



Copper to stainless steel and copper to alumina reactive brazing

Olga Kozlova

► To cite this version:

Olga Kozlova. Copper to stainless steel and copper to alumina reactive brazing. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT: . tel-00402086

HAL Id: tel-00402086

<https://theses.hal.science/tel-00402086>

Submitted on 6 Jul 2009

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 POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie »

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

dans le cadre de l'Ecole Doctorale ***« Ingénierie – Matériaux, Mécanique,***

Environnement, Energétique, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement

par

Olga KOZLOVA

le 17 octobre 2008

BRASAGE REACTIF CU/ACIER INOXYDABLE ET CU/ALUMINE

Directeur de thèse :

Nicolas EUSTATHOPOULOS

JURY

M. Andréas MORTENSEN	Président
M. Alberto PASSERONE	Rapporteur
M. Jean Claude VIALA	Rapporteur
M. Nicolas EUSTATHOPOULOS	Directeur de thèse
Mme. Muriel BRACCINI	Co-encadrante
Mme. Marie-Françoise DEVISMES	Examineur
M. Alexei RODIN	Examineur
M. Fiqiri HODAJ	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés de l'Institut National Polytechnique de Grenoble en collaboration avec la Société Schneider Electric.

Je remercie Monsieur J.-M. Chaix, anciennement Directeur du laboratoire, et Monsieur M. Pons, actuel Directeur du laboratoire, de m'y avoir accueillie.

Je remercie Monsieur A. Mortensen, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Monsieur Nicolas Eustathopoulos a assuré la direction de ma thèse. Je voudrais le remercier ici pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, critiqué s'il le fallait ; mais aussi pour m'avoir fait partager sa grande expérience, son esprit de synthèse et sa passion pour la science tout au long de ces trois années.

Madame Muriel Braccini a co-dirigé cette thèse. Je la remercie pour la disponibilité et la patience dont elle a su faire preuve pour me permettre d'apprendre et de comprendre les nouveaux domaines qui étaient la mécanique et la modélisation numérique.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance pour Messieurs J.-C. Viala et A. Passerone pour l'intérêt qu'ils ont pu porter à ce travail en acceptant de le juger et donner des remarques pertinentes.

Je remercie également Monsieur F. Hodaj pour l'intérêt porté à ce travail et pour avoir accordé une partie de son temps en participant à mon jury de thèse.

Je souhaite aussi remercier R. Voytovych pour son soutien quotidien, sa gentillesse, le partage scientifique, les discussions autour d'un thé et d'un bon gâteau.

Merci encore à H. Collas pour son aide technique permanente sans laquelle les incidents connus au cours de ce travail n'auraient pas pu être solutionnés aussi rapidement.

Madame M.F. Devismes a suivi ce projet du point de vue industriel. Je la remercie pour sa précieuse aide ainsi que pour son travail, toujours réalisé dans les moindres détails, qui a permis de donner un lien très fort entre la recherche fondamentale et l'application industrielle finale.

Merci aussi à toute l'équipe Anticipation/Expertise ampoule à vide et plus particulièrement A. Marseille, S. Olive, P. Gamara, H. Schellekens, D. Mazzucchi, P. Picot, G. Filhol pour leur aide précieuse dans la mise en œuvre des expériences, leur soutien et leur sympathie.

Je tiens également à remercier F. Theron pour son accueil chaleureux avec qui nous avons réalisé mes premiers essais de sérigraphie sans laquelle les résultats obtenus n'auraient jamais pu voir le jour.

Je remercie encore R. Marseille pour sa collaboration et sa rapidité dans la réalisation des essais mécaniques.

J'exprime ma forte reconnaissance à B. Bokstein et A. Rodin de l'Institut de l'Acier et des Alliages de Moscou pour m'avoir permis de venir en France et réaliser ce travail.

Je remercie toute l'équipe du CMTc pour l'aide prodiguée au cours des séances de MEB.

Merci aussi à Nathalie, Jacqueline et Nadine pour l'aide administrative apportée dans toutes les démarches connues au cours de ma thèse.

Enfin je remercie ma famille et plus particulièrement mon père Vladimir et mon ami Alexandre sans qui je n'aurais pas fait ni pu réussir cette thèse.

Table des matières

Introduction – Contextes technique et scientifique	7
Partie I : Synthèse bibliographique	13
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	16
1.1. Equations fondamentales du mouillage.....	16
1.1.1. Cas d'une surface solide idéale.....	16
1.1.2. Cas d'une surface solide réelle.....	18
1.1.2.1. Effet de la rugosité.....	19
a) « <i>Mouillage composite</i> ».....	21
1.1.2.2. Effets des défauts chimiques de la surface.....	22
1.2. Dynamique du mouillage.....	23
1.2.1. Etalement non-réactif.....	24
1.2.2. Etalement réactif.....	26
1.2.2.1. Mouillage dissolutif.....	26
1.2.2.2. Formation d'un composé tridimensionnel.....	28
a) <i>Etalement limité par la réaction chimique à la ligne triple</i>	28
b) <i>Etalement limité par la diffusion</i>	30
1.3. Mouillabilité des métaux solides par des métaux et alliages liquides.....	33
1.4. Mouillabilité des oxydes ionocovalents par des métaux et alliages liquides.....	35
1.5. Brasage.....	37
1.6. Mécanique des joints brasés.....	41
1.7. Diagrammes de phases.....	42
Conclusions de la partie I	47
Références de la partie I	49
Partie II : Liaison Métal/Métal	53
Chapitre 2 : Mouillage du cuivre et des aciers par des alliages à base de cuivre-argent	56
2.1. Bibliographie sur le mouillage des aciers par des alliages de brasure.....	56

2.1.1. Systèmes étudiés.....	59
2.2. Méthodes expérimentales.....	60
2.2.1. Méthode de la goutte posée.....	60
2.2.2. Méthode de la goutte déposée.....	62
2.3. Installations expérimentales	63
2.3.1. Four de mouillage « alumine ».....	63
2.3.2. Four de mouillage « métallique ».....	64
2.4. Système d'acquisition du profil de la goutte.....	66
2.5. Matériaux et procédure expérimentale	67
2.5.1. Polissage et caractérisation topologique de la surface des substrats.....	68
2.5.2. Caractérisation chimique de la surface des aciers.....	70
2.6. Caractérisation des échantillons de goutte posée	71
2.7. Résultats de mouillage.....	72
2.7.1. Expériences préliminaires.....	72
2.7.1.1. Cuivre.....	73
2.7.1.2. Acier 321.....	73
2.7.2. Etalement isotherme de l'alliage cuivre-argent sur l'acier 321.....	75
2.7.3. Reproductibilité.....	75
2.7.4. Effet de l'atmosphère du four.....	76
2.7.5. Effet de l'état de surface du substrat.....	77
2.7.6. Effet de la composition de la brasure.....	79
2.7.6.1. Influence des ajouts de Ni et Sn.....	79
2.7.6.2. Influence des ajouts de Ti.....	81
2.7.6.3. Influence des additions de Ti et In à la fois.....	82
2.7.7. Effet de la composition de l'acier.....	83
2.7.8. Effet du carbone.....	84
2.7.9. Expériences de goutte déposée.....	85
2.7.10. Réactivité.....	86
2.7.10.1. Alliage eutectique cuivre-argent.....	86
2.7.10.2. Alliage Ag-26,5Cu-3Ti (% en poids).....	88
2.7.10.3. Alliage Ag-27,25Cu-1,25Ti-12,5In (% en poids)	90
2.7.11. Comportement mécanique au refroidissement.....	91
2.8. Discussion.....	91
2.8.1. Angles de contact caractéristiques.....	91

