l ou l/a est un paramètre libre que nous ferons varier pour ajuster la vitesse d'étalement calculée et la vitesse expérimentale.

III.3.2 - Les grandeurs propres à la nature du système

Le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide est un paramètre au sens qu'il n'est connu qu'avec une faible précision. En revanche l'ordre de grandeur est bien connu (compris entre 10^{-9} et 10^{-8} $m^2.s^{-1}$) et nous utiliserons donc une valeur moyenne de D_A=5. 10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Il faut noter que cela implique une incertitude d'un facteur 5 sur la valeur de D_A qui se répercutera sur toutes les valeurs calculées pour lesquelles le coefficient de diffusion dans le liquide intervient. La valeur de , nombre de moles de A par unité de volume du carbure, est calculée à partir de la densité et de la masse molaire du carbure.

Le paramètre représente l'épaisseur de la couche de carbure qui se forme à la ligne triple, il sera tout comme l/a ajusté afin que la pente de la dépendance linéaire de la vitesse de la ligne triple et de l'angle de contact instantané aux faibles angles soit la plus proche possible de celle de la vitesse expérimentale. Les valeurs de acceptables sont comprises entre quelques nanomètres qui représente l'épaisseur minimale d'une couche tridimensionnelle et qui représente l'épaisseur de la couche réactionnelle observée à l'issue d'une expérience de mouillage au voisinage immédiat de la ligne triple finale.

III.4 - Validation du calcul numérique pour deux cas limites pour lesquels il existe une solution analytique

Les deux cas limites pour lesquels il existe une solution analytique sont:
(i) le cas où l=a qui correspond à une réactivité nulle sur l'ensemble de l'interface liquide/solide [Mortensen et al., 1997]. Dans ce cas la différence entre les profils de concentration obtenus par la méthode analytique et la méthode numérique est inférieure à 0,5% tandis que les gradients de concentration pour r=a, c'est à dire les vitesses d'étalement calculées, diffèrent de moins de 0,1%.
(ii) le cas où l=b qui correspond à une réactivité maximale sur l'ensemble de l'interface liquide/solide [Voitovich et al., 1999]. Dans ce second cas limite la différence entre les vitesses d'étalement issues du calcul analytique et du calcul numérique est inférieure à 2% pour les angles supérieurs à 90° et inférieure à 5% en dessous.
Ces constatations valident parfaitement l'approche numérique détaillée au cours de la section précédente. Cette approche nous permettra maintenant d'étudier l'effet sur la cinétique d'étalement d'une réaction en arrière de la ligne triple dans le cas général où l est compris entre a et b.

IV - Confrontation avec les cinétiques expérimentales

Les calculs numériques seront réalisés successivement pour les deux systèmes pour lesquels nous avons montré au cours du chapitre 1 que leur étalement sur le carbone est limité par la diffusion du soluté réactif vers la ligne triple: les alliages Cu-Cr et les alliages CuSn-Ti. Dans chacun des cas on définira les paramètres e_0 et l/a qui permettent de décrire au mieux les cinétiques expérimentales.
On testera la méthode d'ajustement utilisée pour estimer les valeurs de e_0 et l/a en confrontant ces valeurs avec les informations expérimentales obtenues sur l'épaisseur de la couche de produit de réaction et sa variation le long de l'interface. Pour le Cu-Cr par exemple, la valeur de e_0 doit être comprise entre quelques nanomètres et 100 nm, tandis que la valeur de l/a correspondant à une configuration géométrique simplifiée de l'interface liquide/solide doit être équivalente du point de vue de la quantité de soluté réactif consommé en arrière de la ligne triple au profil e(r) expérimental (cf figures 4.6 et 4.7). Une fois ces validations effectuées, les résultats du calcul seront utilisés pour discuter des deux points de divergence entre le modèle analytique de Mortensen et al. et les résultats expérimentaux, à savoir l'approche de l'équilibre et l'accélération de la vitesse d'étalement aux angles élevés.

IV.1 - Cas des alliages Cu-Cr/C

L'objectif est ici d'ajuster les valeurs des paramètres □ et l/a de façon à ce que la vitesse d'étalement calculée selon l'équation 4.19 soit la plus proche possible de la vitesse expérimentale. L'équation 4.19 montre que le paramètre □ intervient directement dans le terme de proportionnalité entre la vitesse d'étalement et le terme u_a qui lui même dépend directement de θ. A l'inverse le paramètre l/a n'influence la vitesse d'étalement que par l'intermédiaire de l'effet de la présence de u_l sur u_a. Cette constatation nous amène à définir la méthodologie utilisée pour l'ajustement des paramètres:
(i) on fixe tout d'abord le rapport l/a, par exemple l/a=1, et on fait varier □ de manière à obtenir le bon ordre de grandeur pour la pente de la dépendance linéaire entre la vitesse de la ligne triple et l'angle de contact dans le domaine d'angle qui nous intéresse plus particulièrement (les angles inférieurs à 100°),
(ii) ensuite, à partir de cette valeur de □ on peut faire varier le rapport l/a pour ajuster plus finement la courbe $V_{LT}=f(\theta)$ calculée sur la courbe expérimentale.

IV.1.1 - Ajustement du paramètre e_0

La valeur de b/a utilisée est de 3.10^5 et le coefficient de diffusion du chrome dans le liquide est pris égal à 5.10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Pour l'alliage Cu-1,5at%Cr à 1150°C la différence C_0-C_e est égale à 1700 $mol.m^{-3}$ (cf annexe 8). La valeur du nombre de moles de chrome dans le carbure Cr_7C_3 est égale à □=$1,21.10^5$ $mol.m^{-3}$. Dans le cas des alliages Cu-Cr, du fait de l'existence des gradients d'épaisseur de la couche de carbure mis en évidence sur les figures 4.6 et 4.7, les valeurs de □ seront inférieures à 100 nm.
Le tableau 4.1 présente la pente de la portion de cinétique pour laquelle il existe une dépendance linéaire de la vitesse expérimentale en fonction de l'angle de contact pour un alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à 1150°C ainsi que les pentes obtenues à partir des vitesses calculées pour différentes valeurs du paramètre □.
On constate dans ce tableau que la valeur □=90 nm est celle pour laquelle la pente issue du calcul est la plus proche de la grandeur expérimentale.

	Pente calculée ($m.s^{-1}$)	Pente expérimentale ($m.s^{-1}$)
Cas □=80 nm	$1{,}21.10^{-6}$	1.10^{-6}
Cas □=90 nm	$1{,}07.10^{-6}$	
Cas □=100 nm	$9{,}7.10^{-7}$	

Tableau 4.1: comparaison des pentes expérimentales et calculées selon l'équation 4.19 de la dépendance linéaire entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact dans le domaine $30° < \theta < 100°$ pour un alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à 1150°C ($b/a=3.10^5$, $l/a=1$, $n_{v,Cr}=1{,}21.10^5$ $mol.m^{-3}$, $D_{cr}=5.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$)

Le tableau 4.2 présente la valeur de e_0 ajustée à partir de la pente de la dépendance linéaire entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact dans le domaine des angles inférieurs à 90°, pour nos propres expériences (méthode de la goutte déposée sous vide secondaire) ainsi que pour une expérience réalisée par Voitovich (méthode de la goutte transférée sous atmosphère d'helium purifié). La concentration en chrome intervient directement dans l'équation 4.19 par l'intermédiaire de (C_0-C_e) tandis que la température a une faible influence sur la valeur de C_e et une influence négligeable (et négligée ici) sur le coefficient de diffusion du chrome dans le liquide (pour une énergie d'activation typique de la diffusion dans les métaux liquides de 20 $kJ.mol^{-1}$ et une augmentation de la température de 50°C, le coefficient de diffusion ne varie que de 6% environ). Le détail du calcul de (C_0-C_e) est présenté dans l'annexe 8.

	Cu-0,48at%Cr T=1100°C	Cu-1,5at%Cr T=1150°C	Cu-0,5at%Cr T=1150°C [Voitovich et al., 1999]
C_0-C_e ($mol.m^{-3}$)	490	1700	460
e_0 (nm)	50	90	45

Tableau 4.2: influence de la température et de la teneur en chrome de l'alliage sur le paramètre e_0, on a également indiqué la valeur de C_0-C_e qui est influencée par T(K) et x_{Cr} qui intervient dans le calcul de la vitesse d'étalement (équation 4.19)

Ce tableau montre tout d'abord que dans tous les cas la valeur ajustée du paramètre e_0 est acceptable car comprise dans le domaine que nous avons défini précédemment (§ I.3.3.b). Cette constatation reste valable si on utilise pour le calcul de e_0 une valeur du coefficient de diffusion de 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ au lieu de 5.10^{-9} $m^2.s^{-1}$. On obtient alors des valeurs de e_0 situées entre 10 et 20 nm.

Les valeurs de e_0 présentées dans le tableau 4.2 seront celles que nous utiliserons par la suite notamment lors de l'ajustement du paramètre l/a.

IV.1.2 - Ajustement du paramètre l/a

Maintenant que nous avons sélectionné le paramètre □ qui permet de définir la bonne valeur de la pente de la dépendance linéaire entre vitesse et angle de contact, il nous faut ajuster le paramètre l/a.

Cette optimisation doit nous permettre, en prenant en compte la réaction à l'arrière de la ligne triple, d'ajuster la courbe $V_{LT}=f(\theta)$ calculée sur la courbe expérimentale notamment en ce qui concerne l'angle de coupure (cf figure 1.18).

La figure 4.14 présente l'évolution des vitesses d'étalement expérimentale et calculée pour plusieurs valeurs du paramètre l/a en fonction de l'angle de contact dans le cas de l'alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à 1150°C.

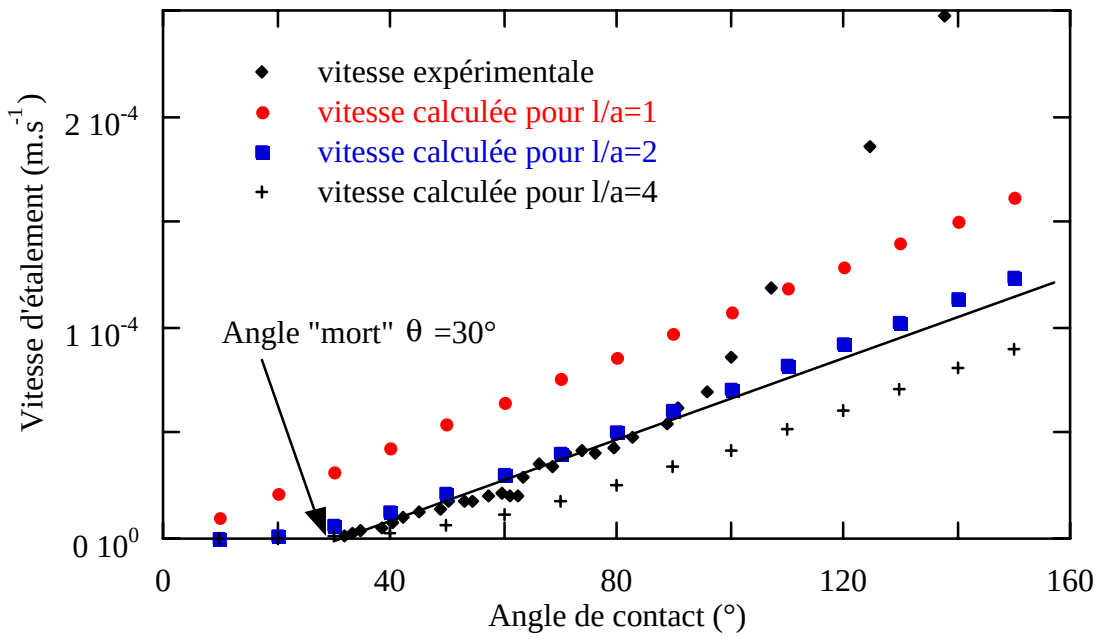


Figure 4.14: évolution de la vitesse d'étalement expérimentale et calculée pour plusieurs valeurs du paramètre l/a (1,2 et 4) en fonction de l'angle de contact instantané dans le cas d'un alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à 1150°C ($b/a=3.10^5$, $e_0=90$ nm, $n_{v,Cr}=1,21.10^5$ mol.m^{-3}, $D_{cr}=5.10^{-9}$ m^2.s^{-1})

On constate sur cette figure que la valeur de la vitesse d'étalement calculée à partir de l'équation 4.19 est très sensible à la valeur du paramètre l/a. Pour l/a=1 on retrouve bien le comportement prévu par le modèle analytique de Mortensen et al. c'est à dire une dépendance

linéaire entre la vitesse de la ligne triple et l'angle de contact sur tout le domaine de θ ainsi qu'une ordonnée à l'origine égale à 0. Lorsque l/a augmente la vitesse d'étalement diminue de façon importante pour les angles faibles ce qui conduit à l'apparition d'un angle mort pour lequel la vitesse devient quasiment nulle (en toute rigueur elle ne le devient réellement que pour θ=0°). Cet angle mort qui est de 0° pour l/a=1, est de 30° pour l/a=2 et déjà de 40° environ pour l/a=4 c'est à dire pour l=4 nm. La valeur de l/a pour laquelle l'angle mort calculé et les valeurs de la vitesse d'étalement sont les plus proches des grandeurs expérimentales est l/a=2. On constate par ailleurs que pour cette valeur de l/a, la cinétique d'étalement calculée décrit correctement la cinétique expérimentale pour les angles compris entre l'angle mort θ=30° et un angle de 90° environ. On peut remarquer que contrairement au modèle de Mortensen et al. la courbe $V_{LT}(\theta)$ calculée présente une légère courbure (plus facilement visible pour l/a=4) qui conduit à une déviation par excès de la courbe calculée par rapport à la linéarité aux faibles angles. Cette déviation est largement insuffisante pour prendre en compte la déviation observée aux angles élevés sur les courbes expérimentales.

Le tableau 4.3 résume les valeurs du paramètre l/a obtenues pour différents alliages Cu-Cr à différentes températures. Ces valeurs sont très proches dans tous les cas.

	Cu-0,48at%Cr T=1100°C	Cu-1,5at%Cr T=1150°C	Cu-0,5at%Cr T=1150°C [Voitovich et al., 1999]
C_0-C_e (mol.m^{-3})	490	1700	460
e_0 (nm)	50	90	45
l/a	4	2	4

Tableau 4.3: influence de la température et de la teneur en chrome de l'alliage sur le paramètre l/a, on a également indiqué la valeur de C_0-C_e (équation 4.19) ainsi que les valeurs du paramètre e_0 retenues dans chaque cas (cf tableau 4.3) ($D=5.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$)

En résumé: les valeurs calculées de e_0 sont de quelques dizaines de nanomètres tandis que celles de l/a sont de quelques unités (2 à 4). Compte tenu des observations expérimentales, les valeurs ajustées de e_0 ont le bon ordre de grandeur. En ce qui concerne l/a, la signification des valeurs obtenues sera discutée en détail au paragraphe suivant.

IV.1.3 - Signification physique de la valeur de l/a

Nous venons de voir que la cinétique expérimentale peut être décrite de façon satisfaisante par la modélisation numérique entre θ=30° et θ=100° avec un jeu de paramètre □ et l/a.

Néanmoins, étant donné la configuration géométrique simplifiée que nous avons utilisée, il est important de savoir si la géométrie de l'interface liquide/solide modèle est équivalente à l'interface liquide/solide réelle. Pour ce faire, la grandeur qu'il est pertinent de comparer entre la configuration réelle et la configuration simplifiée est le nombre de moles de chrome qui est consommé en arrière de la ligne triple (cf figure 4.15).

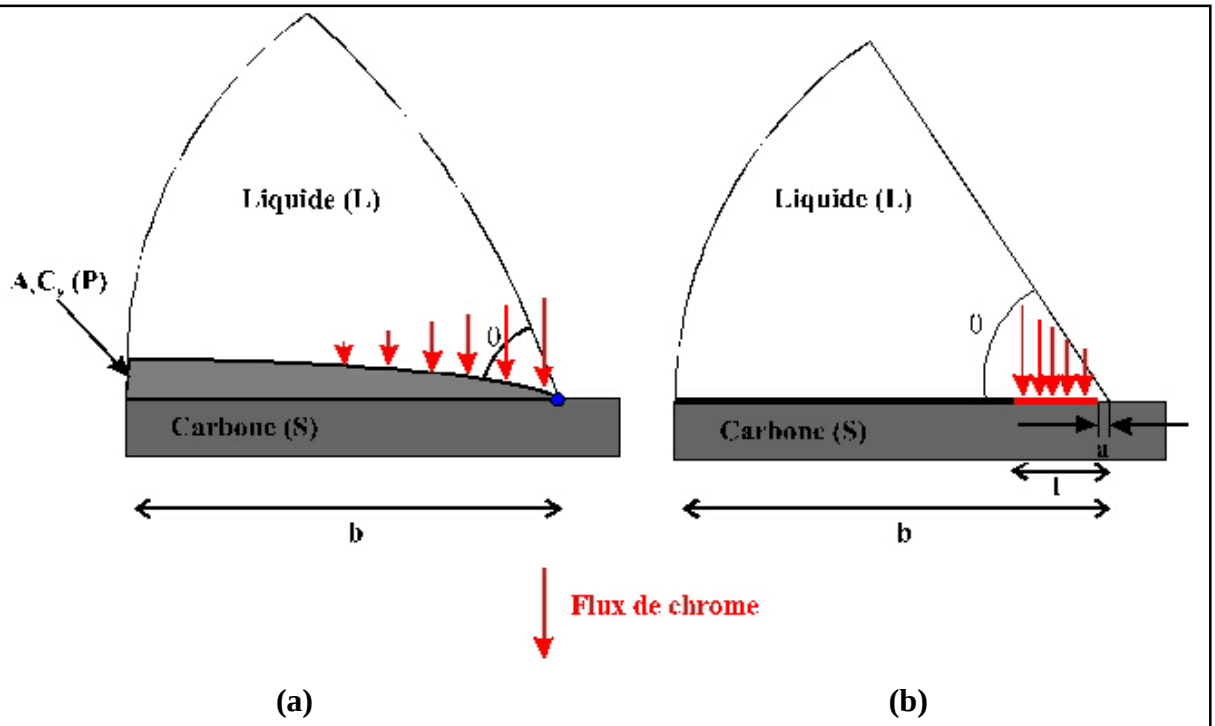


Figure 4.15: schéma représentant le flux de chrome consommé en arrière de la ligne triple, (a) dans le cas de la configuration réelle, (b) dans le cas de la configuration simplifiée que nous avons utilisée

Pour cela nous supposons que l'interface liquide/solide réelle entre r=a et r=b est entièrement recouverte par une couche continue de carbure Cr_7C_3 dont l'épaisseur varie de e=□ pour r=a à e=□ à une distance δ de la ligne triple (figure 4.16). On cherche alors la valeur de δ pour laquelle le flux de chrome qui est consommé par unité de temps par la croissance de la couche de carbure (dans le domaine où e<□) est égal à la valeur calculée de Φ_l pour la valeur de l/a ajustée.