2.8.2. Etalement contrôlé par la désoxydation.....	93
2.8.3. Mouillage dissolutif.....	96
2.8.4. Mouillage avec formation d'un composé.....	97
2.9. Conclusions du chapitre 2.....	98
Chapitre 3: Brasage cuivre/acier inox et acier inox/acier inox par des alliages à base de cuivre-argent.....	99
3.1. Introduction.....	99
3.1.1. Systèmes étudiés.....	99
3.2. Installation expérimentale.....	100
3.2.1. Four de brasage.....	101
3.3. Matériaux et procédure expérimentale.....	102
3.3.1. Configuration plan/plan.....	102
3.3.2. Configuration ampoule.....	103
3.4. Résultats et discussion.....	106
3.4.1. Brasage capillaire : temps de remplissage.....	106
3.4.2. Brasage capillaire 316L/cuivre.....	106
3.4.3. Brasage capillaire acier inoxydable/acier inoxydable.....	109
3.4.4. Brasage sandwich 304L/Cu.....	110
3.4.5. Brasage sandwich 321/304L.....	110
3.4.6. Brasage sandwich : effet de la température.....	112
3.4.7. Brasage sandwich : mécanisme de désoxydation.....	114
3.4.8. Brasage réactif.....	114
3.4.9. Brasage dans la configuration ampoule.....	116
3.5. Conclusions du chapitre 3.....	117
Références de la partie II.....	118
Partie III : Liaison Cu/Al₂O₃ – Aspects physicochimiques.....	121
Chapitre 4 : Dynamique d'étalement des alliages cuivre-argent-titane sur l'alumine.....	124
4.1. Introduction.....	124
4.2. Méthode expérimentale et matériaux.....	127
4.2.1. Formation et détachement des gouttelettes.....	127

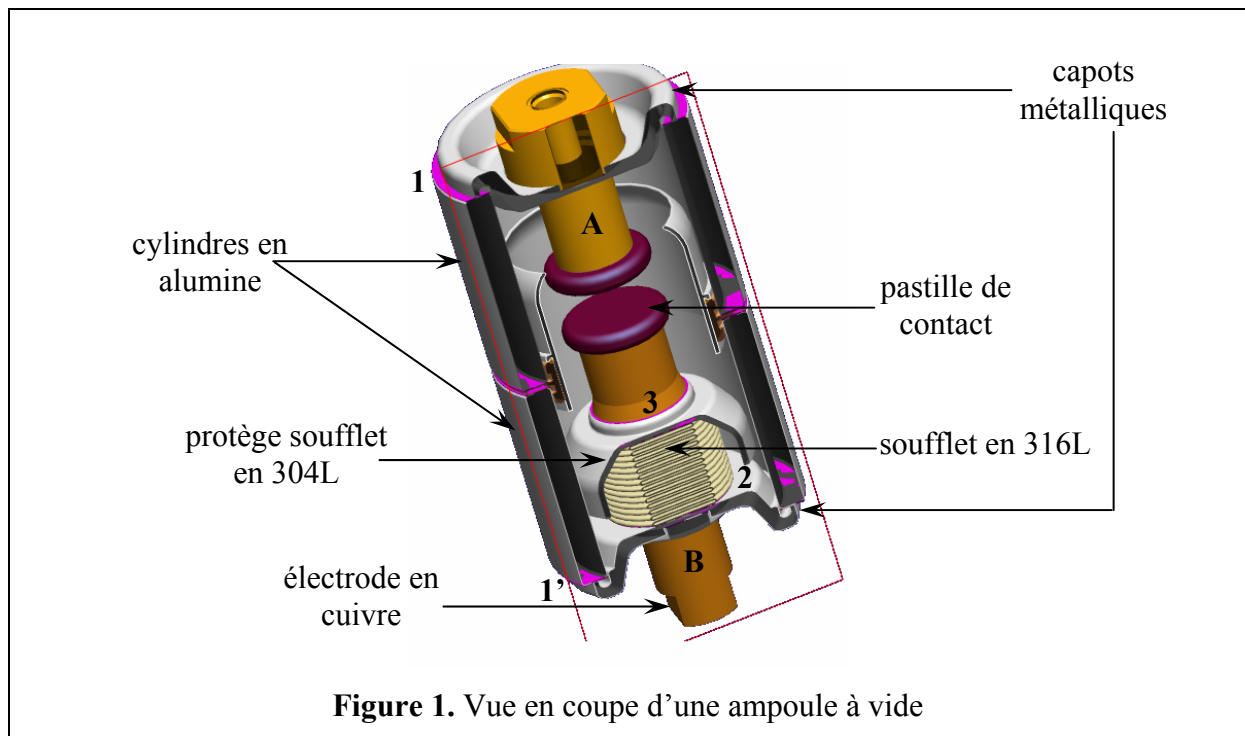
4.3. Résultats.....	129
4.3.1. Caractérisation.....	133
4.4. Discussion.....	138
4.4.1. Angles de contact caractéristiques.....	138
4.4.2. Cinétique de l'étalement par adsorption.....	140
4.4.3. Etalement avec formation d'un composé.....	143
4.5. Conclusions du chapitre 4.....	146
Chapitre 5: Physicochimie du brasage réactif cuivre/alumine.....	147
5.1. Synthèse bibliographique.....	147
5.2. Méthodologie suivie.....	150
5.3. Méthode expérimentale et matériaux.....	151
5.3.1. Encre de titane.....	153
5.3.1.1. Composition.....	153
5.3.1.2. Déliantage sous vide.....	153
5.3.1.3. Déliantage sous air.....	155
5.3.2. Cycle.....	157
5.4. Brasage homogène.....	158
5.4.1. Résultats.....	158
5.4.2. Discussion.....	164
5.4.2.1. Homogénéisation du liquide.....	165
5.4.2.2. Microstructure des joints brasés.....	165
5.4.2.3. Réactivité aux interfaces.....	169
5.5. Brasage hétérogène.....	171
5.5.1. Résultats.....	172
5.5.1.1. Effet de la teneur en titane.....	172
5.5.1.2. Effet du temps.....	176
5.5.1.3. Effet de la température.....	177
5.5.2. Discussion.....	178
5.5.2.1. Microstructure du joint.....	179
5.5.2.2. Réactivité aux interfaces.....	182
5.6. Conclusions du chapitre 5.....	186
Références de la partie III.....	187

Partie IV : Liaison Cu/Al₂O₃ – Aspects mécaniques	189
Chapitre 6 : Tenue mécanique de joints cuivre/alumine en configuration ampoule	192
6.1. Introduction	192
6.2. Matériaux et procédure expérimentale	195
6.2.1. Matériaux	195
6.2.2. Brasage	197
6.2.3. Test d'étanchéité	198
6.2.4. Description du dispositif expérimental pour l'essai de traction	198
6.3. Performances des ampoules	199
6.3.1. Test d'étanchéité	199
6.3.2. Comportement d'une ampoule obtenue par brasage réactif	199
6.3.2.1. 1 ^{er} type d'essais interrompus	200
6.3.2.2. 2 ^{ème} type d'essais interrompus	200
6.3.3. Comparaison des résultats obtenus par brasage non réactif et par brasage réactif (CB4)	204
6.3.3.1. Conclusion	207
6.3.4. Influence de certains paramètres	207
6.3.4.1. Optimisation de l'essai de traction	207
6.3.4.2. Façon d'apporter le titane	209
6.3.4.3. Effet de la teneur en titane	209
6.3.4.4. Effet de l'épaisseur du joint	214
6.3.4.5. Effet du congé	216
6.4. Conclusions du chapitre 6	221
Chapitre 7 : Mesure d'énergie d'adhérence des joints cuivre/alumine	223
7.1. Introduction	223
7.2. Matériaux et procédure expérimentale	224
7.2.1. Matériaux	224
7.2.2. Brasage	225
7.2.3. Description du dispositif expérimental pour l'essai de décollement par poinçon	225
7.3. Mise en œuvre : choix de l'épaisseur de la plaque de cuivre	226
7.3.1. Comparaison des résultats obtenus pour la configuration Cu/CB4/alumine	

avec deux épaisseurs de cuivre : 2 mm et 3 mm.....	227
7.4. Résultats.....	230
7.5. Discussion.....	234
7.6. Simulation numérique.....	235
7.6.1. Géométrie.....	235
7.6.2. Propriétés des matériaux.....	235
7.6.3. Conditions limites et maillage.....	238
7.6.4. Résultats.....	238
7.7. Conclusions du chapitre 7.....	241
Références de la partie IV.....	243
Conclusions et perspectives.....	245
Sommaire des Annexes.....	251
Annexe 1 : Plans des pièces métalliques pour l'assemblage Métal/Métal.....	253
Annexe 2 : Calcul de la consommation de titane Δx_{Ti} (en % poids) pour former 1 μm de M_6O pour un joint d'épaisseur L.....	257
Annexe 3 : Sérigraphie de l'encre de titane.....	259
Annexe 4 : Plan du capot en cuivre.....	261
Annexe 5 : Traction du cuivre.....	263
Annexe 6 : Simulation des contraintes résiduelles et de l'essai de traction sur la géométrie ampoule.....	267
Annexe 7 : Liste des communications faites sur ce travail à ce jour.....	271

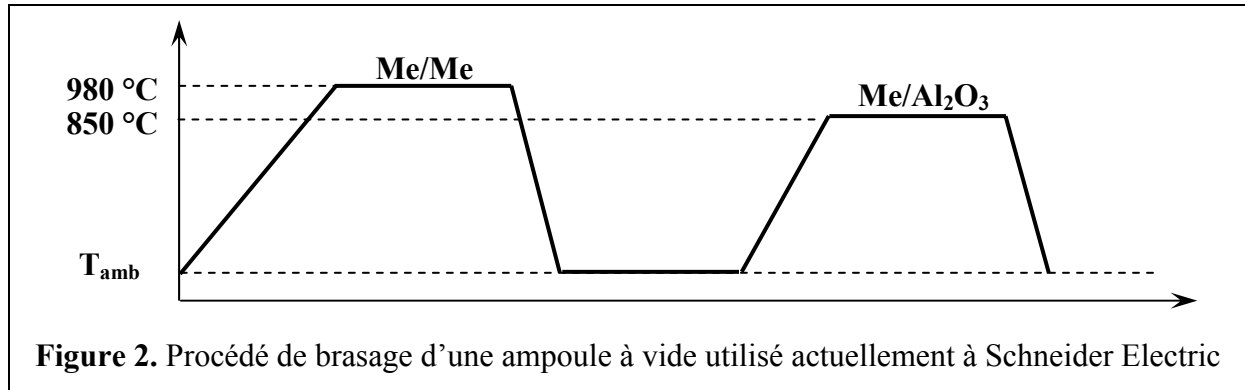
Introduction – Contextes technique et scientifique

Les disjoncteurs ont pour fonction principale la coupure du courant électrique en cas de défaut sur le réseau. Dans le cas des disjoncteurs moyenne tension, utilisant le vide comme milieu de coupure, des ampoules à vide sont utilisées. Les ampoules fabriquées par Schneider Electric sont constituées de deux cylindres en alumine sur lesquels sont brasés des capots métalliques qui supportent un sous-ensemble fixe (A) et un sous-ensemble mobile (B) (figure 1). Ces sous-ensembles se composent d'éléments brasés tels que des pastilles de contact, un soufflet en acier inoxydable 316L, un protège soufflet en acier inoxydable 304L et une électrode en cuivre. Les ampoules sont maintenues sous un vide poussé de 10^{-4} Pa pendant toute leur durée de vie soit 30 ans. Les différentes liaisons brasées doivent donc être hermétiques et résistantes mécaniquement pour garantir le bon fonctionnement des ampoules à vide. Une ampoule fait intervenir quatre liaisons brasées dont trois sont visibles sur la figure 1 : capot métallique/cylindre en alumine [(1) et (1')], soufflet en 316L/capot métallique (2), électrode en cuivre/protège soufflet en 304L (3). Il existe également une liaison brasée non visible sur la figure 1, assemblant le soufflet au protège soufflet.



Actuellement Schneider Electric réalise les assemblages précédents en deux étapes bien distinctes. Dans la première étape on réalise les trois assemblages du type métal/métal sous vide secondaire à 980 °C avec une brasure NiCuMn (figure 2). Après retour à la

température ambiante et vérification de l'étanchéité des assemblages, on réalise la fermeture de l'ampoule en brasant le capot métallique avec l'alumine sous vide secondaire à 850 °C (figure 2).



Les objectifs pratiques de ce travail portent aussi bien sur les assemblages métal/métal que sur l'assemblage métal/alumine.

Assemblages métal/métal

Pour ces assemblages deux objectifs ont été fixés :

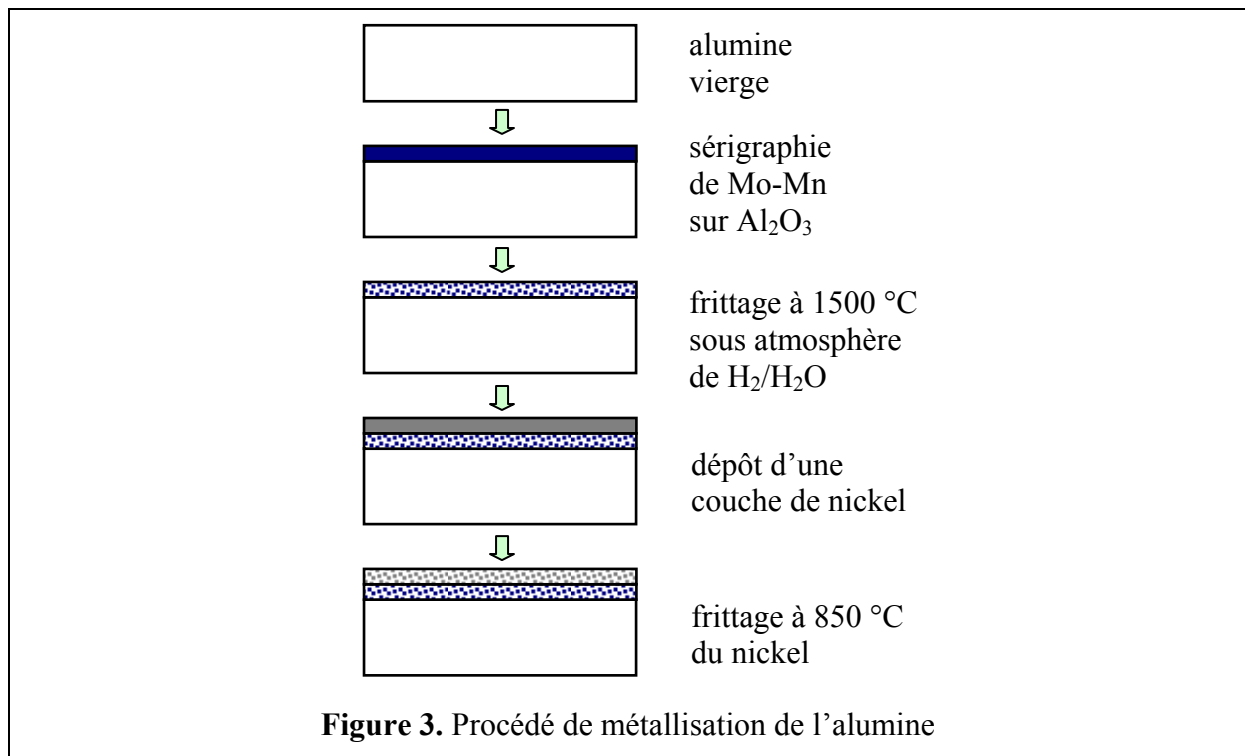
- réduire la température de brasage de 980 °C à une température inférieure à 900 °C. Ceci pourrait permettre de réaliser, dans l'avenir, les brasages métal/métal et métal/alumine en une seule étape.
- remplacer l'acier 316L utilisé pour fabriquer le soufflet par un acier avec des propriétés mécaniques comparables mais moins cher.