On considère que la diffusion du chrome dans le carbure est suffisamment lente par rapport à celle du carbone pour que la croissance de la couche se déroule à l'interface liquide/solide [Fries et al., 1968], et qu'elle est limitée par la diffusion du carbone en phase solide (ce qui signifie que la réaction à l'interface liquide/carbure est très rapide). La quantité de chrome N_{Cr} qui est consommé à l'interface liquide/carbure est donc reliée au flux de carbone $\Phi_C(r)$ à travers une couche de carbure d'épaisseur e(r) et de dimension 1*dr m^2 par l'équation 4.20:

$$\boxed{} \quad (mol.s^{-1}) \qquad (4.20)$$

Dans notre cas, on peut supposer que seul le carbure Cr_7C_3 est formé à l'interface liquide/solide. En effet, les caractérisations effectuées aux rayons X rasants par Voitovich et al. pour des expériences effectuées dans des conditions identiques aux notres ont révélé la présence de cet unique carbure à l'interface liquide/solide. Ce résultat ne signifie pas que les autres carbures sont absent mais plutôt que si ils existent, alors leur épaisseur est très faible, et en tout cas très inférieure à celle de Cr_7C_3. Par la suite on négligera donc leur présence et on considèrera que seul Cr_7C_3 est présent et qu'il est d'un côté en équilibre métastable avec le carbone et de l'autre côté en équilibre avec le liquide. Dans ces conditions $\boxed{}$ peut être calculé simplement à l'aide de l'expression 4.21:

$$\boxed{} \qquad (4.21)$$

$$\text{avec} \quad \boxed{}$$

où e(r) est l'épaisseur de la couche de carbure à la distance r de la ligne triple, D_C est le coefficient de diffusion du carbone dans le carbure de chrome Cr_7C_3 que l'on considèrera comme étant indépendant de la concentration et $\boxed{}$ est la différence de concentration volumique en carbone au travers du carbure. En toute rigueur la valeur de $\boxed{}$ dépend de l'activité du chrome dans le liquide par l'intermédiaire d'une fonction qui n'est pas connue mais qui dérive de l'équilibre thermodynamique à l'interface liquide/carbure. Cet équilibre est exprimé par la constante d'équilibre K_e de la réaction de formation de Cr_7C_3:

$$\boxed{} \qquad (4.22)$$

$$\text{avec} \quad \boxed{}$$

où les exposants * désignent les activités à l'interface de croissance liquide/carbure. Cette influence de l'activité du chrome dans le liquide sur le flux de croissance du carbure de

chrome a été mise en évidence expérimentalement par Mortimer et Nicholas [Mortimer et Nicholas, 1973] dans le cas de la formation de Cr_3C_2 à l'interface entre des alliages Cu-Cr et le carbone à la température de 1150°C et pour des teneurs en chrome allant de 0,1at% à 3at%. Dans notre cas, étant donné le manque de données expérimentales concernant la croissance du carbure Cr_7C_3, nous utiliserons les résultats de l'étude de Fries et al. qui a été réalisée avec du chrome solide c'est à dire une activité du chrome égale à 1 par rapport au solide [Fries et al., 1968]. L'activité du chrome référée au chrome solide dans les alliages que nous avons étudiés est comprise entre 0,4 et 0,8 selon la teneur en chrome et la température (cf annexe 8) ce qui signifie que le flux de carbone qui diffuse à travers le carbure et donc le flux de chrome consommé par la croissance du carbure seront sur-estimés. Ces flux seront d'autant plus sur-estimés que dans notre cas, du fait de l'existence d'un gradient de concentration en chrome entre le volume de liquide et les interfaces, l'activité du chrome à l'interface liquide/carbure est encore inférieure à ce qu'elle est au cœur du liquide ce qui n'est pas vrai pour les expériences de Fries et al. qui sont réalisées avec du chrome pur.

Les valeurs de obtenues par Fries et al. sont issues d'expériences de suivi de l'épaisseur de couches de carbure en fonction du temps pour différentes températures. Le couple de diffusion initial utilisé est le chrome solide au contact du carbone solide. Le domaine de température exploré est compris entre 1200°C et 1475°C. Les temps de maintien isotherme à T=1200°C par exemple sont compris entre 8h et 64h. Ces auteurs relèvent la présence systèmatique de trois carbures qui sont, lorsque l'on suit une ligne allant du carbone vers le chrome: Cr_3C_2, Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$. Constatant que l'accroissement de l'épaisseur X_i de chacune des couches de carbure i suit une loi phénoménologique du type , où k_i est la constante d'épaississement du carbure i, les auteurs déterminent la constante d'épaississement K_i pour le carbure i grâce à un bilan de matière du carbone à chaque interface (la diffusion dans le chrome à travers les carbures est considérée comme négligeable) [Jost, 1960]. Pour Cr_7C_3 cette constante est:

(4.23)

où est la différence de concentration en carbone au travers de Cr_7C_3, D_C est le coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration du carbone dans le carbure, est la concentration volumique moyenne de carbone dans Cr_7C_3 et la concentration volumique moyenne en carbone dans le carbure $Cr_{23}C_6$ situé entre Cr_7C_3 et le chrome saturé en carbone au cours de la croissance en configuration "multicouches".

L'analyse et l'extrapolation des résultats de Fries et al. conduisent à des valeurs de $D_C \Delta C_C$ pour Cr_7C_3 qui sont comprises entre $5{,}2.10^{-10}$ et $3{,}3.10^{-11}$ $mol.m^{-1}.s^{-1}$ à T=1100°C et entre $8{,}2.10^{-10}$ et $5{,}4.10^{-11}$ $mol.m^{-1}.s^{-1}$ à T=1150°C.

On peut signaler que récemment Mayr et al. ont également étudié la diffusion du carbone dans les carbures de chrome [Mayr et al., 1999]. Ces auteurs, qui ont eux aussi utilisé une méthode expérimentale basée sur le suivi de l'épaississement des couches, présentent leurs résultats sous la forme d'un ΔC_C au travers des couches de carbure mesuré expérimentalement par EPMA et d'un coefficient de diffusion D_C issu d'un calcul de déplacement des interfaces. Nous n'avons pas retenu les valeurs de cette étude car elles sont entachées de l'incertitude du facteur ΔC_C qui dans le cas des carbures de chrome est très faible et donc difficilement mesurable avec précision. En fait la grandeur qui nous intéresse et qui intervient dans l'équation 4.20 est le produit qui est proportionnel au flux de carbone traversant le carbure et en aucun cas les valeurs individuelles du coefficient de diffusion D_C ou du domaine d'existence ΔC_C de Cr_7C_3.

On peut noter que les épaisseurs de carbure obtenues par Mayr et al. en fonction de la température et du temps s'accordent de façon satisfaisante avec celle de Fries et al..

En ce qui concerne le profil d'épaisseur de la couche de carbure le long de la ligne triple on le considérera pour simplifier comme étant linéaire (cf figure 4.16).

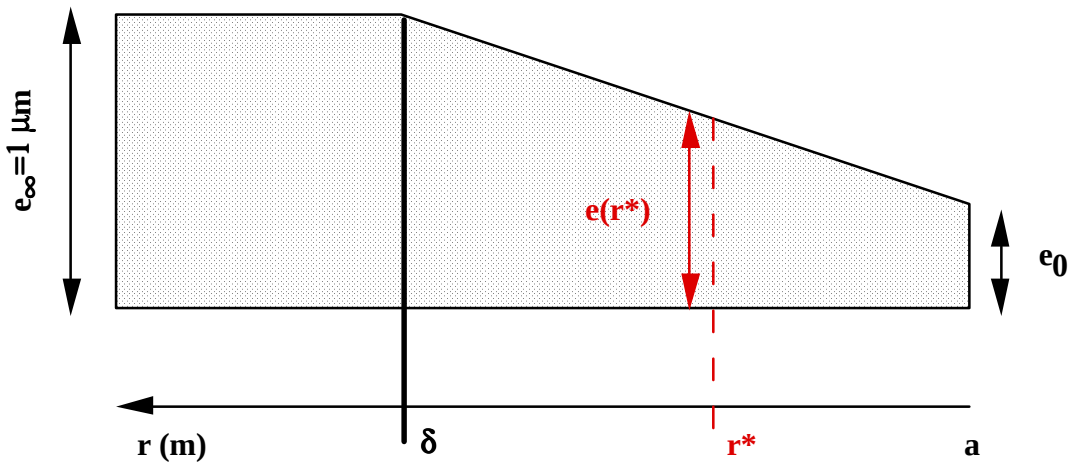


Figure 4.16: profil de la couche de carbure de chrome envisagé pour la confrontation du flux de chrome consommé par la croissance du carbure avec le flux Φ_l calculé numériquement

Le profil linéaire présenté sur la figure 4.16 implique que l'épaisseur de la couche de carbure varie en fonction de r selon l'équation 4.24:

(4.24)

Pour obtenir le flux global de chrome consommé à l'interface liquide/carbure, il suffit d'intégrer l'équation 4.20 entre r=a et r=δ. Ensuite en comparant ce flux à l'expression du flux Φ_l (qui est fonction de θ) donnée par le calcul numérique (équation 4.17) on estime la grandeur δ et donc la distance sur laquelle existe un gradient d'épaisseur de la couche de carbure. La valeur de δ est alors donnée par l'équation 4.25:

(4.25)

A ce stade de la discussion on peut faire deux remarques:

(i) comme les valeurs de $D_C \Delta C_C$ issues de l'analyse des travaux de Fries et al. sont sur-estimées lorsqu'elles sont appliquées à nos conditions expérimentales, les valeurs calculées de δ seront sous-estimées,

(ii) si le flux Φ_l est équivalent au flux consommé par une couche de carbure dont le profil est celui de la figure 4.16 avec une valeur de δ donnée dans le tableau 4.4, il n'en va pas de même des champs de diffusion du chrome dans le liquide au voisinage de la ligne triple qui seront différents dans les deux cas (figure 4.15a et 4.15b). En effet, la géométrie simplifiée concentre le flux de chrome consommé en arrière de la ligne triple sur une surface réduite de dimension l tandis qu'il est réparti dans la configuration réelle sur une distance δ très supérieure à l. Ainsi, dans le cas de la géométrie simplifiée le champ de diffusion du chrome dans le liquide au voisinage de la ligne triple est plus fortement perturbé par ce qui se passe en arrière de la ligne triple que dans le cas de la configuration réelle. Les valeurs calculées de δ seront donc à nouveau sous-estimées.

De ces deux remarques il apparaît que les valeurs de δ qui sont issues du calcul détaillé ci-dessus sont des valeurs minimales que nous noterons .

Le tableau 4.4 présente les résultats obtenus pour les systèmes déjà présentés auparavant dans les tableaux 4.2 et 4.3 pour un angle de contact θ=40°.

Nous constatons que les valeurs calculées du paramètre sont en moyenne de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Cette grandeur est à comparer aux valeurs expérimentales de δ que nous avons pu mettre en évidence pour ces alliages après refroidissement et solidification de la goutte (cf figures 4.5 et 4.6). Ces valeurs expérimentales sont également des grandeurs minimales et sont respectivement de 100 µm et de 140 µm environ pour les alliages Cu-0,48at%Cr à 1100°C et Cu-1,5at%Cr à 1150°C, ce qui montre le bon accord en ordre de grandeur entre les valeurs de calculées et expérimentales. Cet accord indique que la configuration simplifiée que nous avons utilisée est raisonnable puisque

une fois les paramètres ajustés, les flux Φ_a et Φ_l sont tout à fait cohérents avec les observations expérimentales (respectivement dr/dt et le profil de la couche de carbure en arrière de la ligne triple).

	e_0 (nm)	l/a	(mol.m^{-1}.s^{-1}) (max/min)	Φ_l (mol.s^{-1}) pour θ=60°	(μm) pour θ=40°	(μm)
Cu-0,5at%Cr T=1100°C	50	4	$5{,}2.10^{-10}$ $3{,}3.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-7}$	36 580	100
Cu-1,5at%Cr T=1150°C	90	2	$8{,}2.10^{-10}$ $5{,}4.10^{-11}$	$2{,}2.10^{-7}$	43 660	140

Tableau 4.4: distance δ pour laquelle le flux de chrome consommé par la croissance d'une couche de Cr_7C_3 (profil de la figure 3.15) est équivalent à celui consommé dans la géométrie simplifiée du calcul numérique par un "puits" de longueur l à proximité de la ligne triple

IV.1.4 - Conclusions pour le système Cu-Cr/C

Nous avons réalisé une modélisation numérique simplifiée du mouillage réactif à contrôle diffusionnel prenant en compte la consommation de chrome en arrière de la ligne triple par l'épaississement de la couche de carbure.

La modélisation fait intervenir deux paramètres ajustables: l'épaisseur de la couche de carbure à la ligne triple e_0 et la largeur d'une zone interfaciale liquide/solide en arrière de la ligne triple (l) pour laquelle la réactivité liquide/carbone est maximale (sa signification physique est précisée au § II).

Les valeurs de ces paramètres ont été ajustées sur les courbes expérimentales $V_{LT}(\theta)$ pour les angles de contact inférieurs à 90°.

Les valeurs ainsi calculées de e_0 (quelques dizaines de nanomètres) s'accordent de façon satisfaisante en ordre de grandeur avec les estimations issues des caractérisations (inférieure à 100 nm). En ce qui concerne les valeurs calculées de l (quelques nanomètres), nous avons montré que la quantité calculée de chrome déviée à travers l'interface de largeur l est numériquement équivalente à celle qui serait consommée par la croissance d'une couche continue de carbure Cr_7C_3 en arrière de la ligne triple avec un profil équivalent à celui observé expérimentalement.

La modélisation réalisée confirme que l'origine de l'angle "mort" réside bien dans la déviation du flux de soluté réactif vers l'interface liquide/carbure en arrière de la ligne triple. En revanche, la prise en compte de la consommation du chrome en arrière de la ligne triple, ne

permet pas d'expliquer la divergence par rapport à la linéarité constatée sur les courbe expérimentales $V_{LT}(\theta)$ aux angles élevés.

IV.2 - Cas de l'alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti/C_v

La méthodologie que nous allons suivre est absolument identique à celle que nous avons employée pour les alliages Cu-Cr sur le carbone vitreux: on commencera par définir la valeur de e_0 puis nous ajusterons la valeur du paramètre l/a, enfin on vérifiera la cohérence de la valeur de l/a en comparant les flux de titane consommés en arrière de la ligne triple pour la configuration simplifiée et pour une configuration réelle.
Compte tenu des difficultés d'ordre expérimental rencontrées pour les systèmes CuSn-Ti à T=1150°C (diffusion en phase gazeuse du titane et réactivité en avant de la ligne triple), nous n'utiliserons qu'une seule courbe expérimentale pour ajuster les paramètres, celle décrivant la cinétique d'étalement de l'alliage à T=1020°C.

IV.2.1 - Ajustement du paramètre e_0

La valeur de b/a utilisée est de 3.10^5 et le coefficient de diffusion du titane dans le liquide est pris égal à 5.10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Pour cet alliage la différence (C_0-C_e) peut être assimilée à C_0 et est égale à 1640 $mol.m^{-3}$ (cf annexe 4). Le nombre de moles de titane par unité de volume de carbure dans le cas du carbure de titane TiC est =$8,26.10^4$ $mol.m^{-3}$.

Le tableau 4.5 présente la pente de la portion de cinétique pour laquelle il existe une dépendance linéaire de la vitesse expérimentale en fonction de l'angle de contact pour un alliage Cu-15at%Sn-3at% sur le carbone vitreux à 1020°C ainsi que les pentes obtenues à partir des vitesses calculées pour différentes valeurs du paramètre .

	Pente calculée ($m.s^{-1}$)	Pente expérimentale ($m.s^{-1}$)
Cas =250 nm	$5,47.10^{-7}$	$4,78.10^{-7}$
Cas =285 nm	$4,80.10^{-7}$	
Cas =350 nm	$3,9.10^{-7}$	

Tableau 4.5: comparaison des pentes expérimentale et calculée selon l'équation 4.17 de la dépendance linéaire entre la vitesse d'étalement et l'angle de contact dans le domaine $10° < \theta < 100°$ pour un alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux à 1020°C ($b/a=3.10^5$, $l/a=1$, $n_{v,Ti}=8,26.10^4$ $mol.m^{-3}$, $D_{Ti}=5.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$)

On constate dans ce tableau que la valeur =285 nm est celle pour laquelle la pente issue du calcul est la plus proche de la grandeur expérimentale. On peut noter que cette valeur est d'un demi ordre de grandeur supérieure à celle obtenue dans le cas des alliages Cu-Cr (cf tableau 4.2).

IV.2.2 - Ajustement du paramètre l/a

Maintenant que nous avons sélectionné le paramètre qui permet de définir le bon ordre de grandeur de la vitesse d'étalement calculée ainsi qu'une dépendance vis à vis de l'angle de contact proche de celle constatée expérimentalement, il nous faut optimiser le paramètre l/a.

Cette optimisation doit nous permettre, en prenant en compte la réaction à l'arrière de la ligne triple, d'ajuster la courbe $V_{LT}=f(\theta)$ calculée sur la courbe expérimentale notamment en ce qui concerne l'angle mort (cf figure 1.18) qui dans le cas de l'alliage CuSn-Ti est inférieur à 10°.

La figure 4.17 présente l'évolution des vitesses d'étalement expérimentale et calculée pour plusieurs valeurs du paramètre l/a en fonction de l'angle de contact dans le cas de l'alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux à 1020°C.

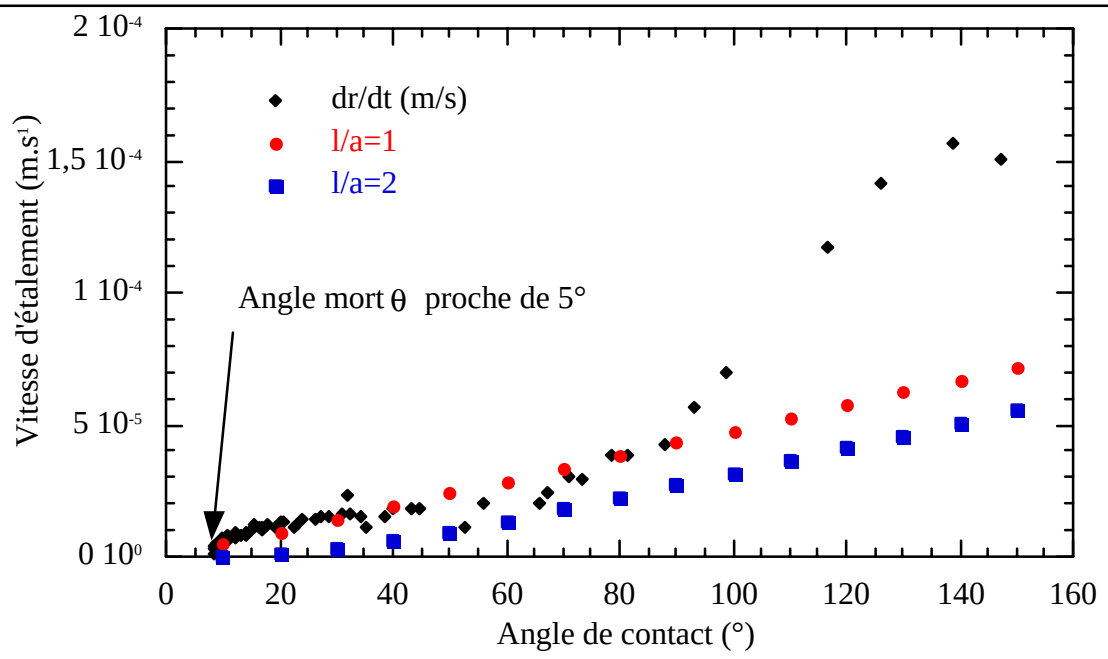


Figure 4.17: évolution de la vitesse d'étalement expérimentale et calculée pour plusieurs valeurs du paramètre l/a (1,2 et 3) en fonction de l'angle de contact instantané dans le cas d'un alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux à 1020°C ($b/a=3.10^5$, $e_0=285$ nm, $n_{v,Ti}=8,26.10^4$ mol.m^{-3}, $D_{Ti}=5.10^{-9}$ m^2.s^{-1})

La valeur de l/a pour laquelle l'angle mort calculé est le plus proche de l'angle expérimental est l/a=1. On constate par ailleurs que pour cette valeur de l/a, la cinétique d'étalement calculée décrit correctement la cinétique expérimentale pour les angles compris entre l'angle "mort" et un angle de 90° environ.
Cette valeur de l/a est faible et elle semble indiquer que la consommation de titane en arrière de la ligne triple ne perturbe pas l'étalement de la goutte.

IV.2.3 - Conclusions pour le système CuSn-Ti/C

Dans cette section nous avons montré que l'étalement réactif de l'alliage Cu-15at%Sn-3at%Ti sur le carbone vitreux peut être correctement décrit par une modélisation numérique de la diffusion du titane du volume de la goutte vers la ligne triple où se produit la réaction de formation du carbure de titane.
Les paramètres ajustés de la modélisation numérique font apparaître une épaisseur de la couche de carbure formée à la ligne triple de 300 nm environ ce qui est de l'ordre de grandeur des épaisseurs caractérisées qui sont de 500 nm après refroidissement de la goutte. En revanche, et contrairement au système Cu-Cr, l'ajustement du paramètre l/a fait apparaître l'absence d'effet d'un flux de titane consommé en arrière de la ligne triple par l'épaississement de la couche de carbure.
Il faut toutefois noter que pour l'alliage CuSn-Ti la différence entre l'angle de contact d'équilibre ( ) et la valeur $\theta=0°$ est si faible qu'il est très difficile de mettre en évidence expérimentalement un angle de diffusion "mort". Pour ce système et pour tout couple métal/céramique dont l'angle d'équilibre est proche de 0°, le modèle analytique de Mortensen et al. est suffisant pour une description satisfaisante de la cinétique d'étalement aux angles $\theta<90°$.
En ce qui concerne la divergence par rapport à la linéarité aux angles élevés qui est constatée sur les courbes $V_{LT}(\theta)$ pour $\theta>90°$, elle ne peut pas être expliquée par la prise en compte de la consommation du titane en arrière de la ligne triple.

V - Discussion

Les calculs numériques effectués dans cette partie ont permis de vérifier le bien fondé de l'idée émise par Voitovich et al. selon laquelle l'origine de l'angle "mort" observé sur les cinétiques d'étalement expérimentales dans le cas des systèmes à $\theta_f>>0°$ peut effectivement être expliquée par la prise en compte de la consommation du soluté réactif en arrière de la ligne triple due à l'épaississement du produit de réaction.

En revanche, la divergence entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle analytique de Mortensen et al. observée pour les angles $\theta>90°$ persiste.

Nous allons examiner dans quelle mesure les approximations faites dans le calcul numérique peuvent être responsables de cette incapacité à décrire la cinétique expérimentale dans le domaine des angles élevés.

La première approximation effectuée est de remplacer le profil réel de la couche de carbure le long de l'interface liquide/solide (profil parabolique ou linéaire) par un profil en "escalier". De plus ce profil est pris constant quel que soit l'angle de contact et donc le temps de contact entre le liquide et le substrat. Il est possible que les conséquences de cette double approximation sur le flux de soluté dévié ne soient pas les mêmes aux angles faibles et aux angles élevés. Pour trancher quant à cette éventualité un calcul complet, faisant intervenir un profil réel et la diffusion à l'état solide au travers du produit de réaction, est nécessaire.

La seconde approximation est de négliger la convection du liquide. L'accélération de la vitesse d'étalement aux angles élevés pourrait effectivement résulter d'une contribution convective au transport de soluté dans la phase liquide plus importante aux θ élevés qu'aux faibles valeurs de θ. L'effet de la convection sur l'étalement réactif dans la configuration goutte posée a été discuté dans [Eustathopoulos et al., 1998] en utilisant une approche en ordre de grandeur développée précédemment par Garandet et al. pour quantifier l'influence de la convection sur la solidification des alliages [Garandet, 1993; Alboussiere et al., 1997]. Les conclusions issues de cette discussion sont les suivantes:

- en règle général la convection dite "solutale" (générée par des gradients de densité et d'énergie superficielle dus à des gradients de concentration) est faible voire même négligeable par rapport à la convection "thermique" (convection générée par des gradients de densité et d'énergie superficielle dus à des variations de température). La raison est que le transport par la convection solutale est moins efficace car confiné dans la "couche limite" de diffusion (dans notre cas de l'ordre de 100 μm dans le coin de liquide à proximité de la ligne triple), tandis que la convection thermique a lieu dans l'ensemble du volume de liquide. Toutefois, la convection solutale peut devenir importante dans le cas de solutions concentrées ou encore des solutions diluées mais contenant un soluté tensioactif (l'alliage Cu-Cr étudié dans ce travail n'appartient à aucun de ces deux cas).

- pour des gouttes de dimension millimétrique, la convection "thermique" volumique (due aux gradients de densité) est faible voire négligeable devant la convection "thermique" Marangoni (due aux gradients d'énergie superficielle). En effet, la vitesse U d'un fluide sur la

surface d'un film liquide d'épaisseur h soumis à un gradient de température G est donnée par [Birikh, 1966]:

avec (4.26)

et

où ν représente la viscosité cinématique du fluide, Re_M le nombre sans dimension Reynolds-Marangoni, et Gr le nombre de Grashof. Les nombres Re_M et Gr sont définis à partir des propriétés thermophysiques du fluide ρ_L et ν, du coefficient de température de l'énergie superficielle du liquide et du coefficient de dilatation thermique β_T. Les conditions expérimentales sont représentées par la hauteur h de la goutte et par le gradient thermique G dans la goutte, la grandeur g étant l'accélération de la pesanteur. En prenant les valeurs raisonnables suivantes: ρ_L=10 kg.m^{-3}, ν=3.10^{-7} m^2.s^{-1}, =2.10^{-4} J.m^{-2}.K^{-1}, β_T=10^{-4} K^{-1}, g=10 m.s^{-2} et h=1 mm, on obtient Re_M=0,22G et Gr=0,01G. Il apparaît donc clairement que la convection volumique peut être négligée devant la convection Marangoni pour des gouttes millimétriques, ce qui conduit à l'expression suivante de la vitesse U du fluide au niveau du sommet de la goutte:

(4.27)

indiquant que la vitesse U est proportionnelle à la hauteur h de la goutte.

Dans une installation thermiquement isotherme de goutte posée, il subsistent tout de même des gradients thermiques. En effet, la nécessité d'avoir un axe optique à travers le four limite les possibilités de confinement et crée des gradients de température axiaux de 0,1 à 0,5 K.mm^{-1}, qui sont fonctions de l'installation (géométrie et matériaux utilisés) et de la nature de la phase vapeur (gaz ou vide). En prenant une valeur de G=0,5 K.mm^{-1}, nous obtenons U=3.10^{-2} m.s^{-1} ce qui est loin d'être négligeable. Un effet de la convection Marangoni sur le transport du soluté réactif vers la ligne triple est donc tout à fait possible dans le cadre de nos conditions expérimentales. De plus, lorsque la goutte s'étale sa hauteur h diminue ce qui induit, conformément à l'équation 4.27, une diminution de la vitesse convection Marangoni U. Cette évolution de la vitesse de convection en fonction du degré d'étalement et donc de l'angle de contact pourrait être à l'origine de l'accélération de la vitesse d'étalement aux angles élevés.

Notons toutefois que la vitesse de convection U est estimée au sommet de la goutte, tandis que ce qui est important dans le cas qui nous intéresse, c'est la vitesse convective à l'entrée de

la couche limite solutale c'est à dire pour . En effet, la convection Marangoni influencera le transport du soluté réactif si $U(\delta)>V_{LT}$.
Pour vérifier la validité de cette inégalité il est nécessaire d'aller beaucoup plus loin dans ces considérations en effectuant une approche numérique permettant en particulier de prendre en compte la géométrie spécifique de la configuration d'une goutte posée.

La troisième approximation effectuée dans le calcul numérique présenté dans cette partie est que nous avons négligé l'éventuel effet sur le mouillage d'un phénomène fortement dépendant de la géométrie du système qui est l'évaporation/condensation réactive en avant de la ligne triple. Ce phénomène fera l'objet de la partie V de ce manuscrit.

Conclusion de la partie IV

Dans cette partie nous avons tout d'abord expérimentalement mis en évidence l'existence d'une évolution sur plusieurs centaines de microns de l'épaisseur de la couche de carbure de chrome entre la ligne triple et le volume de la goutte dans le cas des systèmes Cu-Cr/C. Cette mise en évidence expérimentale est venue renforcer l'hypothèse évoquée par Voitovich et al. pour expliquer la divergence constatée à l'approche de l'équilibre entre les cinétiques expérimentales et le modèle analytique de Mortensen et al., et qui consiste à considérer comme prépondérant le rôle joué par la consommation du soluté réactif en arrière de la ligne triple. Nous avons alors développé une modélisation numérique de la diffusion du soluté réactif à l'intérieur d'une goutte (vers la ligne triple mais également vers l'interface de croissance liquide/carbure) dans le cas d'une géométrie simplifiée qui est en mesure de décrire de façon satisfaisante les cinétiques d'étalement expérimentales des alliages Cu-Cr et CuSn-Ti sur le carbone vitreux.

La modélisation numérique nous a permis de prendre en compte la consommation de soluté réactif qui est due à l'épaississement de la couche de carbure en arrière de la ligne triple. Les résultats ont montré que cette consommation de soluté réactif à l'interface liquide/carbure est importante et responsable de l'existence d'un angle "mort" dans le cas des alliages Cu-Cr. Ce phénomène est beaucoup moins important dans le cas de l'alliage CuSn-Ti compte tenu de la faible valeur de l'angle d'équilibre de mouillage ( ). Cependant les calculs numériques n'ont pas permis d'expliquer la divergence entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle analytique de Mortensen et al. dans les premiers instants de l'étalement (θ>90°). Trois hypothèses ont été discutées pour interpréter cette incapacité de la modélisation numérique à décrire cette divergence:

(i) l'insuffisance de la géométrie simplifiée que nous avons utilisée notamment en ce qui concerne l'interface liquide/solide,

(ii) la non prise en compte de la convection dans la phase liquide et en particulier de la convection Marangoni d'origine thermique,

(ii) la non prise en compte de l'éventuel effet d'un phénomène d'évaporation/condensation réactif en avant de la ligne triple

Ce dernier point concernant les échanges entre la goutte et le substrat via un phénomène d'évaporation/condensation fera l'objet de la partie V de ce manuscrit.

Références de la partie IV

Alboussiere T., Neubrand A. C., Garandet J. P. et Moreau R., *Journal of Crystal Growth* , **181**, 1-2 (1997), p 133.

Birikh R. V., *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* , **3**, (1966), p 43.

Eustathopoulos N., Garandet J. P. et Drevet B., *Philosophical transactions - Royal Society. Mathematical, physical and engineering sciences* , **356**, 1739 (1998), p 871.

Fries R. J., Cummings J. E., Hoffman C. G. et Daily S. A., *Proceedings High temperature materials - Fundamentals and development* (Reutte, Tyrol, Austria, 1968).

Garandet J. P., *Journal of Crystal Growth* , **131**, 3-4 (1993), p 431.

Jost W., in *Diffusion in Solids, Liquids and Gases* , édité par Loebl E. M. (Academic Press, Inc., New York, 1960) p 71.

Keene B. J., *International Materials Reviews* , **38**, 4 (1993), p 157.

Kritsalis P., *Thèse Ecole Polytechnique, Athènes* (1990).

Mayr W., Lengauer W., Ettmayer P., Rafaja D., Bauer J. et Bohn M., *Journal of Phase Equilibria* , **20**, 1 (1999), p 35.

Mortensen A., Drevet B. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia* , **36**, (1997), p 645.

Mortimer D. et Nicholas M., *Journal of Materials Science* , **8**, 5 (1973), p 640.

Voitovich R., Mortensen A., Hodaj F. et Eustathopoulos N., *Acta Materialia* , **47**, 4 (1999), p 1117.

Partie V: Evaporation/Condensation réactive

Chapitre 1: Les bases du calcul de l'évaporation/condensation réactive d'un élément A sous vide 244

I - Principe de calcul du flux de A échangé entre une surface évaporante S_1 et une surface donnée S_0 244

II - Calcul de la pression en soluté réactif évaporant sur la surface S_0 247

III - Discussion 249

IV - Conclusion 250

Chapitre 2: Résultats des calculs et discussion 251

I - Méthode de calcul 252

I.1 - Le facteur géométrique 252

I.2 - Le facteur thermodynamique dans les système Me-Si/C er Cu-Cr/C 253

II - La configuration goutte "pendante" 255

II.1 - Comparaison de la méthode approchée de calcul analytique et du calcul numérique exact 255

II.2 - Confrontation avec l'analyse Auger 256

II.2.1 - Le système Cu-Si 256

II.2.2 - Le système Cu-Cr 257

II.2.3 - Conclusions 260

III - La configuration goutte posée 260

III.1 - Calcul du facteur de proportionnalité Λ 260

III.1.1 - Comparaison du calcul analytique approché et du calcul numérique 260

III.1.2 - Limite de Λ au voisinage de la ligne triple 262

III.2 - Calculs de la pression en élément réactif évaporant en avant de la ligne triple - Cas d'une ligne triple immobile 264

II.2.1 - Le système Cu-Si 264

II.2.2 - Le système Cu-Cr 266

II.2.3 - Conclusions 269

III.3 - Application au cas d'une ligne triple mobile 270

II.3.1 - Alliages Me-Si - Cinétique du type r=K.t 271

II.3.2 - Alliages Cu-Cr - Cinétique du type 273

Discussion des résultats 274

Conclusions de la partie V 276
Références de la partie V 277

Partie V

Evaporation/Condensation réactive

Au cours de ce travail, l'observation post-mortem de certains échantillons montre l'existence d'une réactivité en avant de la ligne triple qui peut être attribuée soit à la diffusion superficielle du soluté réactif, soit à un processus d'évaporation/condensation. En effet, au cours des expériences réalisées sous un vide dynamique, la pression au voisinage immédiat de la goutte est proche de la pression de vapeur saturante (fonction de la température et de la composition des alliages). Il s'en suit un échange balistique entre la goutte, le substrat et l'enceinte du four.

Nous avons voulu évaluer dans quelle mesure les échanges par l'intermédiaire de la phase vapeur peuvent influer sur la cinétique d'étalement de la goutte, et notamment si ils peuvent participer ou être à l'origine des accélérations constatées aux angles élevés sur des cinétiques expérimentales Me-Si/C et Cu-Cr/C (cf parties III et IV de ce manuscrit). Pour cela nous avons effectué des calculs visant à modéliser le système complexe composé de la goutte, du substrat et du vide ainsi que des expériences spécifiques associées à des analyses à la microsonde Auger.

Chapitre 1: Les bases du calcul de l'évaporation/condensation réactive d'un élément A sous vide

Le principe des calculs est de quantifier la fraction du flux de matière issu de la goutte qui arrive sur un élément de surface du substrat. Ensuite, par l'intermédiaire d'hypothèses simples, nous ferons une estimation de la pression en soluté réactif sur cet élément de surface. La valeur de cette pression conduira à évaluer l'influence du phénomène d'évaporation/condensation sur la chimie de la surface libre du substrat, proche de la ligne triple.

I - Principe de calcul du flux de A échangé entre une surface évaporante S_1 et une surface donnée S_0

Lorsque deux surfaces sont disposées en vis-à-vis, sous vide, si l'une émet un flux de matière vers la deuxième, ce flux est fonction à la fois de facteurs thermodynamiques mais aussi d'un paramètre géométrique. On peut d'ores et déjà noter que les calculs de flux présentés ici ne sont valables que dans le cas du régime d'écoulement moléculaire. Expérimentalement nous sommes dans ce cas car le libre parcours moyen sous vide secondaire d'une molécule gazeuse est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs aux distances caractéristiques du système goutte/substrat.

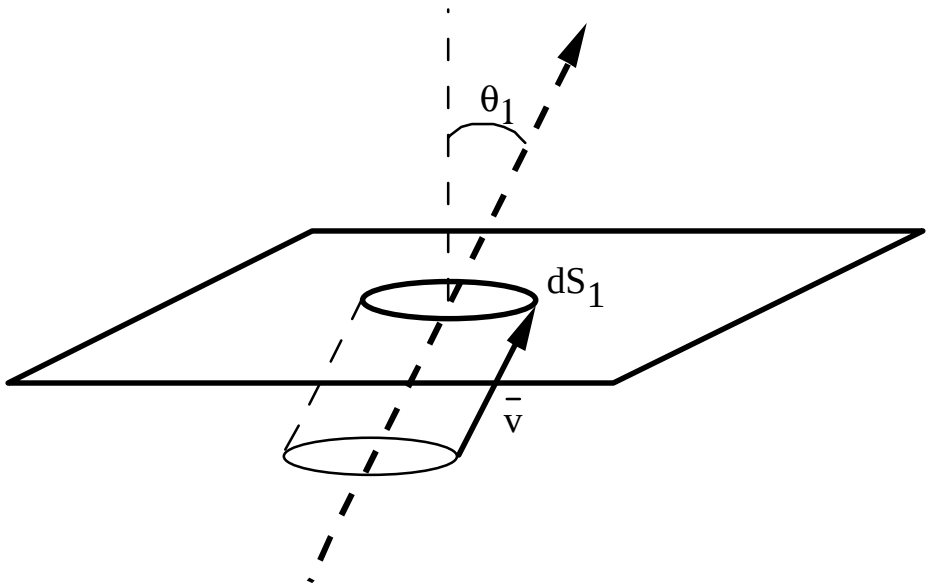


Figure 5.1: schéma présentant la surface évaporante dS_1 comme l'orifice d'un réservoir contenant un gaz à laissant échapper les molécules dans la direction θ_1

Une surface évaporante dS_1 se comporte comme l'orifice de même aire d'un réservoir contenant un gaz à la pression et à la température T laissant échapper dans une direction θ_1 les molécules de gaz qui frappent la paroi d'aire dS_1. Dans notre cas, la pression de l'élément réactif A s'évaporant de la surface dS_1 sera donnée par la pression de vapeur saturante de l'élément dans l'alliage constituant la goutte de liquide notée .

Les seules molécules qui peuvent frapper la surface dS_1 par unité de temps dans la direction θ_1 se trouvent dans le volume dV= où est la vitesse moyenne des molécules de gaz et est donné par la théorie cinétique des gaz:

(5.1)

où M est la masse molaire de l'élément évaporant. Ce volume dV contient un nombre de moles qui est donné par:

(5.2)

avec le nombre de moles de A par unité de volume

Les autres molécules, celles qui sont à l'extérieur de ce volume dV, ne peuvent pas sortir dans la direction θ_1.