L'assemblage d'un solide par un alliage de brasure n'est possible que si cet alliage mouille bien le solide. Si le cuivre est facilement mouillable par les alliages de brasure classiques même à des températures proches de 800 °C, il en est tout autrement pour les aciers inoxydables. En effet quel que soit l'acier inoxydable considéré, ce matériau est couvert d'une couche passive d'oxyde qui constitue une barrière au mouillage et au brasage par les métaux liquides. Dans la pratique on constate que pour éliminer la couche d'oxyde et obtenir ainsi le mouillage on doit porter l'acier au delà d'une température sous vide secondaire mais les mécanismes responsables de la transition non mouillage-mouillage ne sont pas encore bien établis. Dans le cadre de ce travail, nous tenterons (i) de déterminer si les aciers inoxydables utilisés (ou pouvant être utilisés) dans les ampoules peuvent être brasés sous vide secondaire à

des températures inférieures à 900 °C et (ii) de déterminer les mécanismes de mouillage des aciers inoxydables par des alliages réactifs et non réactifs.

Assemblage métal/céramique

La solution utilisée à l'heure actuelle pour réaliser cet assemblage consiste à braser l'alumine métallisée avec des capots en cuivre-nickel à l'aide de l'alliage eutectique cuivre-argent. Le rôle de la métallisation est de rendre l'alumine mouillable par la brasure. Le procédé de métallisation de l'alumine est complexe (figure 3) et coûteux. Il représente entre 15 et 45 % du prix de l'alumine métallisée.



Pour diminuer les coûts de production des ampoules à vide, nous étudions dans ce travail la possibilité de remplacer le procédé actuel de brasage par un brasage direct utilisant des alliages contenant un élément réactif, le titane. Les brasures réactives (alliages cuivre-argent contenant quelques pour cent en poids de titane) du commerce restent chères. Pour palier à ce problème de coût, nous avons décidé d'explorer une voie différente pour apporter le titane à l'alliage de brasure, voie encore jamais étudiée auparavant (voir plus loin).

Pour ce qui est du partenaire métallique de l'alumine, nous avons opté pour un capot en cuivre plutôt qu'un capot en cuivre-nickel. La première raison concernant le choix du capot

prend en compte le fait que les interactions entre le titane et le nickel sont très fortes. Lors du brasage avec un capot en alliage cuivre-nickel la forte interaction entre le nickel et le titane conduit à la précipitation de composés intermétalliques Ni_3Ti qui limitent la réaction du titane à l'interface alliage de brasure/alumine [1]. Cela engendre alors une détérioration du mouillage et de l'adhésion de la brasure sur l'alumine. La deuxième raison est que le cuivre présente un domaine plastique beaucoup plus important que l'alliage cuivre-nickel (la limite élastique pour le cuivre est 25 MPa et 200 MPa pour le cuivre-nickel). Le cuivre relaxe donc mieux les contraintes thermomécaniques engendrées par le refroidissement durant le cycle de brasage.

Le titane est ajouté dans les alliages de brasure afin de rendre l'alumine mouillable par ces alliages. Les aspects thermodynamiques du *mouillage réactif* de l'alumine par des alliages CuAgTi sont actuellement bien étudiés et compris. Par contre, faute d'étude expérimentale appropriée, la dynamique de l'étalement réactif de ce type d'alliage n'est pas encore établie. Un des objectifs de cette thèse est d'étudier expérimentalement et d'analyser la cinétique de mouillage de l'alumine par des alliages réactifs CuAgTi. Mais le brasage réactif ne se réduit pas à un simple problème de mouillage. Il y a au moins deux différences importantes entre une expérience de mouillage impliquant des gouttelettes de quelques millimètres de diamètre et une expérience de brasage faisant intervenir des feuillets de brasure typiquement de 100 μm d'épaisseur. Tout d'abord, en brasage le rapport surface/volume du liquide est supérieur de 2 à 3 ordres de grandeur à ce rapport dans la configuration d'une goutte posée. Ensuite le partenaire métallique peut modifier l'activité du titane et par conséquent affecter la réactivité aux interfaces. Pour ces raisons *la physicochimie du brasage réactif cuivre/alumine* est étudiée dans un chapitre à part à l'aide d'une configuration simple plan/plan permettant d'établir de façon aisée l'influence de différents paramètres du brasage, essentiellement la teneur de l'alliage en titane, mais aussi la température et la durée du brasage.

Les échantillons brasés subissent deux types de caractérisation. La première consiste à un test d'étanchéité. Comme les ampoules à vide fonctionnent sous un vide de 10^{-4} Pa et qu'il est exploité comme milieu de coupure, il est impératif que les joints brasés soient étanches. Ce test constitue donc un indicateur de la qualité de la *brasabilité*, c'est-à-dire de la capacité qu'a la brasure à combler tout le vide entre les pièces à assembler. La seconde caractérisation consiste à mesurer la résistance mécanique du joint brasé en traction. Ce test, réalisé en utilisant des ampoules brasées, permet, entre autres, de prendre en compte les contraintes thermomécaniques apparaissant sous l'effet du refroidissement lors du brasage.

Les essais de traction dans la configuration ampoule présentent l'intérêt évident de faire intervenir la géométrie de l'objet réel. Mais ils présentent aussi l'inconvénient majeur de donner des résultats portant sur l'ensemble de l'assemblage, ce qui ne contribue pas à la compréhension des phénomènes à l'échelle du joint. C'est pourquoi nous avons développé un essai destiné à mesurer l'énergie d'adhérence du joint sur la céramique et l'effet de la teneur en titane sur cette énergie.

Plan de la thèse

La thèse est constituée de quatre parties. La première partie est bibliographique. La partie II porte sur la liaison métal/métal (chapitre 2 : mouillage, chapitre 3 : brasage), la partie III sur les aspects physicochimiques du brasage réactif cuivre/alumine (chapitre 4 : mouillage, chapitre 5 : physicochimie du brasage) et la partie IV sur les performances mécaniques (chapitre 6 : résistance en traction, chapitre 7 : énergie d'adhérence).

Nous terminons par les conclusions et des perspectives.

[1] Valette C., Devismes M.-F., Voytovych R., Eustathopoulos N., Scripta Materialia, 2005, 52, p.1.

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	16
1.1. Equations fondamentales du mouillage.....	16
1.1.1. Cas d'une surface solide idéale.....	16
1.1.2. Cas d'une surface solide réelle.....	18
1.1.2.1. Effet de la rugosité.....	19
a) « <i>Mouillage composite</i> ».....	21
1.1.2.2. Effets des défauts chimiques de la surface.....	22
1.2. Dynamique du mouillage.....	23
1.2.1. Etalement non-réactif.....	24
1.2.2. Etalement réactif.....	26
1.2.2.1. Mouillage dissolutif.....	26
1.2.2.2. Formation d'un composé tridimensionnel.....	28
a) <i>Etalement limité par la réaction chimique à la ligne triple</i>	28
b) <i>Etalement limité par la diffusion</i>	30
1.3. Mouillabilité des métaux solides par des métaux et alliages liquides.....	33
1.4. Mouillabilité des oxydes ionocovalents par des métaux et alliages liquides.....	35
1.5. Brasage.....	37
1.6. Mécanique des joints brasés.....	41
1.7. Diagrammes de phases.....	42
Conclusions de la partie I	47
Références de la partie I	49

Partie I

Synthèse bibliographique

Nous présentons dans cette partie 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 non réactif, puis réactif d'un liquide sur une surface solide. Etant donné que les systèmes que nous avons étudiés font intervenir des substrats métalliques et d'alumine nous présentons une revue bibliographique succincte portant sur la mouillabilité de ce type de substrats par les métaux liquides. Nous terminons par un paragraphe consacré aux aspects thermodynamiques et cinétiques du brasage.