Cependant, les molécules qui sont contenues dans le volume dV peuvent partir dans toutes les directions possibles, de telle sorte que leur nombre par unité d'angle solide va être donné par l'expression 5.3 (où 4π représente l'angle solide de l'espace tout entier):

(5.3)

Donc, le nombre de moles qui partent de la surface dS_1 dans l'angle solide $d\Omega$ dans la direction θ_1 est donné par l'éxpression 5.4:

(5.4)

Pour définir $d\Omega$ on utilise une surface d'aire dS_0 située dans la direction θ_1 à la distance L de dS_1 et dont la normale fait un angle θ_0 avec l'axe reliant les centres de dS_1 et de dS_0 (cf figure 5.2). Si $dS_1 << dS_0$, alors $d\Omega$ est donné par l'expression suivante:

(5.5)

Dans ce cas, le nombre de moles de A qui sortent de la surface dS_1 dans la direction θ_1 et qui frappent dS_0 (définie par θ_0) par unité de temps est donné par l'expression 5.6:

(mol.s^{-1}) (5.6)

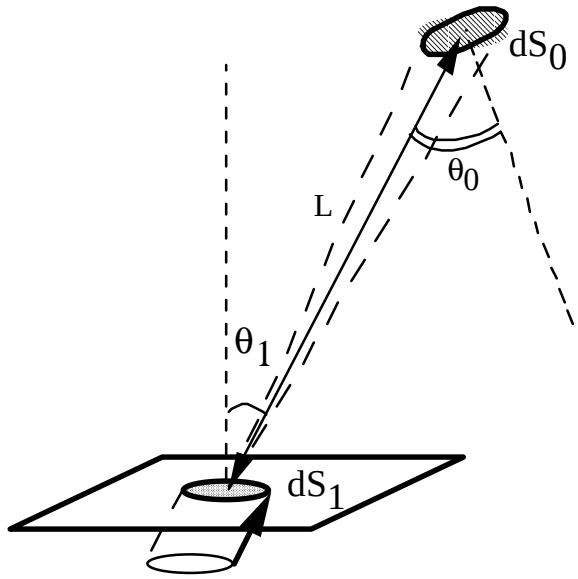


Figure 5.2: définition de l'angle solide dΩ lorsque la surface d'émission dS_1 est petite et que la surface dS_0 est éloignée

On peut remarquer que l'intégration de l'équation 5.6 à tout le demi-espace situé au-dessus de la surface dS_1 conduit à l'équation de Hertz-Knudsen:

(mol.s^{-1}) (5.7)

La notation analytique de l'expression 5.6 est équivalente à la notation vectorielle suivante avec dS_0 et dS_1 respectivement centrées sur M_0 et M_1 et où et sont les vecteurs normaux aux surfaces dS_0 et dS_1 respectivement (figure 5.3):

(mol.s^{-1}) (5.8)

Cette équation 5.8 fait apparaître deux facteurs qui interviennent dans le calcul du flux échangé entre deux surfaces:

(i) un facteur thermodynamique qui est (mol.m^{-2}.s^{-1}) (équations 5.1 et 5.2)

(ii) et un facteur géométrique (m^2) qui est donné par la quantité entre crochets dans l'équation 5.8.

Par la suite nous intégrerons pour calculer le flux d'échange entre la surface de la goutte et un élément de surface du substrat.

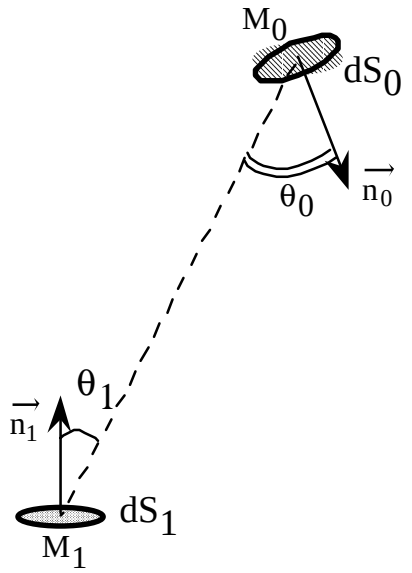


Figure 5.3: grandeurs caractérisant la définition vectorielle du facteur géométrique intervenant dans le calcul du flux échangé entre une surface évaporante dS_1 et une surface donnée dS_0 (équation 5.8)

II - Calcul de la pression en soluté réactif évaporant sur la surface S_0

Pour chaque élément de surface dS_0 de la surface S_0 on effectue le calcul qui est détaillé ci-dessous. Le flux de soluté réactif évaporant en provenance d'un élément de surface dS_1 de la surface évaporante S_1 vers l'élément de surface dS_0 est calculé à partir du facteur thermodynamique et de la valeur du facteur géométrique (cf équation 5.8):

(mol.s^{-1}) (5.9)

alors que le flux de soluté réactif évaporant en provenance de toute la surface évaporante S_1 vers l'élément de surface dS_0 est donné par:

$$\boxed{} \quad (mol.s^{-1}) \qquad (5.10)$$

Ce flux ne nous permet pas de connaître directement la pression en élément réactif sur la surface dS_0. En effet, la surface dS_0 recevant ce flux de la part de S_1 va également réémettre un flux de soluté réactif dans le demi-espace qui lui fait face. La grandeur qui nous intéresse est la quantité de matière qui, à l'instant t, est "de passage" sur la surface du substrat, c'est à dire la différence entre le flux incident donné par l'équation 5.9 et le flux ré-émis.
Le flux réémis dans le demi-espace au dessus de l'élément de surface du substrat d'aire dS_0 est donnée par la formule de Knudsen (cf équation 5.7):

$$\boxed{} \qquad (5.11)$$

où p, la pression de soluté réacitf qui est ré-émis à partir de la surface dS_0, est la seule inconnue. Pour déterminer p nous ferons, dans un premier temps, une hypothèse de stationnarité qui consiste à égaler le flux d'arrivée (équation 5.10) et le flux de départ (équation 5.11). Cette pression "stationnaire" sera notée $\boxed{}$ et est donnée par:

$$\boxed{} \qquad (5.12)$$

Il est important de noter que $\boxed{}$ est une **pression équivalente** qui rend compte de la quantité de matière qui à l'instant t est présente sur la surface dS_0. Cette quantité de matière résulte d'un bilan de flux reçu et ré-émis.
L'équation 5.11 montre que la pression équivalente stationnaire sur la surface dS_0 considérée est directement proportionnelle à la pression de l'élément réactif s'évaporant de la surface dS_1 par un facteur de proportionnalité que nous noterons $\square$ et qui n'est fonction que de la configuration géométrique globale du système goutte/substrat (on peut noter que Λ est bien indépendant de l'aire de l'élément de surface dS_0). Par la suite l'effet de la géométrie du système sur le phénomène d'évaporation/condensation sera présenté par l'intermédiaire de ce paramètre Λ:

(5.13)

III - Discussion

Une fois la pression de l'élément réactif évaporant sur la surface dS_0 calculée, il nous faut discuter de la valeur de cette pression afin de déterminer les effets de l'évaporation/condensation.

En effet, plusieurs cas sont à envisager selon la position relative de par rapport à la pression de vapeur saturante de A pur , ce qui nous renseignera sur la possibilité de condenser du A sur dS_0 (si la température est inférieure à la température de fusion du soluté réactif le condensat sera du solide et la pression sera notée) et par rapport à la pression qui caractérise l'équilibre triphasé de A gazeux avec le carbone et le carbure A_xC_y (possibilité de former le carbure sur la surface dS_0):

(i) si est inférieure à ces deux pressions caractéristiques, alors il ne peut y avoir de transformation de la surface de dS_0 par réaction et l'évaporation/condensation n'a aucun effet sur la chimie de la surface dS_0,

(ii) si est supérieure à l'une des deux pressions citées ci-dessus, alors l'évaporation/condensation est susceptible de modifier la chime de la surface du substrat soit par la condensation de A solide, soit par la formation du carbure A_xC_y. On verra par la suite (cf chapitre 2, § I.1) que est toujours très inférieure à et par conséquent la seule modification de la surface dS_0 que nous envisagerons est la formation du carbure A_xC_y.

Si la surface dS_0 peut être modifiée par le phénomène d'évaporation/condensation, on considèrera que cette modification est instantanée, c'est à dire que sa cinétique est infiniment rapide. Cette approximation aura pour conséquence que les vitesses de transformation de la surface du solide que nous calculerons seront des vitesses maximales. Le flux de départ (équation 5.10) sera alors recalculé à l'aide de la pression caractéristique du triphasé et, par différence avec le flux d'arrivée (équation 5.9), on obtiendra un flux net qui est la vitesse de croissance du carbure sur la surface dS_0.

Les vitesses de croissance seront données en équivalent monocouche de soluté réactif c'est à dire qu'on ne tiendra pas compte de la stoechiométrie du carbure et que l'on considèrera le dépôt d'une couche de A pur.

IV - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé une méthodologie qui permet d'estimer l'influence des flux de soluté réactif A échangés entre une surface évaporante S_1 et une surface S_0, sur la chimie de la surface S_0.

Pour cela nous avons établit, pour chaque élément de surface dS_0, l'expression d'un facteur géométrique d'échange entre dS_0 et un élément de la surface évaporante dS_1 en fonction de l'aire des deux éléments de surface, de la distance entre leurs centres et de leur orientation relative qui rend compte de l'efficacité du phénomène d'évaporation.

Nous avons ensuite déterminé l'expression de la pression en élément réactif évaporant A sur chaque élément dS_0 de la surface S_0 en égalant dans une première approximation le flux qui arrive de la surface évaporante au flux qui est ré-émis par cet élément de surface vers le demi-espace environnant. On a montré que cette pression est directement proportionnelle à la pression de vapeur saturante de A à la surface d'évaporation S_1 par l'intermédiaire d'un facteur Λ qui ne dépend que de la configuration géométrique du système composé de la surface S_1 et de l'élément de surface dS_0.

Enfin, nous avons discuté les différents cas de figure qui peuvent se présenter selon la valeur de . Dans le cas où la formation d'un produit de réaction entre l'élément évaporant A et la surface S_0 est possible, nous avons établit une méthode permettant d'accéder à la vitesse de croissance maximale de ce produit de réaction.

Chapitre 2: Résultats des calculs et discussion

Dans ce chapitre nous commencerons par présenter la méthode de calcul du facteur géométrique intervenant dans le facteur de proportionnalité Λ dans le cas où la surface évaporante est une goutte d'alliage métallique liquide et la surface susceptible d'être modifiée un élément de surface du substrat d'étude. En même temps nous évaluerons le facteur thermodynamique dans le cas des systèmes qui nous intéressent plus particulièrement ici, à savoir Me-Si et Cu-Cr. Puis la valeur de Λ sera évaluée par un calcul analytique approché ainsi que par un calcul numérique exact. Comme nous le verrons plus loin, l'intérêt du calcul analytique approché est de valider le calcul numérique dans le domaine où l'approximation réalisée est faible.

Ensuite nous appliquerons la méthodologie détaillée dans le chapitre 1 pour l'étude de l'évaporation/condensation réactive pour deux configurations géométriques différentes:

(i) une configuration dite de la goutte "pendante" (cf figure 5.4a) qui consiste en une goutte d'alliage métallique liquide positionnée sans contact en vis-à-vis du substrat. Cette configuration nous permettra de confronter les résultats des calculs avec les résultats d'expériences spécifiques de caractérisation Auger. Cette étape est d'autant plus importante que le calcul résulte d'échanges balistiques tandis que les résultats expérimentaux font sans doute intervenir les barrières énergétiques du processus de nucléation/croissance.

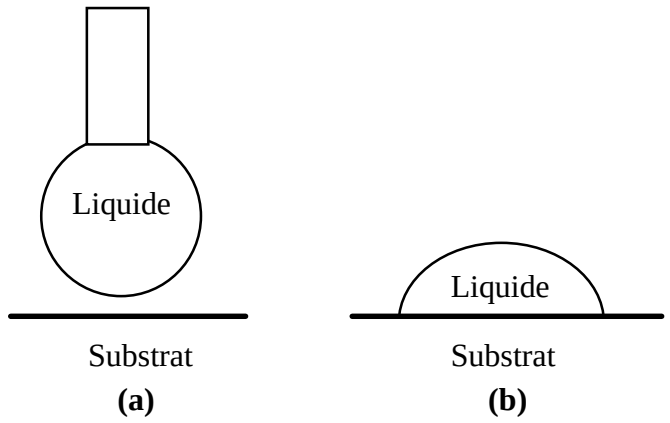


Figure 5.4: présentation schématique des deux configurations utilisées au cours de cette partie, (a) la configuration goutte pendante, (b) la configuration goutte posée

(ii) une configuration classique de goutte posée (cf figure 5.4b) que nous présenterons en deux points. On s'intéressera tout d'abord à une configuration donnée, c'est à dire à une goutte immobile, et l'on estimera l'effet de l'évaporation/condensation sur la chimie de surface du substrat en avant de la ligne triple. Enfin, en faisant évoluer la configuration géométrique de la goutte posée, nous tenterons d'estimer si le phénomène d'évaporation/condensation réactive

est en mesure d'expliquer les accélérations de l'étalement constatées aux angles élevés sur les cinétiques d'étalement des alliages Me-Si et Cu-Cr (cf parties III et IV de ce manuscrit).

I - Méthode de calcul

Dans cette section nous présenterons tout d'abord la méthode de calcul du facteur géométrique intervenant dans l'expression de Λ (cf équation 5.11), puis nous présenterons les données thermodynamiques caractéristiques des systèmes que nous étudierons par la suite, à savoir Me-Si/C et Cu-Cr/C.

I.1 - Le facteur géométrique

Les systèmes étudiés sont tous composés d'une goutte d'alliage liquide et d'un substrat plan (cf figure 5.5).

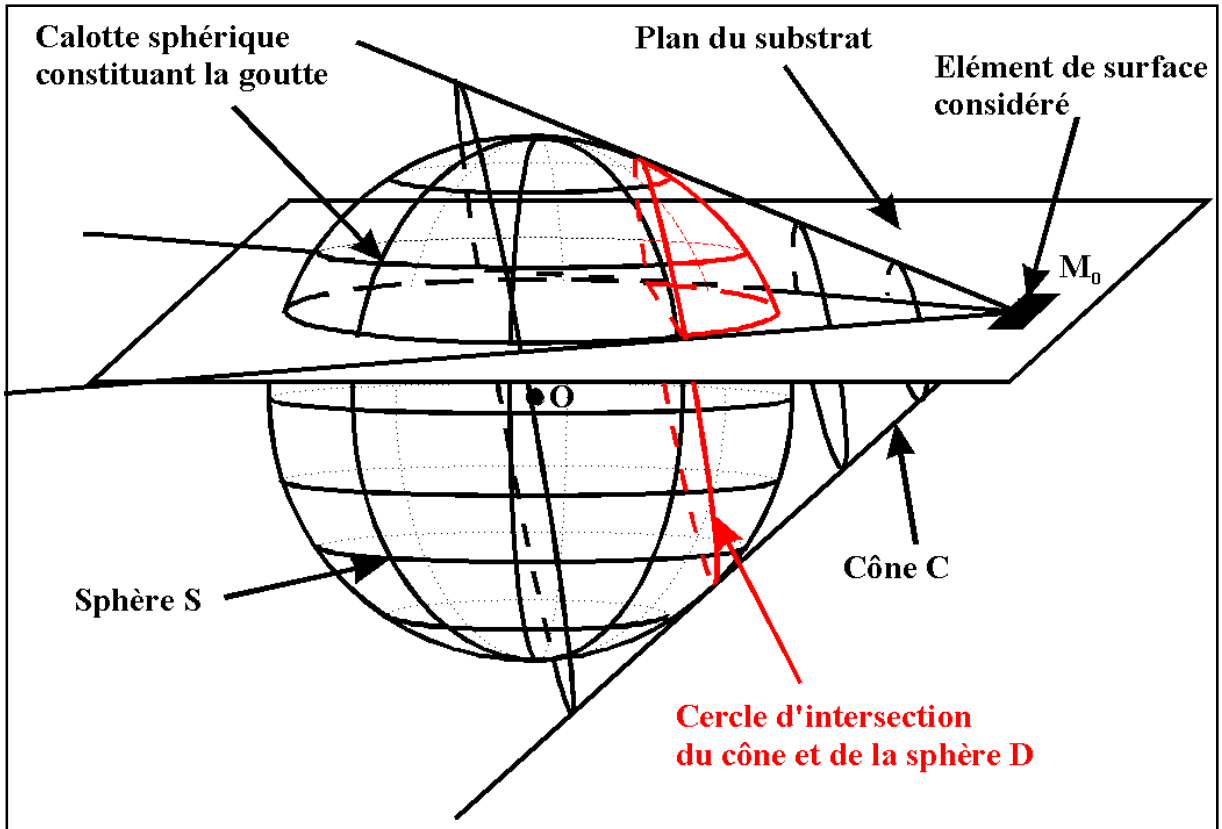


Figure 5.5: principe du calcul du facteur géométrique d'échange entre une goutte et un élément de surface du substrat dans la configuration goutte posée

Etant donné les faibles masses de liquide utilisées, l'effet de la gravitation est négligeable et la goutte peut être assimilée à une calotte sphérique, portion de la sphère S. Si l'on s'intéresse aux échanges entre l'élément de surface du substrat centré en M_0 et la calotte sphérique, seule

la portion de cette calotte représentée en rouge sur la figure 5.5 participe à l'échange. Cette portion est délimitée à la fois par le cercle D, intersection de S avec le cône des tangentes à la sphère issues de M_0, et par le plan du substrat.

Au cours du calcul analytique approché on effectue deux approximations qui simplifient la géométrie du système: (i) on assimile la surface de la portion de calotte sphérique concernée par l'échange à la portion du disque délimitée par le cercle d'intersection D et le plan du substrat et (ii) on concentre toute cette surface en son centre de gravité.

En revanche, pour le calcul numérique, on pratique une discrétisation de la surface de la portion de calotte sphérique en éléments infinitésimaux. On calcule ensuite le facteur géométrique d'échange ainsi que le flux de matière entre chacun de ces éléments et la petite surface du substrat centré en M_0. Enfin, en sommant ces flux on obtient le flux total échangé entre la goutte et le point M_0.

On peut noter que le principe du calcul est le même dans la configuration goutte pendante. La portion de la sphère S qui peut échanger avec le substrat est délimitée par le cercle D, intersection de S avec le cône constitué de ses tangentes issues de M_0. Dans ce cas les calculs sont néanmoins simplifiés du fait que le cercle d'intersection D est dans un plan parrallèle à celui du substrat.

Les détails de chacun des deux types de calcul sont présentés en annexe 9.

I.2 - Le facteur thermodynamique dans les système Me-Si/C er Cu-Cr/C

Pour ces systèmes nous devons calculer:

(i) la pression de vapeur saturante de l'élément réactif A dans l'alliage liquide ( ) qui est fonction de l'activité de A dans le liquide et qui caractérise l'équilibre 5.14:

(5.14)

(ii) la pression de vapeur saturante du soluté A solide ( ) (car les deux solutés réacitfs silicium et chrome sont solides dans la gamme de température étudiée) donnée par l'équilibre de 5.15:

(5.15)

(iii) et la pression de A ( ) qui correspond à l'équilibre triphasé avec le carbone et le carbure:

(5.16)

où les grandeurs entre parenthèses () représentent l'état liquide, les grandeurs entre crochets [] l'état gazeux et les grandeurs entre brackets <> l'état solide.

Pour calculer l'expression de ces trois pressions en fonction de la température et de l'activité de A dans le liquide, nous avons utilisé les mêmes données thermodynamiques, toutes issues des tables du JANAF [Chase M. W. 1985] et qui sont l'enthalpie libre standard de vaporisation de A ( ), l'enthalpie libre standard de sublimation de A ( ) et enfin l'enthalpie libre standard de formation du carbure référée à l'élément A gazeux et au carbone solide ( ). Les expressions retenues pour le calcul des différentes pressions dans le cas des alliages Me-Si et Cu-Cr sont présentées dans le tableau 5.1. Dans ce tableau nous avons également indiqué les valeurs des pressions dans les conditions expérimentales utilisées classiquement.

Expression littérale	Formulation numérique (atm)	Valeur à 1150°C (atm)
		Cu-40at%Si =$9{,}8.10^{-5}$ Cu-1,5at%Cr =1.10^{-2}
		=$1{,}6.10^{-4}$ =$1{,}06.10^{-2}$
		=$9{,}9.10^{-7}$ =$9{,}05.10^{-4}$

Tableau 5.1: expressions utilisées pour le calcul des pressions caractéristiques des système Cu-Si et Cu-Cr sur le carbone (valeurs données en atmosphère). On a également indiqué les ordres de grandeurs pour des conditions expérimentales classiques (P_0=1 atm)

On peut remarquer dans ce tableau que est dans tous les cas très inférieur à .

Par la suite on considèrera uniquement la formation possible des carbures sur la surface du substrat.

II - La configuration goutte "pendante"

II.1 - Comparaison de la méthode approchée de calcul analytique et du calcul numérique exact

La figure 5.6 présente de façon schématique la configuration géométrique correspondant à la goutte pendante. On constate que les grandeurs caractéristiques de cette configuration sont le rayon R de la goutte et la distance L entre le point M_0 et le centre de la goutte.

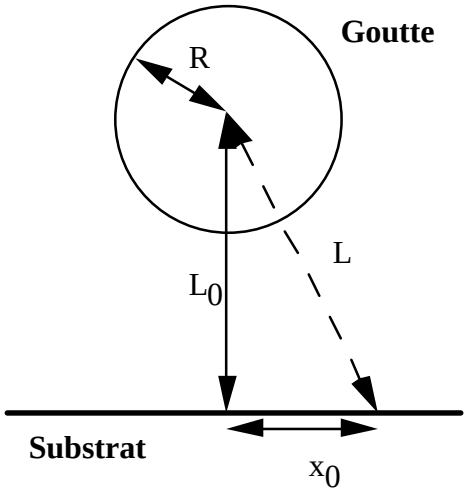


Figure 5.6: schéma présentant les grandeurs géométriques importantes dans la configuration goutte "pendante"

La figure 5.7 présente l'évolution du facteur de proportionnalité $\Lambda=$ / calculé numériquement et analytiquement de façon approchée lorsque l'on s'éloigne du point situé à l'aplomb du centre de la goutte. On constate tout d'abord que les ordres de grandeur du facteur de proportionnalité Λ obtenus par les deux méthodes sont identiques. Il apparaît également que plus l'élément de surface du substrat s'éloigne de la goutte (c'est à dire plus le rapport L_0/R augmente), plus la corrélation entre les résultats des deux méthodes de calcul est bonne. Ceci a été vérifié pour le point central, c'est à dire pour le rapport du rayon de la goutte sur la distance L_0 entre les deux surfaces.

On peut noter ici que le facteur de proportionnalité Λ calculé de façon numérique est toujours supérieur au facteur calculé analytiquement. En effet, dans le cas analytique, la surface d'échange est minimisée et la distance entre les deux surfaces est sur-estimée, il est donc normal de trouver un facteur Λ inférieur au facteur réel calculé numériquement.

En conclusion, les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord, et dorénavant, seuls les résultats du calcul numérique seront présentés, celui-ci étant maintenant validé.

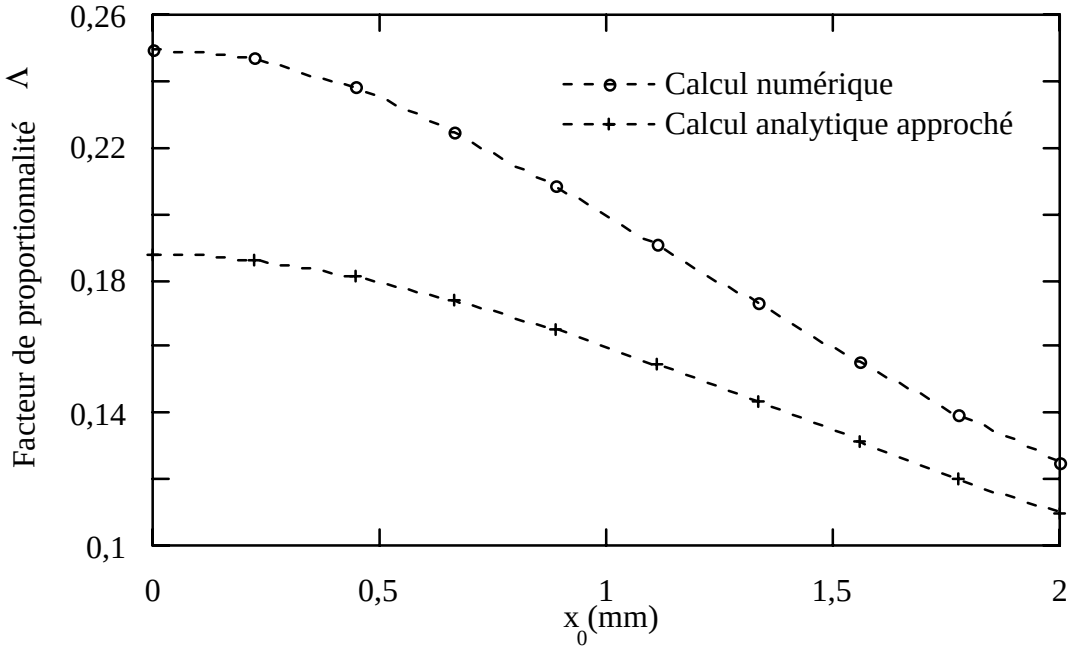


Figure 5.7: comparaison des facteurs de proportionnalité Λ calculés analytiquement et numériquement dans le cas d'une goutte de rayon 1 mm en vis-à-vis d'un substrat à la distance de L_0=1 mm. Evolution de ce facteur en fonction de la distance par rapport à l'aplomb du centre de la goutte

II.2 - Confrontation avec l'analyse Auger

Le calcul dans la configuration goutte pendante est appliqué aux deux alliages Cu-40at%Si et Cu-1,5at%Cr pour lesquels nous avons effectué des expériences spécifiques dans cette configuration suivies d'analyses à la microsonde Auger.

II.2.1 - Le système Cu-Si

Sur la figure 5.8 est représentée, pour différents rapport L_0/R, la vitesse de croissance du carbure de silicium en fonction de la distance entre l'élément réceptif et l'aplomb du centre de la goutte à 1150°C.

Il apparaît clairement que la vitesse de croissance du carbure de silicium calculée est faible bien que ce soit une vitesse de croissance maximale. Néanmoins, si les temps de cumul sont suffisamment importants, on peut s'attendre à la présence d'une quantité de carbure de silicium sur la surface du carbone significative, et en tout cas détectable à l'analyse Auger.

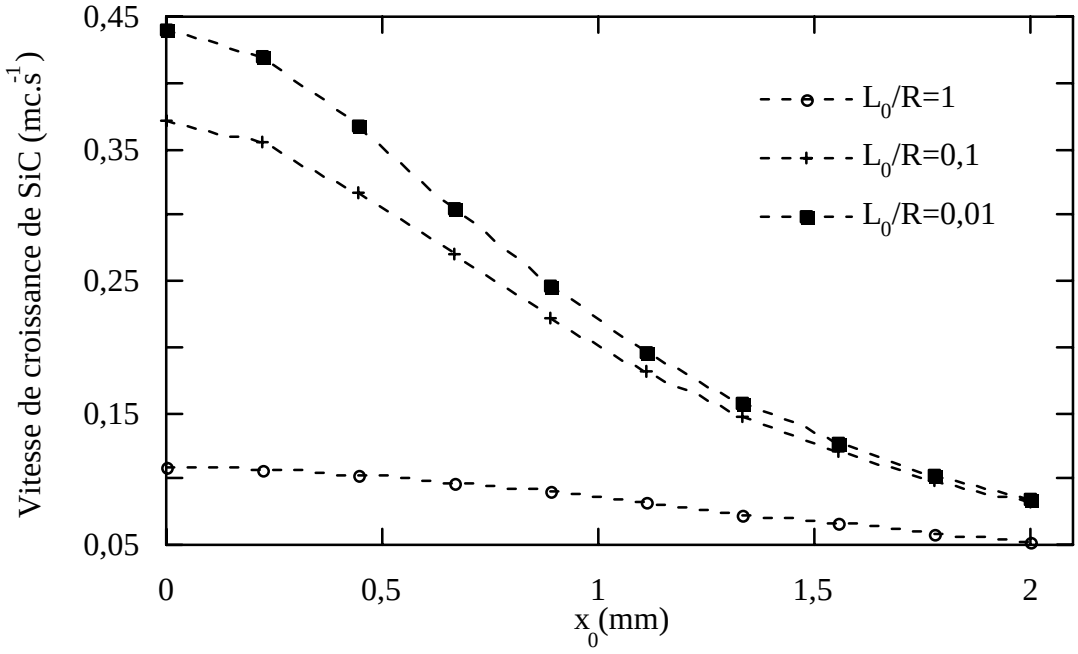


Figure 5.8: vitesse de croissance du carbure de silicium sur la surface du substrat calculée en fonction de la distance x_0 entre l'élément de surface du substrat et l'aplomb du centre de la goutte pour plusieurs configurations du système à 1150°C (mc=monocouche)

Le maintien d'une goutte d'alliage Cu-40at%Si à 1150°C en vis-à-vis d'un substrat de carbone dans une configuration correspondant à $L_0/R=0,17$ pendant 15 minutes n'a pas permis de mettre en évidence la présence de silicium à la surface du substrat au cours de analyses effectuées à la microsonde Auger. Ce résultat est important car il nous permet d'étalonner de façon semi-quantitative le calcul numérique. En effet, dans les conditions expérimentales utilisées, l'épaisseur de carbure attendue en équivalent monocouches est de 300. Or celles-ci n'étant pas détectables à la microsonde Auger on peut en déduire que les approximations faites dans le calcul numérique et en particulier le fait d'avoir négligé les barrières énergétiques qui caractérisent le processus de nucléation/croissance, conduisent dans le cas des alliages Me-Si à une importante sur-estimation des quantités de carbure cumulées. Ce résultat est important et sera utilisé par la suite lorsque nous nous intéresserons à des lois cinétiques modèles (§ II.3).

II.2.2 - Le système Cu-Cr

Sur la figure 5.9 est représentée, pour différents rapports L_0 sur R, la vitesse de croissance calculée de Cr_7C_3 en fonction de la distance entre l'élément évaporant et l'aplomb du centre de la goutte pour un alliage Cu-1,5at%Cr à 1150°C.

Dans ces conditions, la vitesse de croissance du carbure attendue n'est pas négligeable puisque de l'ordre de 10 monocouches par seconde au centre de symétrie du système. Une telle valeur de la vitesse de croissance calculée correspond, pour un temps de maintient de 15 mn, à la formation de plusieurs milliers de monocouches de carbure.

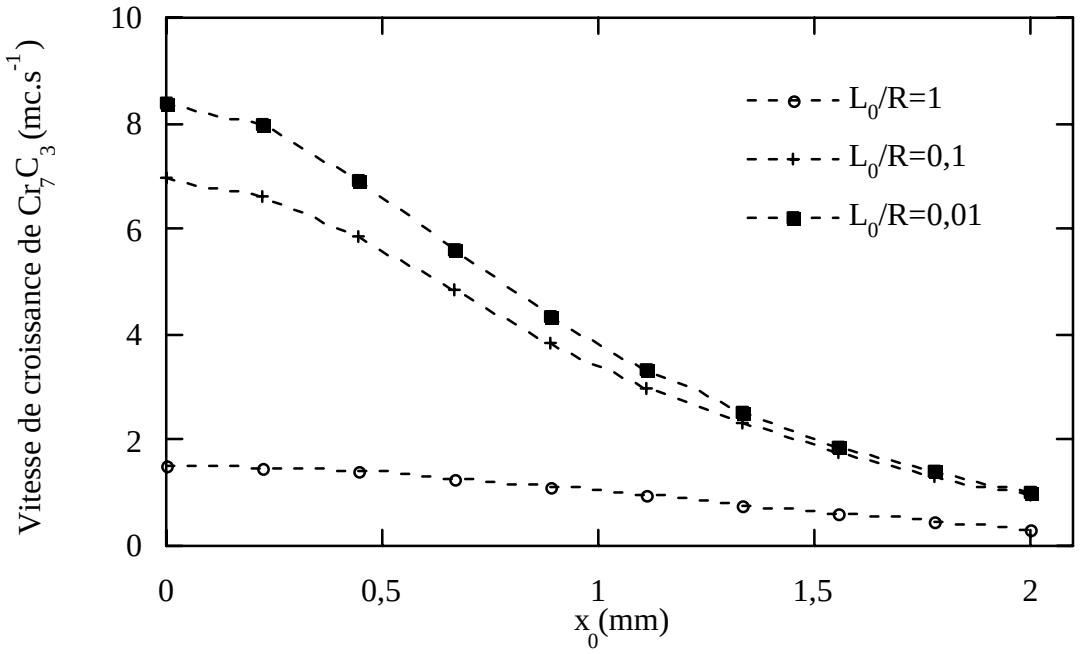


Figure 5.9: vitesse de croissance calculée de Cr_7C_3 en fonction de la distance x_0 entre l'élément de surface du substrat et l'aplomb du centre de la goutte d'alliage Cu-1,5at%Cr pour plusieurs configurations du système à 1150°C

Dans ce système, l'expérience de goutte pendante a été effectuée avec un alliage Cu-1,5at%Cr à 1150°C pour un rapport L_0/R de 0,17 et un temps de maintient de 15 minutes. Ce temps relativement court nous permet de limiter l'évaporation du cuivre (plus volatil que le chrome) et donc d'éviter que la composition du liquide ne soit trop fortement modifiée au cours du palier en température.

La figure 5.10 présente le spectre Auger général obtenu dans la zone du substrat mise en vis-à-vis de la goutte. La dimension de la sonde Auger est dans ce cas de 1 µm environ, il est bien évident qu'avec de telles dimensions, nous ne pouvons pas être sûr d'atteindre la zone centrale qui est la zone recevant le flux le plus important, mais au moins nous sommes sûrs d'effectuer l'analyse dans une région proche de la zone centrale (x_0<0,5 mm) pour laquelle les calculs prévoient une vitesse de croissance du carbure importante (supérieure à 5 monocouches.s^{-1}). L'analyse Auger permet de mettre en évidence la présence de chrome à la surface du carbone vitreux. Il paraît peu probable que le chrome se condense sur la surface du substrat au cours du refroidissement car sous vide les pressions sont extrêmement faibles et dans ce cas il serait présent sur une large surface du substrat. Or, ici, nous avons dû réaliser plusieurs pointés

d'analyse avant que le chrome apparaisse sur le spectre général, ce qui montre le caractère local du phénomène qui est à l'origine de ce dépôt.

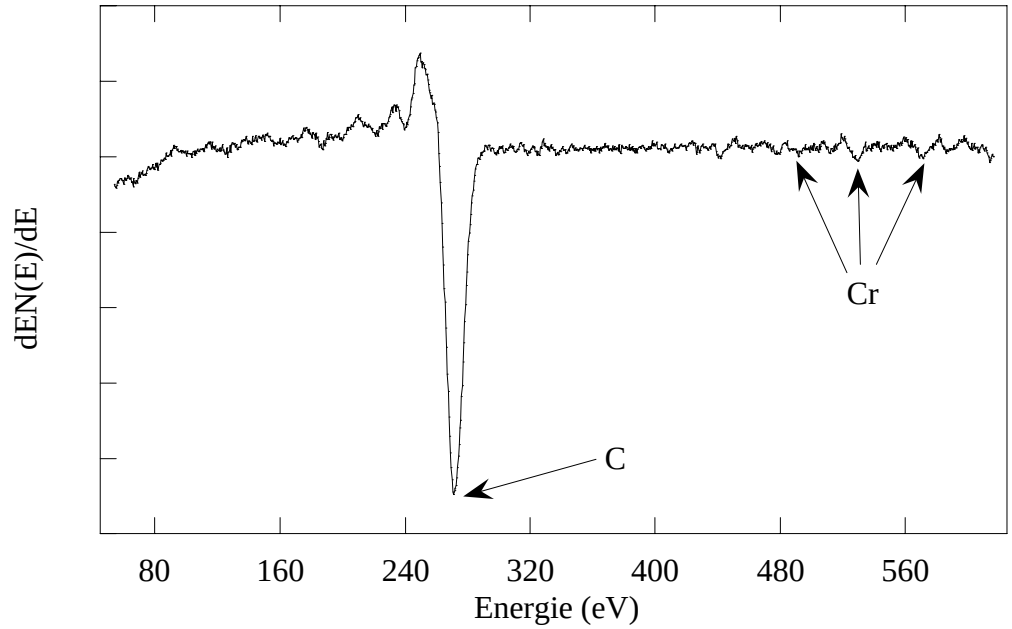


Figure 5.10: spectre Auger de la surface du carbone vitreux après 15 mn de maintient en vis-à-vis d'une goutte de Cu-1,5at%Cr à 1150°C sous vide

Nous attribuons donc la présence de chrome en surface du carbone vitreux à l'échange qui se produit entre la goutte d'alliage et la surface du substrat. En revanche, il semble bien que les quantités présentes sur la surface du carbone sont très faibles. Si il y avait à la surface du substrat plusieurs monocouches continues de chrome sous forme de carbure, alors le signal chrome serait plus important et le signal carbone venant du substrat beaucoup plus faible que ce que nous constatons sur la figure 5.10. Il se peut que le carbure soit présent sur la surface sous la forme de particules de dimensions nanométriques. Dans ce cas nous les aurions mises en évidence par profilométrie optique ce qui n'a pas été le cas. Et même si de telles particules existent, leur taux de recouvrement de la surface du carbone doit être très faible pour que le signal obtenu, intégrant une aire de 1 μm^2, soit de si faible amplitude. Comme dans le cas du silicium, les vitesses calculées sont largement sur-estimées, mettant de nouveau en évidence le rôle des barrières énergétiques du processus de nucléation/croissance intervenant dans la formation des carbures.