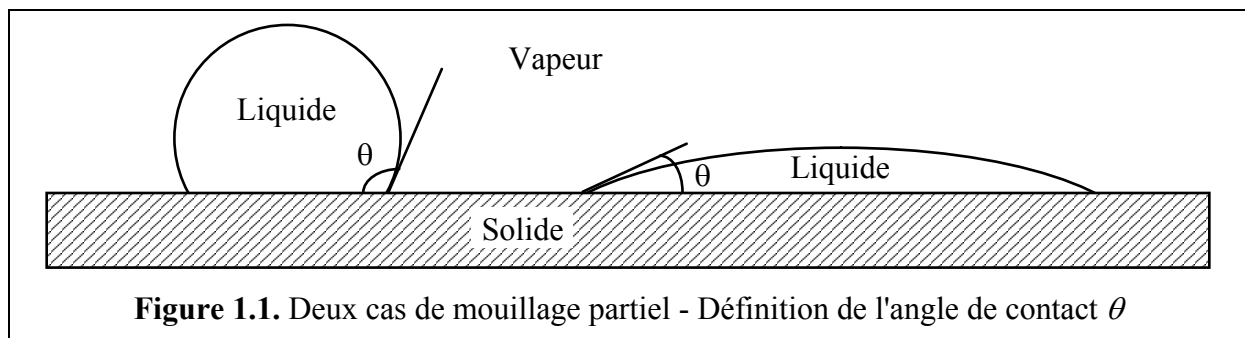
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1. Equations fondamentales du mouillage

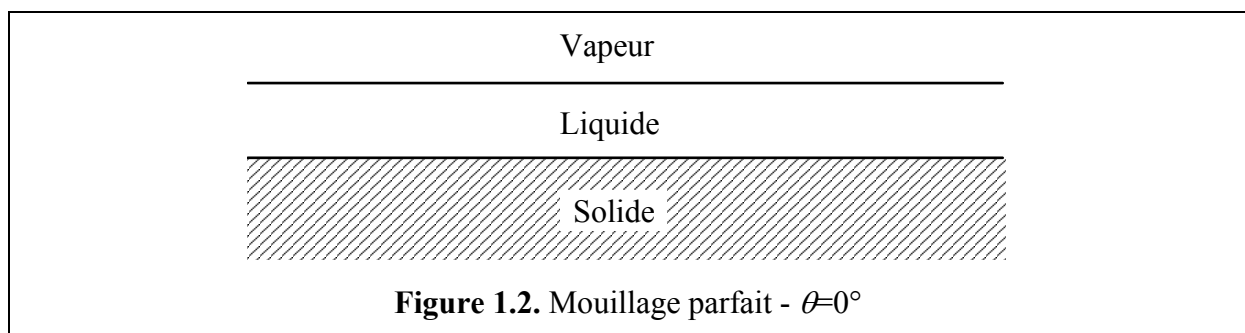
1.1.1. Cas d'une surface solide idéale

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.



- 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.

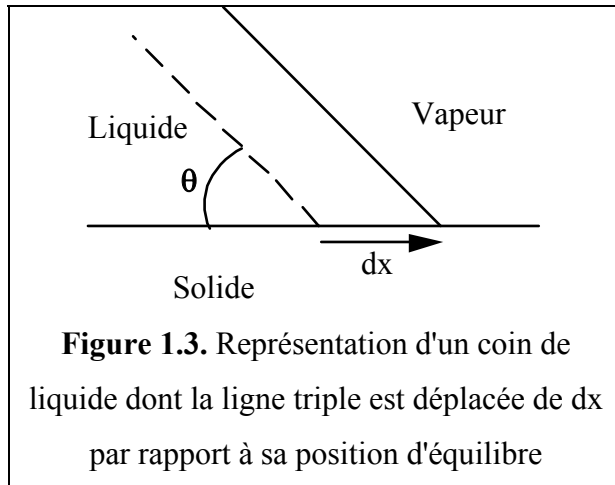


A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact formé par un liquide sur la surface

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 :

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1.1)$$

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) :

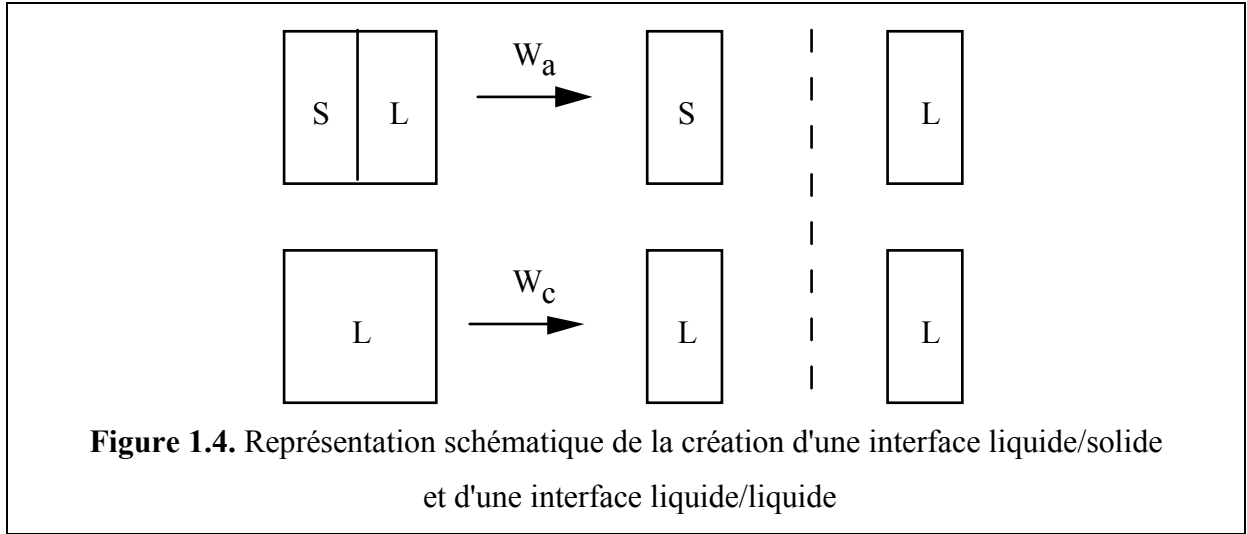


$$dF = \sigma_{SL} dx - \sigma_{SV} dx + \cos \theta \sigma_{LV} dx \quad (1.2)$$

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 paroi verticale [1] que dans le cas d'une goutte posée [2].

Le mouillage peut être relié aux énergies d'interaction 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. 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.

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (1.3)$$



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

$$W_c = 2 \sigma_{LV} \quad (1.4)$$

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 :

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{LV}} - 1 \quad (1.5)$$

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).

1.1.2. 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 pour plusieurs angles de contact θ situés dans un intervalle fini autour de θ_Y . Cet intervalle est défini par deux 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 :

$$\theta_r^{\min} < \theta < \theta_a^{\max} \quad (1.6)$$

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 σ_{SV} et σ_{SL} .

1.1.2.1. Effet de la rugosité

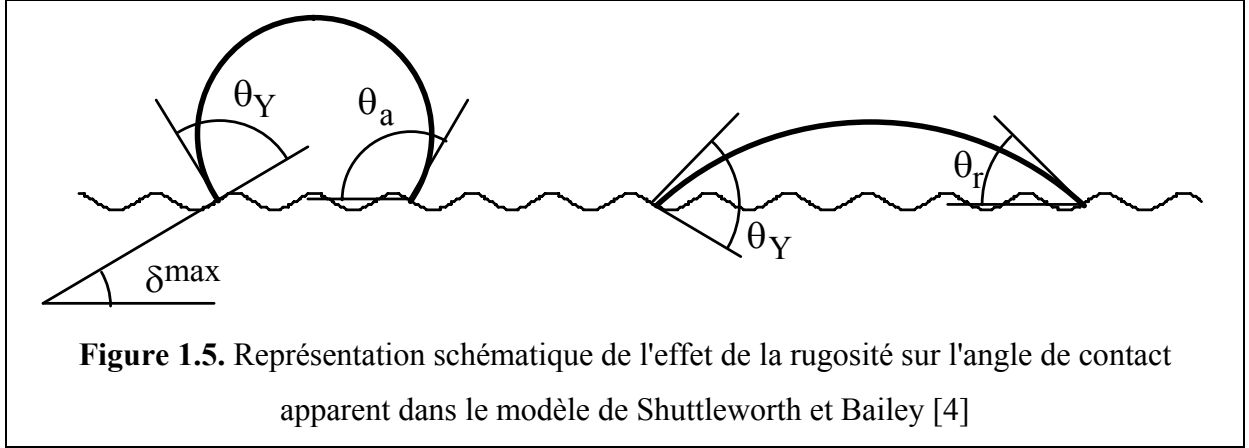
Wenzel [3] a été le premier à modéliser l'effet de la rugosité du substrat sur l'angle de contact. L'approche de cet auteur consiste à tenir compte de l'augmentation de l'aire réelle de la surface d'un solide rugueux par rapport à son aire géométrique. Wenzel a défini un angle d'équilibre sur surface rugueuse, θ_W , par la relation :

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

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 $\theta_Y > 90^\circ$) et une diminution pour les systèmes intrinsèquement

mouillants.