II.2.3 - Conclusions

Les résultats du calcul des flux évaporants dans la configuration goutte "pendante" ont montré que, à la surface d'un substrat mis en vis-à-vis d'une goutte d'alliage liquide, il s'établit une pression en élément réactif qui est fonction de la configuration géométrique (rayon R de la goutte et distance L_0 entre le centre de la goutte et la surface du substrat).
Si les conditions géométriques sont favorables, c'est à dire si le rapport L_0/R est petit, alors il est possible d'estimer une vitesse de croissance du carbure sur la surface du substrat. Les quantités attendues de carbure sur la surface du substrat d'après le calcul numérique ont été confrontées à des analyses Auger effectuées pour des expériences spécfifiques dans la configuration goutte pendante dans le cas de deux systèmes: Cu-40at%Si à 1150°C et Cu-1,5at%Cr à 1150°C.
On a constaté dans les deux cas que le calcul conduit à une sur-estimation importante des quantités de carbure cumulables sur la surface du substrat. Néanmoins, une première distinction entre les deux types de solutés réactif évaporant est apparue. Ainsi, si dans le cas de l'alliage Cu-Si l'analyse Auger n'a pas permis de détecter la présence de silicium sur la surface du substrat, il n'en va pas de même pour l'alliage Cu-Cr pour lequel une quantité de chrome a pu être mise en évidence.

III - La configuration goutte posée

La présentation des résultats obtenus pour cette configuation est analogue à celle utilisée pour la configuration goutte pendante. En revanche, nous évoquerons dans ce cas le couplage entre le processus d'évaporation/condensation et l'étalement réactif de l'alliage sur le carbone. Pour cela nous effectuerons le calcul numérique en faisant varier le rayon de base et l'angle de contact de la goutte selon des lois cinétiques modèles propres aux deux types de mouillage réactif étudiés par ailleurs dans ce manuscrit (cf parties III et IV).

III.1 - Calcul du facteur de proportionnalité Λ

III.1.1 - Comparaison du calcul analytique approché et du calcul numérique

Les figure 5.11a et 5.11b présentent pour les configurations $\theta=120°$ et $\theta=60°$ la variation du facteur de proportionnalité Λ entre la pression stationnaire en élément réactif sur la surface du substrat et la pression de vapeur saturante de cet élément dans l'alliage liquide (cf équation 5.11) en fonction de la distance entre la ligne triple et l'élément de surface considéré.

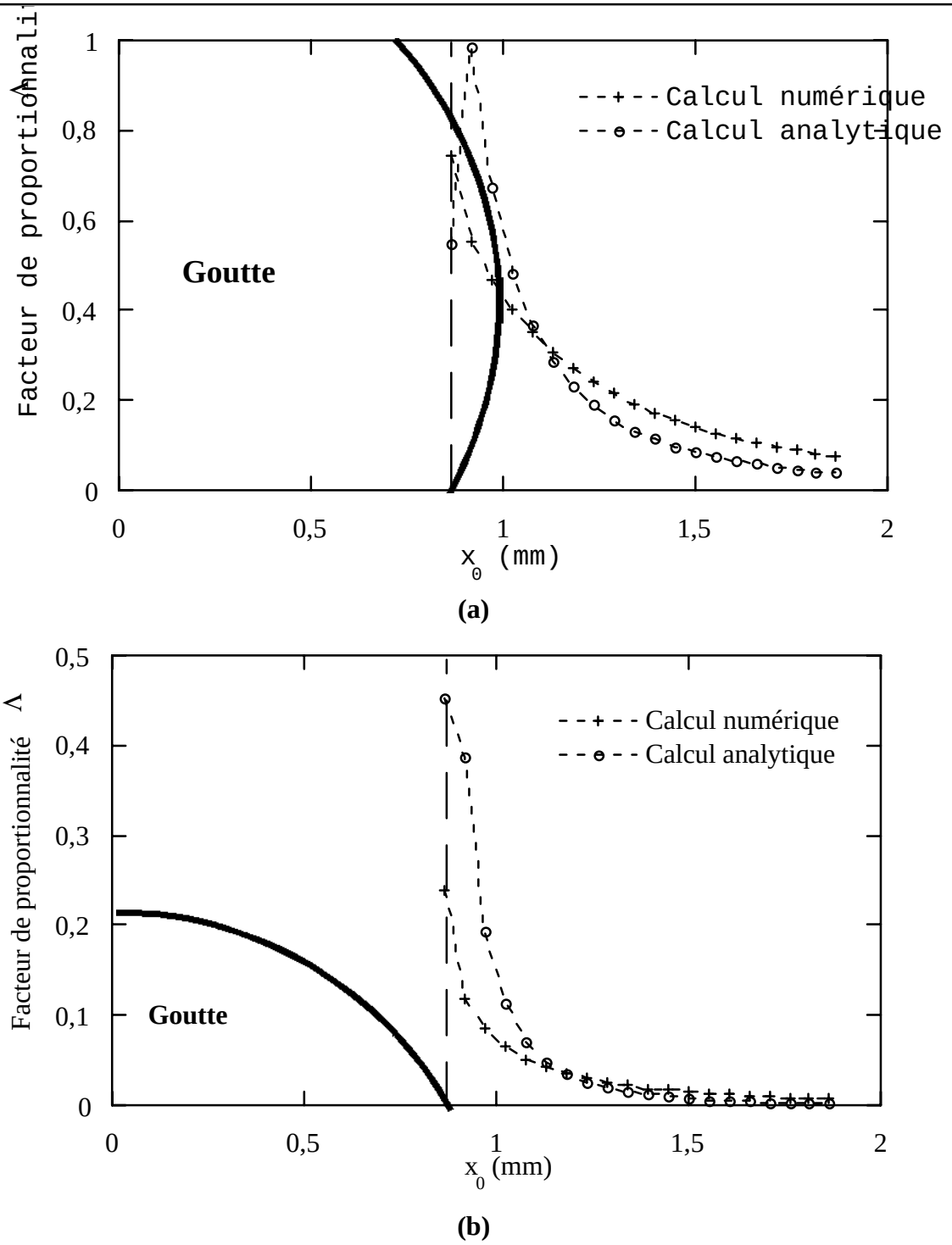


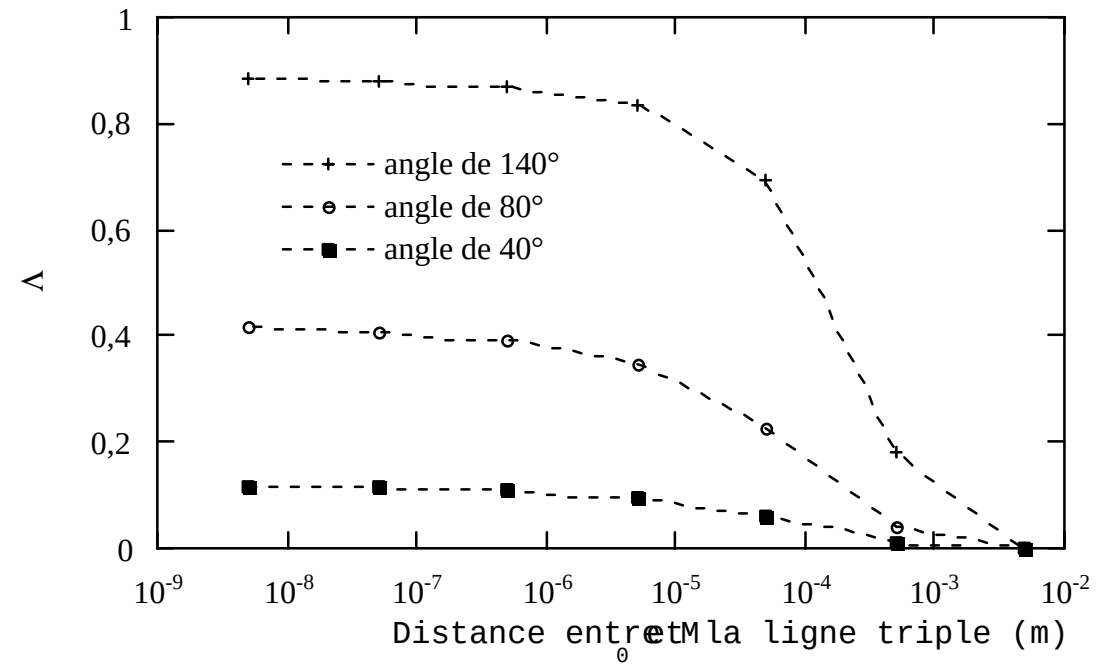
Figure 5.11: comparaison des facteurs de proportionnalité Λ (équation 5.11) calculés analytiquement et numériquement dans le cas d'une goutte posée de rayon R=1 mm pour un angle de contact de (a) 120° et (b) 60°

On constate une évolution de Λ différente entre les deux modes de calcul, principalement au voisinage de la ligne triple. La raison de cette différence réside dans les approximations faites

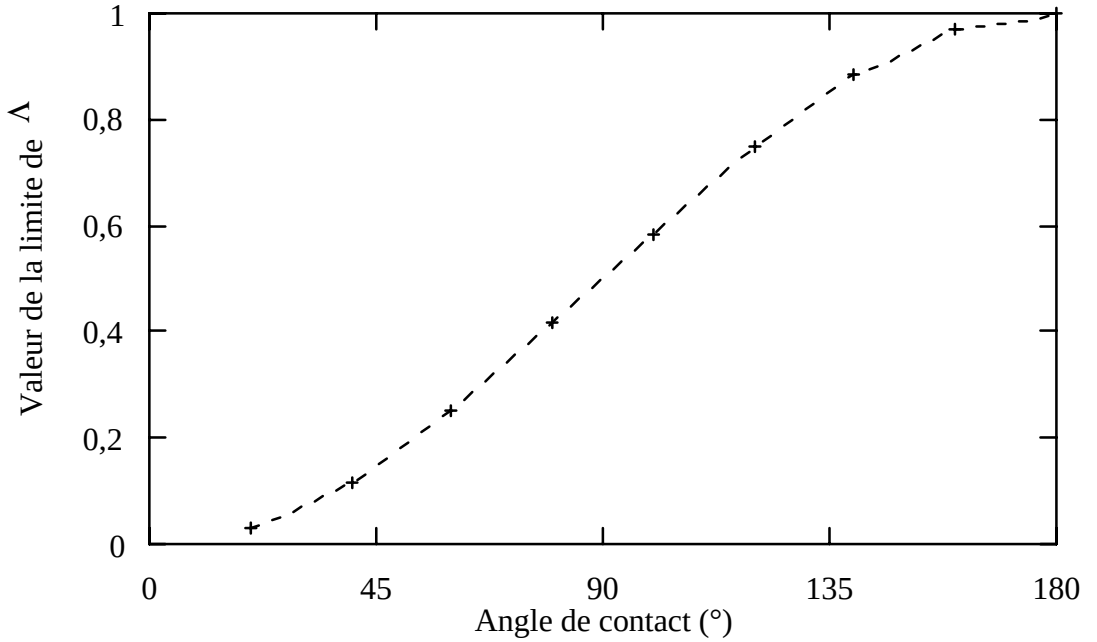
dans le cas du calcul analytique approché qui sont tout à fait correctes pour les x_0 élevés mais qui deviennent grossières au voisinage de la ligne triple.
Néanmoins, le fait que les deux modes de calcul convergent pour les valeurs de x_0 élevées nous permet de valider le calcul numérique. Par la suite, seuls les résultats obtenus à partir de ce mode de calcul seront présentés.
On peut remarquer que les valeurs de Λ présentées sur les figures 5.11a et 5.11b sont bien comprises entre 0 et 1 et, comme on pouvait s'y attendre Λ augmente lorsque la distance à la ligne triple diminue, c'est à dire lorsque l'élément de surface se rapproche de la goutte qui est la source d'élément évaporant. On remarquera que les valeurs de Λ obtenues pour θ=60° sont bien inférieures à celles pour θ=120°: il y a près d'un ordre de grandeur de différence, excépté au voisinage de la ligne triple.
On constate dans les deux cas, θ=120° et θ=60°, que la valeur de Λ très proche de la ligne triple augmente avec l'angle de contact. Nous discuterons de la limite de Λ au voisinage de la ligne triple dans le paragraphe suivant.

III.1.2 - Limite de Λ au voisinage de la ligne triple

Nous nous sommes intéréssés à la limite du facteur Λ lorsque le point M_0 (cf figure 5.5) se rapproche de la ligne triple. Cette limite est intéressante car elle nous permet d'obtenir la limite de la pression à proximité de la ligne triple. Or si d'un point de vue physique, cette pression ne peut excéder la valeur de la pression de vapeur saturante de l'élément évaporant considéré, il est intéressant de déterminer si cette limite est égale à 1 ou bien si elle est fonction de la configuration géométrique.
Nous ne sommes pas parvenus à trouver une expression analytique exacte en fonction de θ et de x_0 pour le calcul de la limite de Λ à proximité de la ligne triple. Notons aussi que les approximations effectuées dans le cadre du calcul analytique approché ne sont plus valables au voisinage du liquide. En conséquence nous avons décidé d'estimer la limite de Λ de manière numérique en affinant au maximum la discrétisation de la surface du liquide.
La figure 5.12a présente l'évolution de Λ en fonction de la distance entre un point M_0 de la surface du substrat et la ligne triple pour trois valeurs de l'angle de contact θ.



(a)



(b)

Figure 5.12: (a) évolution de Λ en fonction de la distance entre l'élément de surface du substrat considéré et la ligne triple pour différentes configurations géométriques, (b) valeur de la limite numérique de Λ en fonction de la configuration géométrique du système

On constate que pour ces trois valeurs, Λ atteint une valeur limite à partir d'une distance à la ligne triple de 10 microns environ (pour une goutte de rayon R=1 mm). De plus on peut remarquer que cette limite est fonction de la valeur de l'angle de contact et qu'elle augmente

lorsque celui-ci tend vers 180°. Ce résultat est confirmé par la figure 5.12b qui présente la valeur de la limite de Λ en fonction de l'angle θ caractérisant la configuration géométrique du système.

On constate en effet sur la figure 5.12b que la valeur limite de Λ augmente avec θ jusqu'à une valeur de 1 pour θ=180°. Ce résultat indique que la pression stationnaire en élément réactif sur l'élément de surface du substrat ( ) ne peut atteindre la valeur de la pression de vapeur saturante de l'élément dans l'alliage, même à proximité de la ligne triple, à l'exception de la configuration θ=180°. De plus, la valeur de est fonction de la configuration géométrique du système.

Le fait que la limite de Λ soit inférieure à 1 et fonction de θ souligne le fait que la pression calculée au voisinage de la ligne triple (10 nm) ne peut être apparentée à la pression de vapeur saturante du liquide mais à une pression équivalente qui résulte d'un échange de matière entre la goutte et l'enceinte via la surface du substrat.

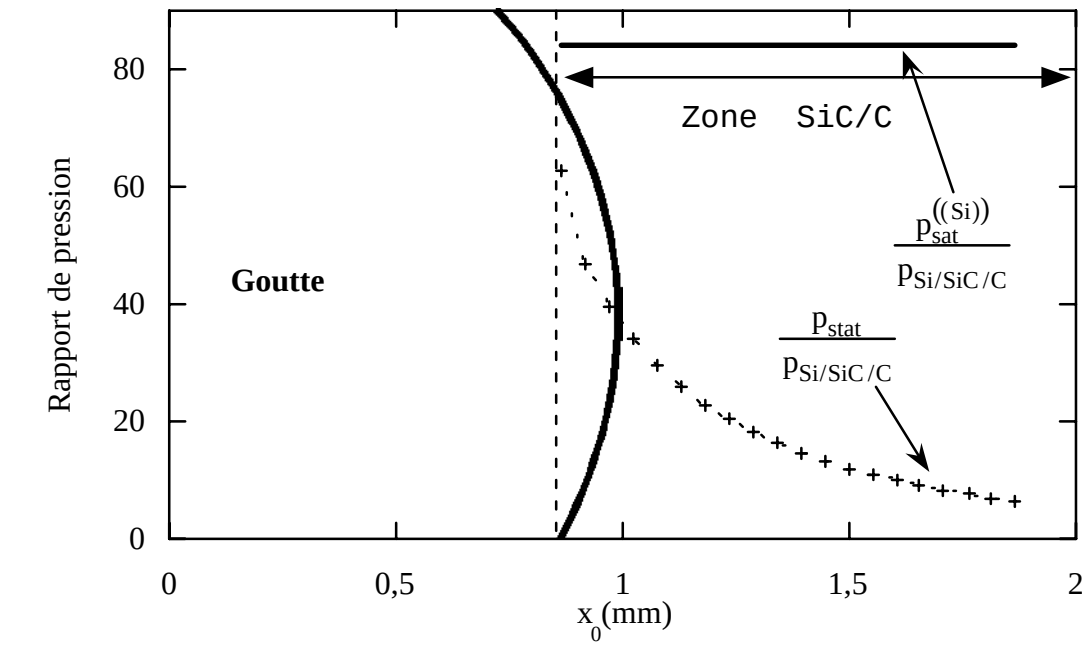
III.2 - Calculs de la pression en élément réactif évaporant en avant de la ligne triple - Cas d'une ligne triple immobile

Nous présenterons les résultats du calcul numérique obtenus pour les deux systèmes Cu-40at%Si/C et Cu-1,5at%Cr/C pour deux configurations géométriques différentes: (i) une configuration non mouillante caractérisée par un angle θ=120°, (ii) et une configuration mouillante caractérisée par un angle de contact de 60°.

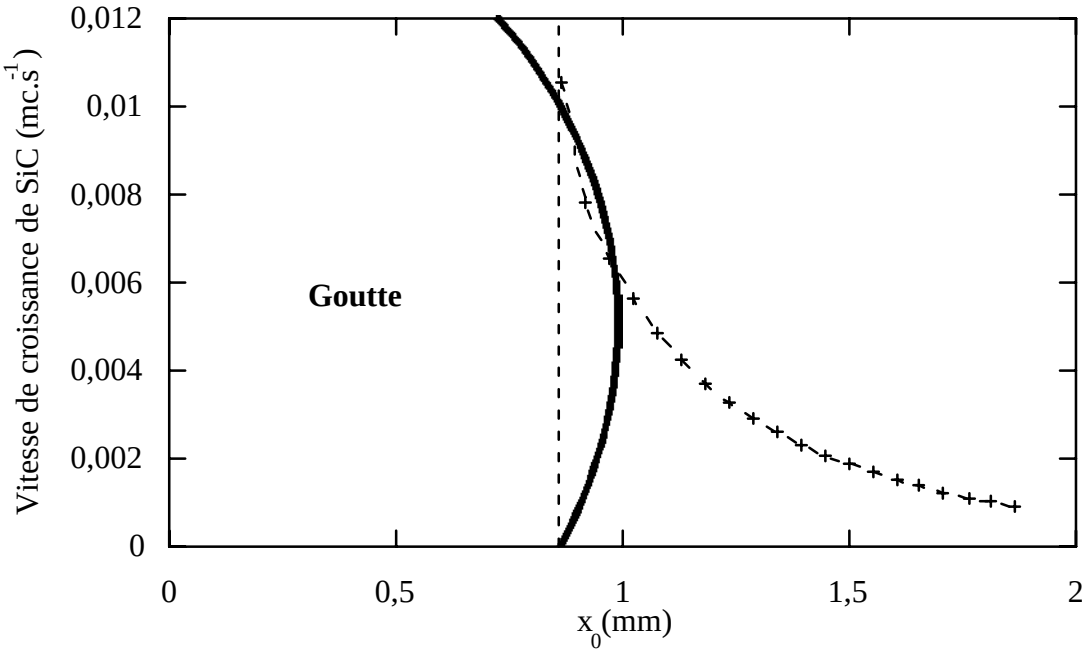
II.2.1 - Le système Cu-Si

La figure 5.13a présente l'évolution du rapport entre la pression stationnaire en silicium à la surface du substrat ( ) et la pression caractérisant l'équilibre triphasé du silicium gazeux avec le carbone et le SiC ( ) en fonction de la distance entre l'élément de surface du substrat et la ligne triple. On constate que les conditions thermodynamiques de formation du carbure de silicium sur la surface libre du substrat, c'est à dire , sont réunies pour des distances à la ligne triple millimétriques.