Le modèle de Shuttleworth et Bailey [4] 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 :

$$\theta = \theta_Y + \delta^{\max} \quad (1.8)$$

où $\delta^{\max}$ 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 $2\delta^{\max}$.

Hitchcock et al. [5] dans une étude expérimentale réalisée sur des substrats à rugosité aléatoire montrent que, dans la configuration de la goutte posée la différence $\theta_a - \theta_Y$ augmente linéairement avec R_a/λ_a , où R_a est la hauteur moyenne et λ_a est la longueur d'onde de la rugosité (figure 1.6). Pour que l'écart entre l'angle mesuré et l'angle de Young soit du même ordre de grandeur que l'incertitude de la mesure au cours des expériences de goutte posée (c'est-à-dire 2 à 3°), ce rapport doit être de l'ordre de 10^{-2} , ce qui correspond à des substrats avec une R_a de l'ordre de 100 nm ou moins [6]. Nous tiendrons compte de cette conclusion dans la préparation de surface de nos substrats.

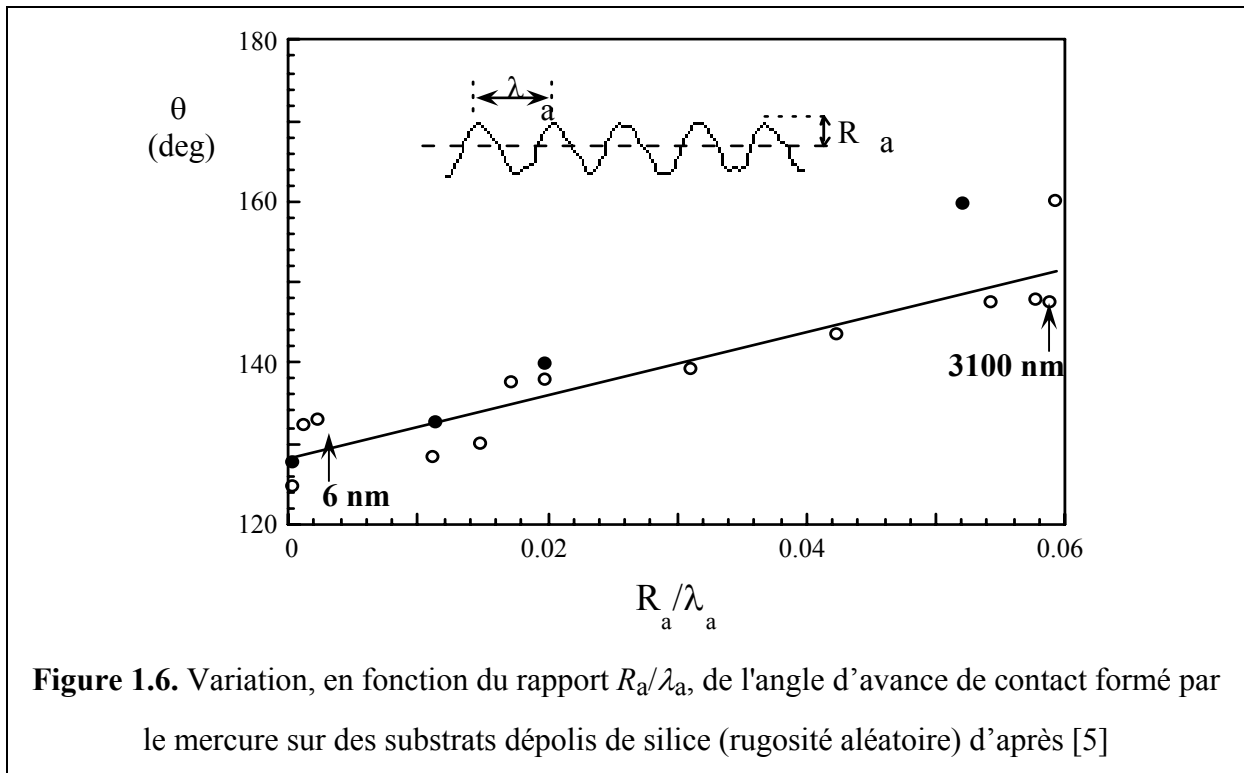


Figure 1.6. Variation, en fonction du rapport R_a/λ_a , de l'angle d'avance de contact formé par le mercure sur des substrats dépoussiés de silice (rugosité aléatoire) d'après [5]

a) «Mouillage composite»

Pour des surfaces à rugosité élevée et des liquides à $\theta_Y \gg 90^\circ$, le liquide n'arrive plus à pénétrer les défauts de planéité. On obtient alors ce qui est appelé le «mouillage composite» (figure 1.7a), l'interface formée par le solide étant en partie du type solide/vapeur et en partie solide/liquide. La condition de transition d'une interface solide/liquide « vraie » en tout point vers une interface composite, peut être établie en considérant un sillon triangulaire « modèle » caractérisé par l'angle θ (figure 1.7b). Dans ce cas on montre facilement qu'il y a un angle critique β^* donné par $\beta^* = 180 - \theta_Y$. Pour tout défaut de surface avec $\beta > \beta^*$ le liquide ne pénètre pas le défaut (mouillage composite) tandis que pour $\beta < \beta^*$ il y a pénétration et établissement d'une interface solide/liquide vraie en tout point.

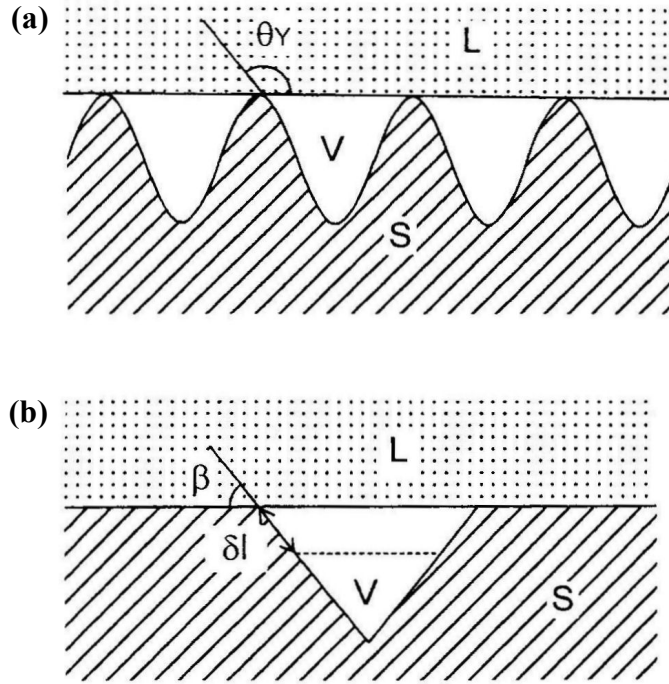


Figure 1.7. (a) Formation de l'interface composite dans le cas d'un liquide non mouillant ; (b) modèle d'un sillon triangulaire utilisé pour calculer l'angle critique β

1.1.2.2. Effets des défauts chimiques de la surface

La présence de deux phases de composition chimique différente à la surface d'un solide conduit à des phénomènes similaires à ceux induits par une rugosité physique. Considérons le cas simple d'une surface composite constituée de deux phases α et β dont les fractions surfaciques sont f_α et f_β et les angles d'équilibre θ_α et θ_β respectivement.