Il est alors possible de calculer la vitesse de croissance de la couche de carbure de silicium qui peut se former (cf chapitre 1, § III de cette partie). La figure 5.13b montre que cette vitesse de croissance, si elle n'est pas nulle, reste néanmoins négligeable puisqu'elle ne dépasse pas 0,25 monocouches par seconde. Cette valeur peut paraître importante étant donné qu'une expérience type Cu-40at%Si/C_v a une durée de plusieurs milliers de secondes, cependant nous verrons qu'au cours de l'étalement la configuration évolue et ne conduit pas à des cumuls importants.



(a)



(b)

Figure 5.13: (a) évolution du rapport entre la pression stationnaire au voisinage de la surface du substrat et la pression d'équilibre du triphasé en fonction de la distance à la ligne triple dans le cas d'une goutte de Cu-40at%Si formant un angle de 120° à 1200°C, (b) évolution de la vitesse de croissance du carbure dans les mêmes conditions. La zone du triphasé

vapeur/SiC/C sur la surface du substrat est la zone où la formation du SiC est thermodynamiquement possible c'est à dire celle pour laquelle [illegible]

La figure 5.14 présente de façon analogue à 5.13b, la vitesse de croissance obtenue sur la surface du substrat dans le cas d'une goutte d'alliage Cu-40at%Si à 1200°C formant un angle de 60° avec le plan du substrat. Par rapport au cas d'une goutte caractérisée par un angle de 120°, la vitesse de croissance du carbure de silicium est seulement 3 fois plus faible à 1 µm de la ligne triple, en revanche elle diminue fortement et s'annule pour une distance à la ligne triple de 0,7 mm environ à partir de laquelle [illegible].

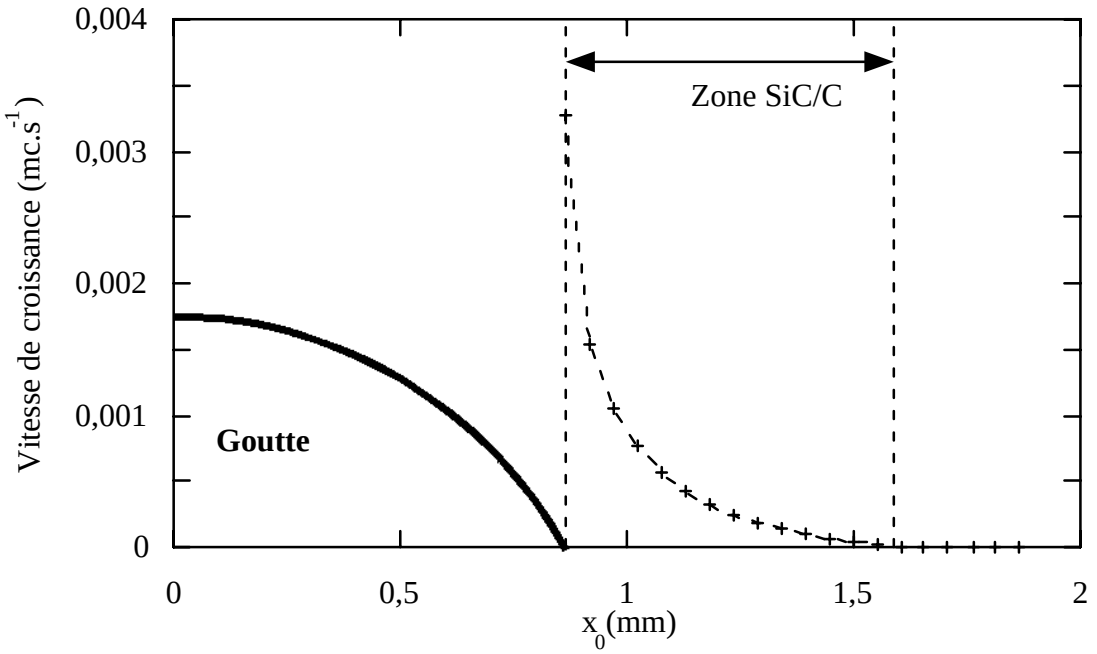
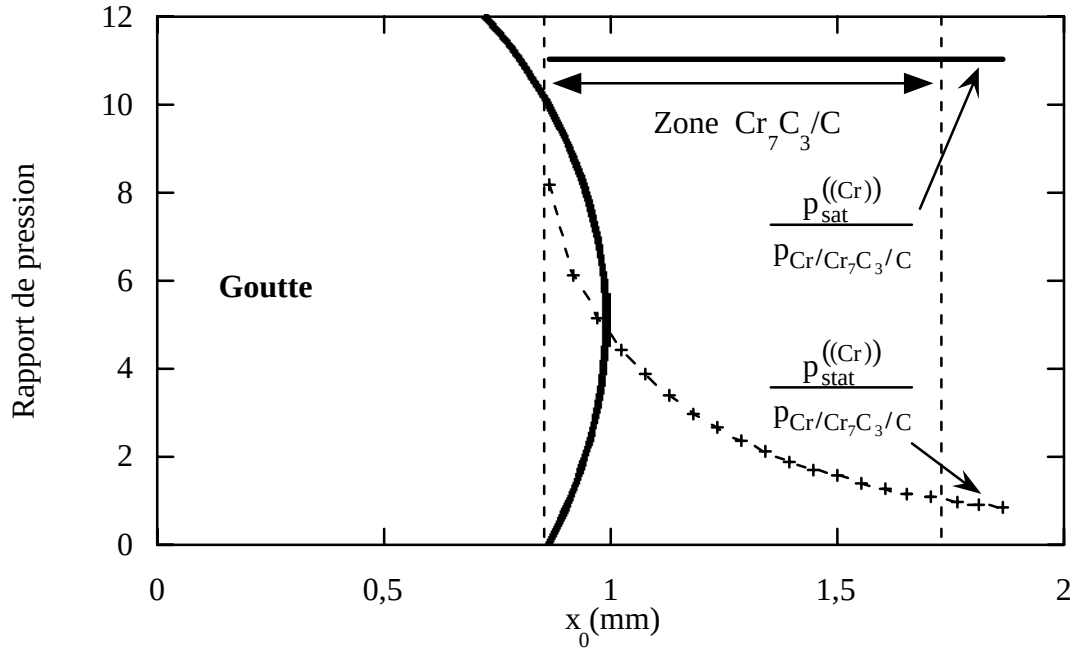


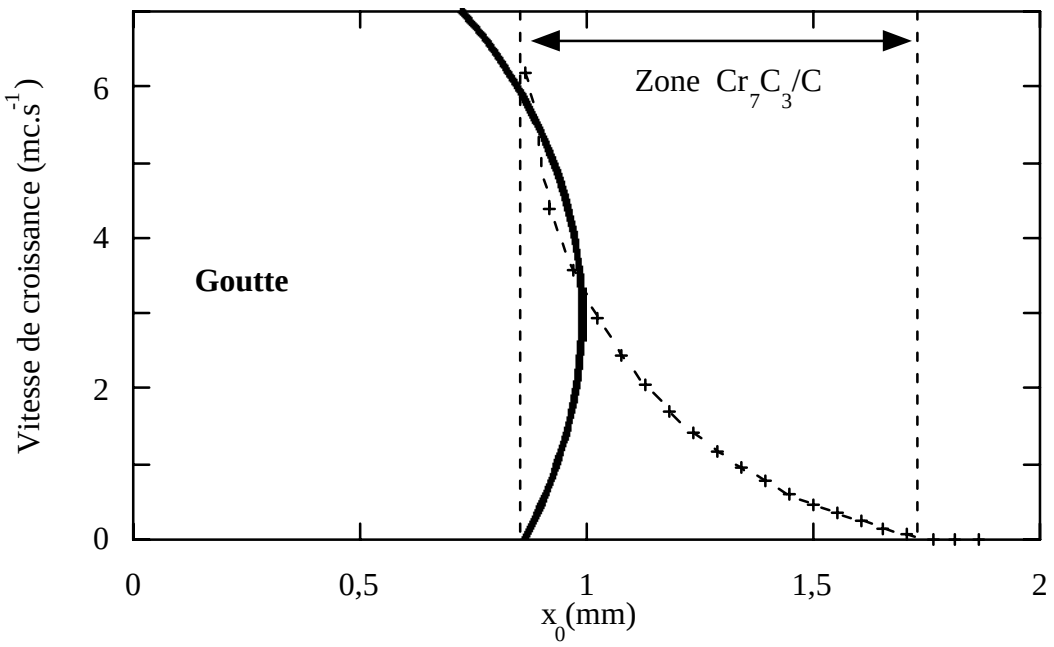
Figure 5.14: évolution de la vitesse de croissance du carbure de silicium en fonction de la distance à la ligne triple dans le cas d'une goutte d'alliage Cu-40at%Si à 1200°C formant un angle de 60° avec le plan du substrat

II.2.2 - Le système Cu-Cr

Les figures 5.15a et 5.15b présentent de façon analogue à 5.13a et 5.13b l'évolution du rapport de pression ([illegible]/[illegible]) et de la vitesse de croissance calculée du carbure de chrome Cr_7C_3 en avant de la ligne triple en fonction de la distance entre l'élément de surface du substrat et la ligne triple.



(a)



(b)

Figure 5.15: (a) évolution du rapport entre la pression stationnaire au voisinage de la surface du substrat et la pression d'équilibre du triphasé en fonction de la distance à la ligne triple dans le cas d'une goutte de Cu-1,5at%Cr formant un angle de 120° à 1150°C, (b) évolution de la vitesse de croissance du carbure dans les mêmes conditions

Dans le cas de l'alliage Cu-1,5at%Cr à 1150°C, la vitesse de croissance du carbure en avant de la ligne triple est importante: pour un angle de 120°, à 1 µm de la ligne triple, le calcul indique qu'il peut se former 7 monocouches de Cr_7C_3 par secondes (cf figure 5.16).
Cette valeur de 7 monocouches par seconde est importante car elle montre que pour des temps de cumul relativement court (quelque secondes) il est possible de former une couche de carbure nanométrique en avant de la ligne triple. Or c'est à partir de quelques nanomètres d'épaisseur que la couche de carbure peut être considérée comme mouillable par le liquide et donc capable d'influencer la cinétique d'étalement. Néanmoins, les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation du carbure ne sont pas réunies sur une grande distance puisqu'à 0,7 mm de la ligne triple environ il n'est plus possible de le former.
L'évolution des conditions de croissance en fonction de la configuration globale du système est analogue à celle obtenue pour l'alliage Cu-40at%Si, à savoir que plus l'angle de contact est faible, moins les conditions sont favorables à la formation du carbure. De plus, on remarque sur la figure 5.16 qui présente la vitesse de croissance du carbure pour un angle instantané de 60°, que au delà d'une distance à la ligne triple de 10 µm les conditions thermodynamiques ne sont plus favorables à la croissance du carbure. Ces résultats semblent indiquer que dans le cas des alliages Cu-Cr, le phénomène d'évaporation/condensation est très sensible à la configuration géométrique du système. En raison de cette sensibilité et des valeurs élevées de la vitesse de croissance du carbure calculées, il est probable que l'évaporation/condensation puisse avoir une influence sur la cinétique d'étalement des alliages Cu-Cr.

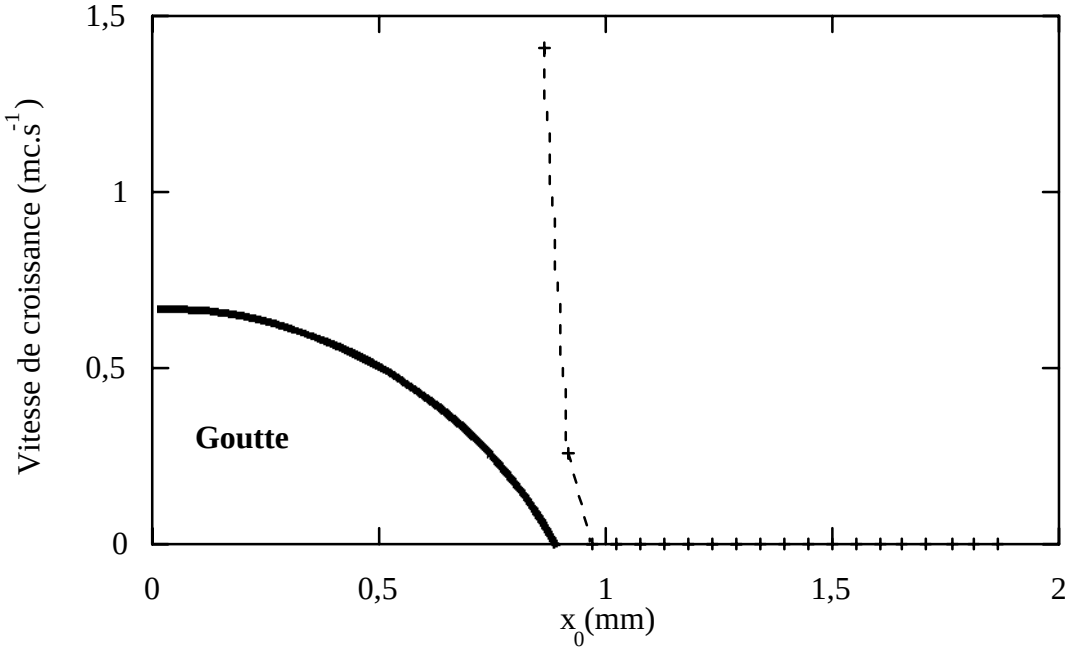


Figure 5.16: calcul de l'évolution de la vitesse de croissance de la couche de Cr_7C_3 en fonction de la distance à la ligne triple dans le cas d'une goutte Cu-1,5at%Cr formant un angle de 60° à 1150°C

II.2.3 - Conclusions

La différence constatée dans les valeurs des vitesses de croissance calculées entre l'alliage Cu-40at%Si (peu sensible à la géométrie et conduisant à des vitesses de croissance du carbure en avant de la ligne triple faibles) et l'alliage Cu-1,5at%Cr (très sensible à la géométrie et caractérisé par des vitesses de croissance du carbure en avant de la ligne triple élevées) dans les mêmes conditions expérimentales trouve son explication dans les valeurs des pressions caractéristiques des deux systèmes qui entrent dans le bilan des flux incident et ré-évaporé du substrat. Le schéma de la figure 5.17 présente le logarithme des pressions de vapeur saturante et des pressions d'équilibre du triphasé pour les deux systèmes sur une même échelle.

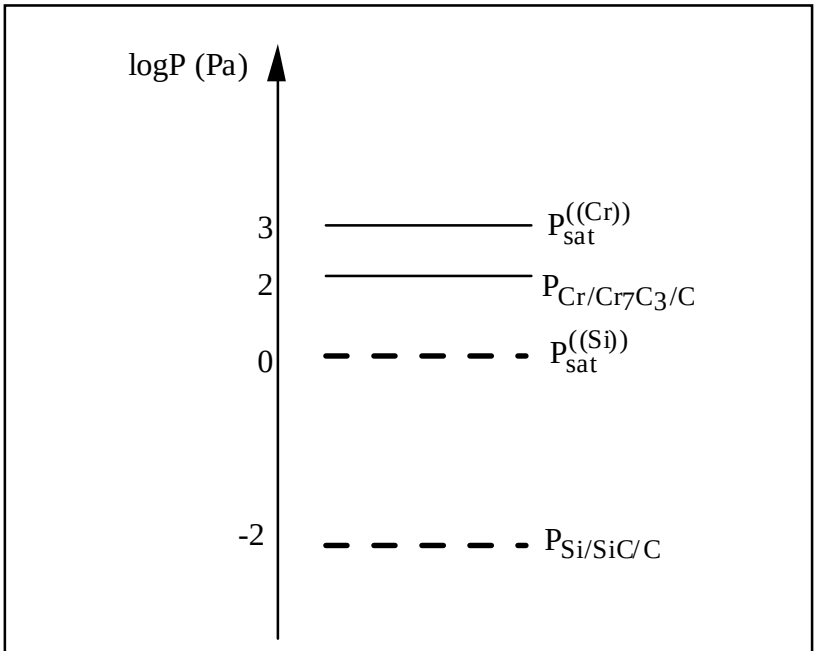


Figure 5.17: pressions caractéristiques des systèmes étudiés

Il apparaît que la pression de vapeur saturante du chrome est supérieure à celle du silicium ce qui explique les quantités de carbure calculées lorsque les conditions sont favorables. En revanche, le rapport de la pression de vapeur saturante sur la pression du triphasé est plus faible dans le cas du chrome, la pression stationnaire sur la surface du substrat devient donc plus rapidement inférieure à cette valeur limite. Cela se traduit par la grande sensibilité des vitesses de croissance calculées à la géométrie du système qui est constatée dans le cas de l'alliage Cu-Cr pour lequel les angles mouillants se distinguent très nettement des angles non-mouillants.

III.3 - Application au cas d'une ligne triple mobile

Dans les parties III et IV de ce manuscrit nous avons mis en évidence des accélérations de la cinétique d'étalement aux angles élevés. Dans la partie III, dans le cas du mouillage réactif contrôlé par la cinétique réactionnelle nous avons montré que cette accélération pouvait être interpréter par un faible recouvrement de l'interface liquide/solide en carbure associé à une participation importante de la cinétique de dissolution du carbone au contrôle de la cinétique réactionnelle. Néanmoins, il est également envisageable que l'accélération observée aux angles élevés soit en partie due à un phénomène d'évaporation/condensation réactive. Au cours de la partie IV de ce manuscrit, consacrée au mouillage réactif contrôlé par la diffusion du soluté réactif du volume de la goutte vers la ligne triple, nous avons confirmé la divergence aux angles élevés entre les vitesses d'étalement expérimentales et celles attendues dans le cadre du modèle de Mortensen et al. concernant ce type de mouillage. Là encore nous avons évoqué la possibilité de l'évaporation/condensation pour justifier cette divergence.

Dans cette section nous allons tenter d'évaluer l'influence du phénomène d'évaporation sur l'accélération de la vitesse d'étalement aux angles élevés. Pour cela nous considérerons la cinétique d'étalement modèle **en l'absence de toute accélération** et on calculera la quantité de carbure qui est cumulée par évaporation/condensation à chaque instant à 10 microns en avant de la ligne triple. Dans le cas des alliages Me-Si, on considérera une cinétique modèle linéaire du type $r(t)=K.t$ et dans le cas des alliages Cu-Cr une cinétique modèle donnée par la dépendance linéaire de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact $dr(t)/dt=K.\theta$. On tentera alors de voir si avec ces cinétiques modèles on peut mettre en évidence une accumulation de carbure aux angles élevés qui expliquerait les accélérations constatées sur les cinétiques réelles.

Une cinétique modèle est définie ici comme un ensemble de configurations successives de la goutte (r,θ), où r est le rayon de base de la goutte et θ l'angle de contact instantané, réparties dans le temps suivant une loi spécifique. Nous avons choisi les lois cinétiques observées expérimentalement sur la majeure partie de chacune des cinétiques d'étalement Ni-Si/C_v et Cu-Cr/C_v. Le choix de la matrice Ni pour l'alliage Me-Si a été effectuée en raison de la bonne qualité de la cinétique expérimentale correspondante, mais on peut noter que la température de travail et l'activité du silicium dans l'alliage liquide étant très proche du cas de l'alliage Cu-40at%Si qui a fait l'objet de l'étude dans la configuration goutte pendante, les pressions caractéristiques sont également très voisines.