L'angle de contact macroscopique dans ce système est donné par l'équation de Cassie [7] :

$$\cos \theta_C = f_\alpha \cos \theta_\alpha + (1 - f_\alpha) \cos \theta_\beta \quad (1.9)$$

Cette équation est analogue à l'équation de Wenzel (équation (1.7)) dans le cas des surfaces rugueuses.

La figure 1.8 donne les valeurs expérimentales de l'angle de contact du Pb sur des substrats Fe-Si en fonction du taux de couverture du substrat par la silice produite par

oxydation contrôlée de l'alliage. Ces valeurs sont en accord semiquantitatif avec celles prédites par l'équation de Cassie.

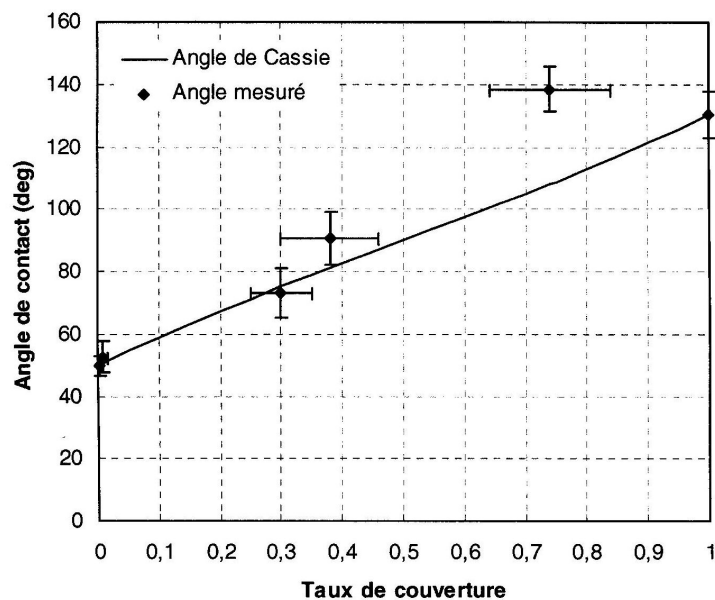


Figure 1.8. Comparaison entre les angles de contact d'équilibre des surfaces composites Fe-SiO₂ obtenus pour différents taux de couverture par la silice, et les angles prévus par l'équation de Cassie [8]

Afin de limiter les erreurs liées aux hétérogénéités chimiques lors de la détermination expérimentale des angles de contact, il est préférable, chaque fois qu'il est possible, de réaliser les études de mouillabilité sur des substrats de pureté élevée, monocristallins ou amorphes. En effet, les matériaux polycristallins sont généralement moins purs que ces derniers et sont, de plus, le siège d'une ségrégation superficielle des impuretés favorisée par la diffusion intergranulaire. Notons également, que la rugosité des substrats polycristallins est souvent supérieure à celle des monocristaux ou des amorphes car ils se prêtent moins bien au polissage qui entraîne l'arrachage des grains de leur surface.

1.2. Dynamique du mouillage

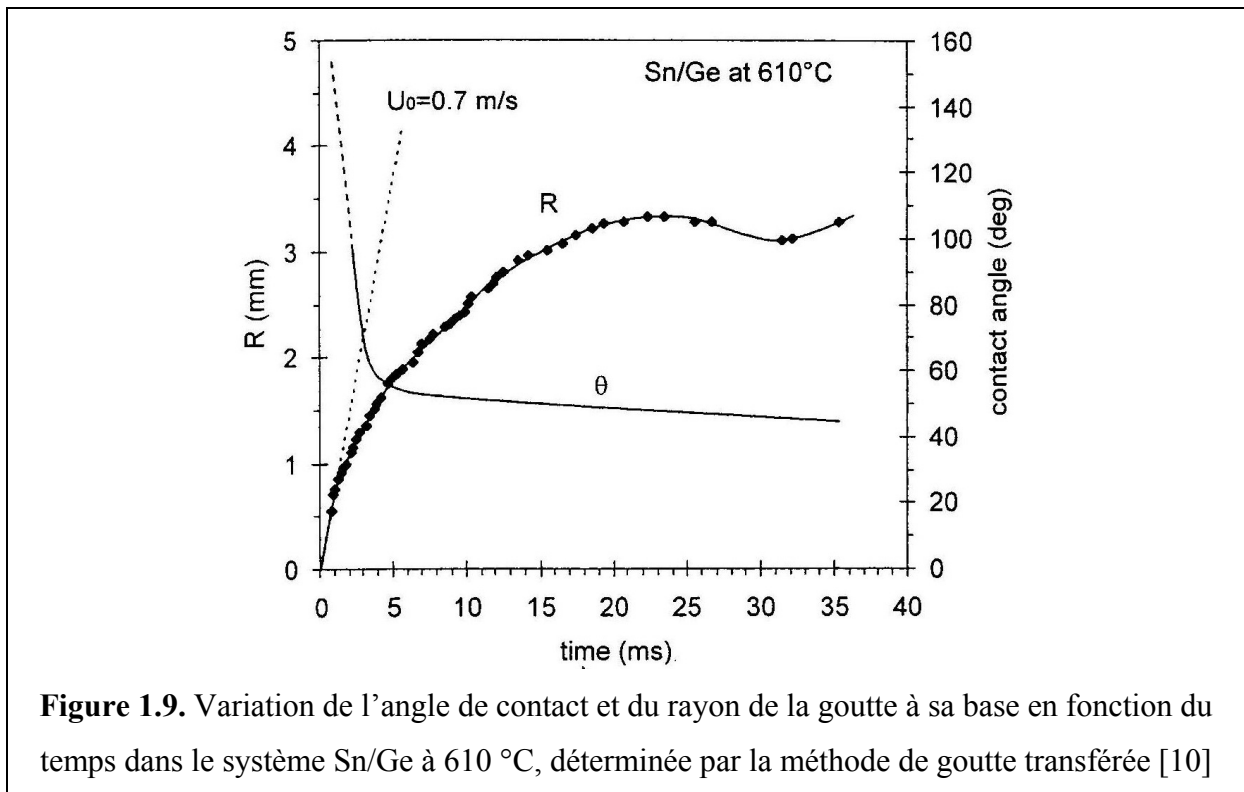
Dans le paragraphe précédent nous avons décrit le mouillage statique en démontrant les relations essentielles reliant l'angle de contact avec les énergies interfaciales. Nous allons maintenant nous intéresser à son aspect dynamique, c'est-à-dire au processus d'étalement qui conduit une goutte de liquide posée sur un solide plan et horizontal, de sa forme initiale à sa

forme d'équilibre. Nous traiterons tout d'abord le cas des systèmes non réactifs, puis le cas des systèmes réactifs.

Il est à noter que nous négligerons dans tout ce qui suit les forces de gravité car celles-ci n'interviennent que dans le cas de gouttes de grandes dimensions (dans le cas des métaux pour des gouttes typiquement de masse supérieure à 100 mg). Pour les expériences réalisées dans ce travail, nous avons généralement évité de nous trouver dans ce cas.

1.2.1. Etalement non-réactif

Pour des métaux non réactifs, les expériences montrent que « le temps d'étalement » t_s (c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une goutte de dimension millimétrique atteigne l'équilibre de mouillage) est de l'ordre de 10^{-2} secondes [8-11]. Un exemple est donné sur la figure 1.9 pour le couple Sn liquide/Ge solide.



La force motrice de l'étalement d'une goutte posée par unité de longueur de la ligne triple est égale à $\sigma_{LV} \cdot (\cos \theta_F - \cos \theta)$, où θ_F et θ sont respectivement l'angle de contact d'équilibre et l'angle de contact instantané du système.