Le calcul est mené de la façon suivante: on établit une série de configurations (r,θ) réparties dans le temps selon la loi d'étalement choisie. A chacune des configurations on associe un élément de surface du substrat dont le centre M_0 est situé à l'abscisse x_0 telle que $x_0=r+10$ µm.

Ensuite, pour chaque configuration, on calcule comme précédemment la vitesse de croissance instantanée du carbure en chacun des points M_0 situés en avant de la configuration considérée. Enfin, la quantité de carbure formée est calculée en intégrant ces vitesses de croissance sur l'intervalle de temps compris entre la configuration (r,θ) considérée et la suivante et ainsi de suite.

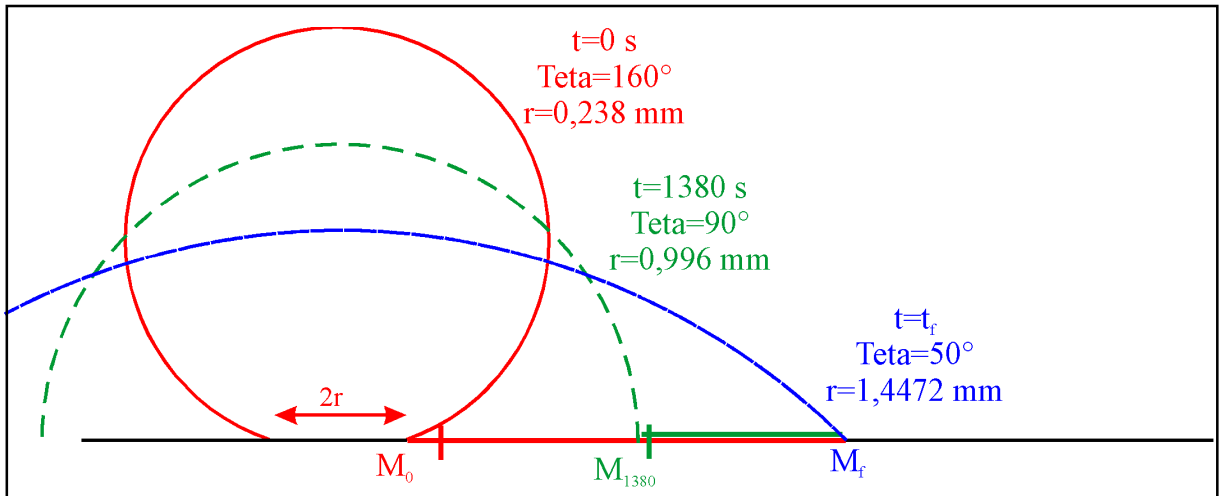


Figure 5.18: principe du calcul de la vitesse de croissance du carbure en avant de la ligne triple couplé à une cinétique d'étalement

La figure 5.18 donne l'exemple d'une loi cinétique théorique d'étalement avec trois points correspondant à trois géométries instantanées différentes. A t=0 s, les vitesses de croissance instantanées sont calculées pour les éléments de surface associés aux trois configurations (les 3 points M: rouge, vert et bleu). Puis, cette vitesse est intégrée sur l'intervalle de temps entre la configuration considérée (initiale, rouge) et la suivante (verte) c'est à dire sur 1380 s dans ce cas. Ensuite la configuration verte est atteinte et l'opération renouvelée. Cette fois, seuls les points M vert et bleu sont concernés. On calcule ainsi la quantité de carbure qui se forme en un point de la surface libre du substrat avant que la goutte ne le recouvre en fonction des différentes configurations prises par cette dernière lors de son étalement.

II.3.1 - Alliages Me-Si - Cinétique du type r=K.t

Les points de la cinétique modèle sont choisis entre θ=150° et θ=40° de telle façon qu'entre ces deux points la vitesse d'étalement dr(t)/dt soit maintenue constante et égale à la valeur expérimentale mesurée dans la portion quasi-linéaire. La figure 5.19 présente la cinétique expérimentale d'un alliage Ni-63at%Si sur le carbone vitreux à 1146°C, la cinétique modèle sans accélération aux angles élevés et la quantité de carbure de silicium qui est cumulée à 10 microns en avant de la ligne triple au cours de l'étalement réactif de la goutte modèle.

On constate tout d'abord que l'ensemble de la cinétique d'étalement, c'est à dire l'ensemble du domaine d'angle de contact, est concerné par le phénomène d'évaporation/condensation, les quantités de carbure de silicium cumulées étant effectivement supérieures à la dizaine de monocouches requises pour former en avant de la ligne triple une interface composite carbone/carbure capable d'influencer la cinétique d'étalement. Ceci est une caractéristique des systèmes Me-Si qui, du fait d'un rapport élevé entre la pression de vapeur saturante du silicium liquide et la pression d'équilibre du triphasé, est peu sensible à la géométrie du système (cf figure 5.17).

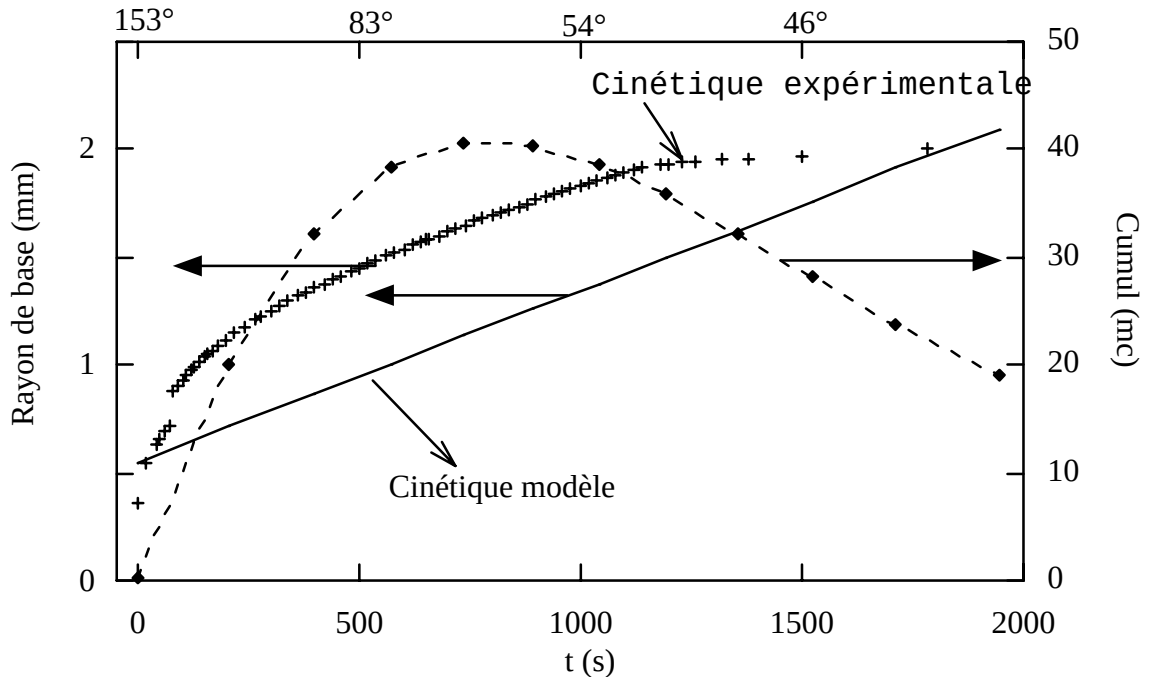


Figure 5.19: calcul de l'évolution de la quantité de carbure formée à 10 µm en avant de la ligne triple en fonction de l'angle de contact et donc du degré d'avancement de l'étalement dans le cas d'une loi cinétique de type ▭ *modélisant sans accélération aux angles élevés la cinétique d'étalement d'un alliage Ni-63at%Si/C_v à 1146°C qui est également reportée sur la figure*

La quantité de carbure cumulée en avant de la ligne triple augmente lorsque θ diminue, passe par un maximum de 40 monocouches pour θ=64° environ et diminue ensuite faiblement, tout en restant supérieure à 20 monocouches, jusqu'à l'obtention de l'équilibre de mouillage. Les quantités de carbure de silicium cumulées sont toutefois à relativiser étant donné que nous avons vu dans le cas de la configuration goutte pendante que des quantités de carbure calculées de 300 monocouches n'ont pas pu être mise en évidence par une analyse Auger. On peut donc raisonnablement penser que dans ce cas aussi la quantité de carbure calculée est largement sur-estimée.

De plus, on constate sur la figure 5.19, que malgré des temps de cumul importants aux angles de contact élevés (par exemple 130 s pour θ=120°), la quantité de carbure cumulée reste faible dans ce domaine d'angle (inférieure à 20 monocouches) et qu'elle n'est maximale que pour des angles de 60° environ ce qui n'est pas compatible avec un processus d''évaporation/condensation à l'origine de l'accélération aux angles élevés.

De ces deux remarques il ressort que l'accélération aux angles élevés constatés pour les systèmes Me-Si ne peut pas être due à un phénomène d'évaporation/condensation réactive du silcium: les quantités de carbure de silicium pouvant se former en avant de la ligne triple sont trop faibles et ne sont pas suffisamment sensibles à la configuration géométrique pour expliquer une accélération se cantonnant aux seuls angles élevés.

II.3.2 - Alliages Cu-Cr - Cinétique du type

Les points caractérisant la cinétique sont choisis entre 150° et 30° mais de telle façon que la vitesse entre deux points successifs soit proportionnelle à la valeur de θ. La constante de proportionnalité k est choisie à partir de la cinétique expérimentale de l'alliage choisi (Cu-1,5at%Cr/C_v à T=1150°C).

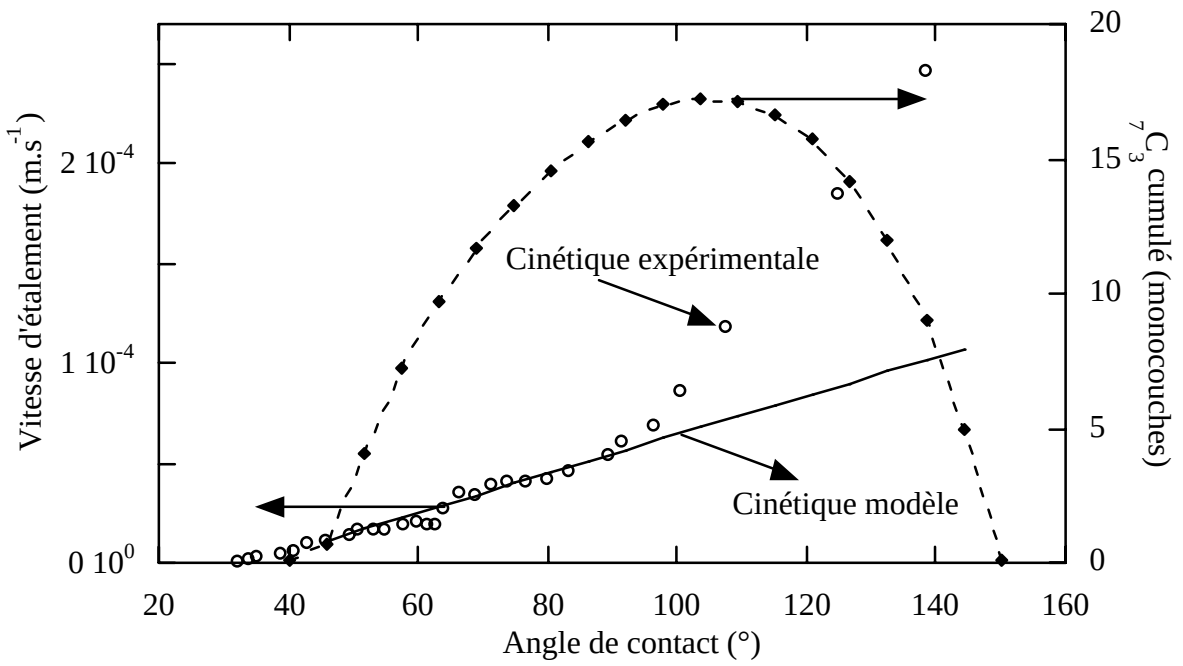


Figure 5.20: calcul de l'évolution de la quantité de carbure formée à 10 µm en avant de la ligne triple en fonction de l'angle de contact et donc du degré d'avancement de l'étalement dans le cas d'une loi cinétique de type [ ] *modélisant sans accélération aux angles*

élevés la cinétique d'étalement d'un alliage Cu-1,5at%Cr/C à 1150°C qui est également reportée sur la figure

La figure 5.20 présente la cinétique expérimentale d'un alliage Cu-1,5at%Cr sur le carbone vitreux à 1150°C, la cinétique modèle sans accélération aux angles élevés issue de cette expérience et la quantité de carbure de chrome Cr_7C_3 qui est cumulée à 10 microns en avant de la ligne triple au cours de l'étalement réactif de la goutte modèle.
On voit sur la figure 5.20 que la quantité de carbure cumulée à 10 µm en avant de la ligne triple augmente entre 150° et 110°, valeur pour laquelle le maximum est atteint, puis diminue jusqu'à s'annuler pour 40° environ. On peut noter que, étant donné les vitesses de croissance calculées de la couche de carbure élevées dans le cas de la configuration goutte pendante (proches de 10 monocouches par seconde), les quantités cumulées sur la cinétique pour les angles élevés sont sous-estimées car toute expérience de goutte déposée (cf figure 5.4) nécessite pour sa mise en place un temps de maintient de la goutte en vis-à-vis du substrat de 2 secondes minimum soit une quantité cumulée proche de 20 monocouches (cf figure 5.9) qui n'est pas prise en compte ici.
Malgré cette correction, le nombre de couches calculé restera de l'ordre de quelques dizaines de monocouches soit deux ordres de grandeur inférieur au nombre de couches calculés pour la configuration goutte pendante confrontée aux analyses Auger. Or nous avons mis en évidence expérimentalement que pour cette configuration la surface du substrat de carbone est pratiquement exempte de chrome. Nous concluons donc que ceci est à fortiori vrai dans la configuration goutte posée quelle que soit la valeur de l'angle de contact instantané θ.

Discussion des résultats

Les résultats des calculs numériques d'évaporation/condensation couplés avec l'analyse Auger permettent de conclure que pour les systèmes Cu-Si/C et Cu-Cr/C l'influence du phénomène d'évaporation en avant de la ligne triple au cours de l'étalement réactif est négligeable quel que soit le domaine d'angle de contact.
Les accélérations de la cinétique d'étalement aux angles élevés observées expérimentalement pour ces systèmes (mais aussi pour tous les couples étudiés dans ce travail) ne sont donc pas imputables à ce type de phénomène.

Les analyses Auger présentées au § II.2 du chapitre 2 ayant été effectuées pour des substrats exposés dans la configuration goutte pendante, la diffusion superficielle ne pouvait évidemment pas intervenir lors de ces expériences. Un autre phénomène envisageable pour expliquer l'accélération des cinétiques aux angles élevés pourrait donc être la diffusion

superficielle du soluté réactif à partir du liquide sur la surface du substrat. Toutefois, la diffusion superficielle ne dépend pas de la géométrie locale au voisinage de la ligne triple et on peut donc difficilement lui attribuer la divergence de la vitesse d'étalement constatée aux angles élevés.

Pour les systèmes Cu-Si (mais aussi Ni-Si et Ge-Si) à contrôle chimique, nous pouvons maintenant confirmer la conclusion de la partie III, à savoir que la divergence de la vitesse par rapport au régime quasi-linéaire constatée aux angles élevés est due à des taux de recouvrement α de l'interface liquide/solide par le produit de réaction très inférieurs à 1.

Mais cette interprétation n'est pas valable dans le cas du système Cu-Cr/C_V. Certes il est fort possible que pendant les premiers instants de l'étalement la valeur de α au voisinage de la ligne triple s'écarte notablement de 1. Mais nous avons vu que pour ce système, au moins aux angles faibles (vitesse de la ligne triple faible), la cinétique d'étalement n'est pas contrôlée par la dissolution du carbone, phénomène sensible à la valeur de α, mais par le transport diffusif du soluté dans la goutte. Est-il possible que pour ce système un changement de contrôle ait lieu entre les angles faibles et les angles élevés ? A cette question nous pouvons répondre par la négative car si la cinétique réactionnelle n'est pas limitante aux angles faibles, c'est à dire pour des taux de recouvrement élevés et donc une surface de dissolution du carbone faible, elle ne peut pas l'être aux angles élevés pour lesquels les taux de recouvrement sont faibles et la surface de dissolution du carbone grande Nous concluons donc que dans tout le domaine d'angle de contact, l'étalement réactif du système Cu-Cr/C_v est contrôlé par le transport du chrome du volume de la goutte vers la ligne triple.

Cette conclusion renforce l'idée que le transport convectif, et en particulier la convection Marangoni, pourrait être à l'origine de l'accélération de la cinétique d'étalement observée dans le domaine des angles de contact élevés (cf Conclusions de la partie IV de ce manuscrit).

Conclusions de la partie V

Dans cette partie nous avons développé une méthode de calcul permettant d'évaluer l'importance du phénomène d'évaporation/condensation au cours d'un étalement réactif sous vide poussé. Ce phénomène est important car il est susceptible de modifier la surface du substrat en avant de la ligne triple et par conséquent d'influencer la cinétique de mouillage.

Dans le calcul numérique effectué nous avons calculé les vitesses de croissance en avant de la ligne triple du carbure associé au soluté réactif présent dans la goutte en négligeant les barrières énergétiques inhérentes à tout processus de nucléation/croissance de couches réactionnelles. Par conséquent, les vitesses de croissance calculées sont des valeurs sur-estimées.
Les résultats du calcul pour un système donné peuvent être suffisants pour conclure quant à l'importance du phénomène d'évaporation/condensation si les vitesses de croissance calculées sont négligeables dans l'échelle des vitesses d'étalement observées expérimentalement pour ce système. Dans le cas contraire -vitesse de croissance élevée- il sera nécessaire d'étalonner les valeurs calculées par les vitesses obtenues en réalisant des expériences simples de goutte pendante associées à des analyses Auger des surfaces exposées.

Nous avons mis en œuvre cette méthodologie dans le cas des deux systèmes types utilisés au cours de cette étude qui font intervenir comme soluté réactif le silicium et le chrome et comme substrat le carbone. Nous avons conclu que pour ces deux systèmes l'influence du phénomène d'évaporation/condensation sur les cinétiques d'étalement réactif est négligeable dans tout le domaine d'angles de contact.
Pour les systèmes Me-Si, l'origine retenue pour l'accélération constatée aux angles élevés est la présence d'un taux de recouvrement en produit de réaction au voisinage de la ligne triple très inférieur à 1, associé au rôle prépondérant joué par l'étape de dissolution du carbone dans le contrôle de la cinétique réactionnelle.
Dans le cas du système Cu-Cr contrôlé par la diffusion du chrome du volume de la goutte vers la ligne triple, on privilégiera le rôle de la convection pour justifier l'accélération constatée aux angles élevés.

Références de la partie V

Chase, M. W., *JANAF Thermochemical Tables*, 3ème Edition édité par D. R. Lide (National Bureau of Standards, 1985)