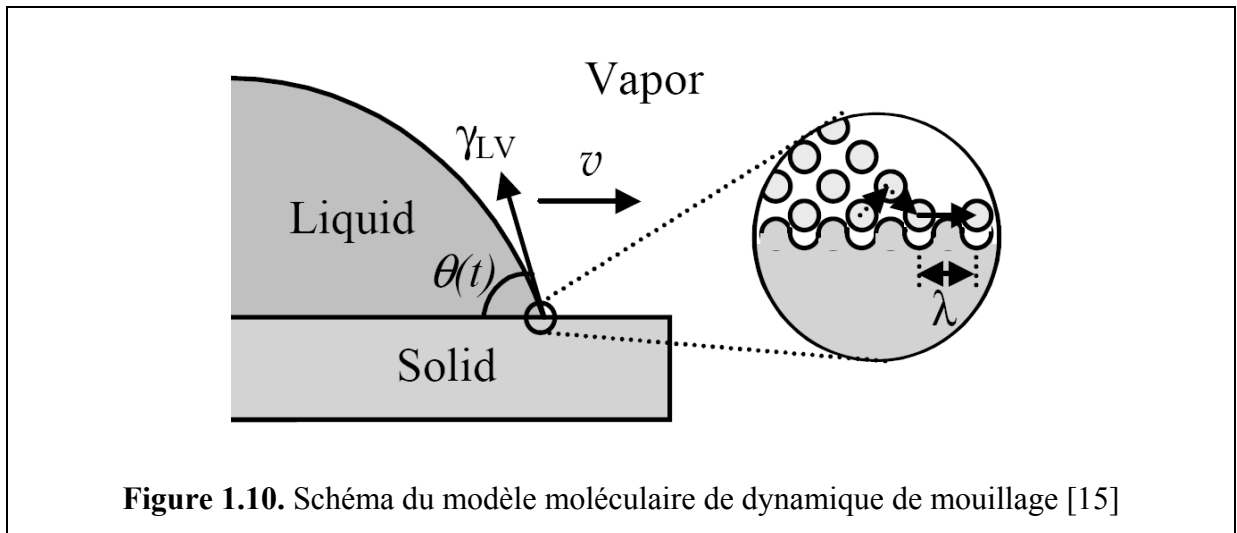
Lorsque l'étalement est limité par la résistance visqueuse, la vitesse d'étalement

$U = \frac{dR}{dt}$ pour $\theta < 135^\circ$, est donnée par l'expression [12-14] :

$$U = \frac{\sigma_{LV}}{\eta \cdot K} \cdot (\theta^3 - \theta_F^3) \quad (1.10)$$

où η est la viscosité dynamique du liquide (pour les métaux liquides η est de l'ordre de quelques mPa.s) et K est une constante proche de 100.

L'analyse des résultats expérimentaux de la littérature faite dans [9, p.67] montre que l'équation (1.10) conduit à une surestimation importante de la vitesse d'étalement surtout pour des angles proches ou supérieurs à 30° . Pour ces angles la friction visqueuse n'est donc pas le processus contrôlant l'étalement. D'autres processus ont été évoqués, en particulier les forces inertielles [9, p.70] ou encore le mouvement d'atomes à l'interface solide/liquide au voisinage immédiat de la ligne triple [11]. Ainsi, le modèle établi par Blake [15] conçoit le mouillage comme un processus d'adsorption-désorption d'une molécule ou d'un atome sur les sites d'adsorption du solide distants de λ (figure 1.10).



L'expression obtenue pour la vitesse de mouillage est :

$$U = 2K_{eq} \lambda \sinh \left\{ \frac{\sigma_{LV} (\cos \theta_F - \cos \theta)}{2nk_B \cdot T} \right\} \quad (1.11)$$

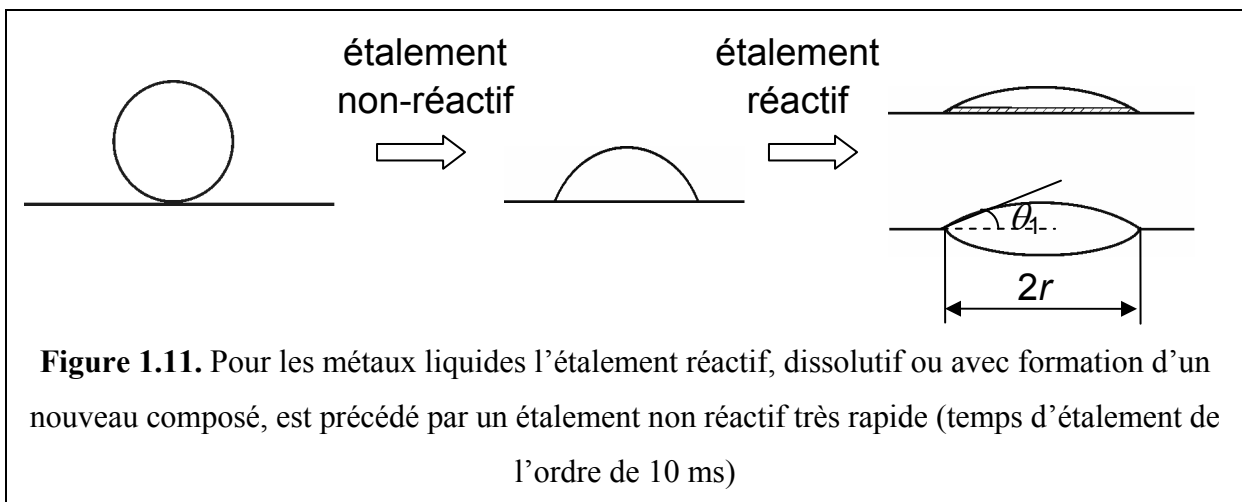
où

$$K_{eq} = \frac{k_B T}{h_P} \exp\left(-\frac{E_w}{N k_B T}\right) \quad (1.12)$$

Dans ces expressions, N , h_P et k_B sont le nombre d'Avogadro, la constante de Plank et la constante de Boltzmann, respectivement, n est le nombre des sites d'adsorption par unité d'aire ($n \approx \lambda^{-2}$) et E_w est l'énergie d'activation du processus d'adsorption-désorption à la ligne triple (figure 1.10). Une difficulté majeure pour l'application de l'équation (1.11) réside dans la valeur à prendre pour le paramètre E_w . Dans [11] Saiz et Tomsia proposent de prendre pour E_w la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion sur la surface du substrat.

1.2.2. Étalement 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 phase tridimensionnelle par réaction chimique entre le liquide et le solide. On obtient ainsi deux types d'étalement réactif : l'étalement « dissolutif » et l'étalement avec formation d'une phase tridimensionnelle à l'interface (figure 1.11). Ces deux types d'étalement réactif sont généralement précédés par une étape d'étalement non réactif avec $t_s \approx 10^{-2}$ s.



1.2.2.1. Mouillage dissolutif

Ce type de mouillage a été étudié essentiellement pour des couples métalliques B/A présentant une forte solubilité du solide A dans le liquide B. Si la dissolution du A dans le B

ne modifie pas la tension de surface du liquide, la principale conséquence de la dissolution est de changer la géométrie du système : l'interface solide/liquide est une interface incurvée à l'échelle macroscopique. De ce fait l'angle apparent ne correspond plus à l'angle de Young du système.

Un exemple est donné sur la figure 1.12 pour le système BiSn liquide/Bi solide [16]. A 250 °C la concentration du Bi dans l'étain liquide en équilibre avec du Bi solide (la solubilité de Sn dans Bi solide est négligeable) est 89 % en poids. Par conséquent les trois alliages utilisés dans ces expériences (à 0 %, 30 % et 57 % en poids de Bi) étaient fortement sous saturés en Bi. La dissolution du Bi dans le liquide conduit à la formation, sous la goutte, d'un cratère (figure 1.12). Au cours de l'étalement on observe une forte diminution de l'angle apparent θ_1 et une augmentation substantielle, d'un facteur 3 à 4, du rayon de la goutte R (figure 1.13). La variation de θ_1 et R est particulièrement rapide lors des toutes premières secondes et devient beaucoup plus lente par la suite. Le temps d'étalement « dissolutif » $t_s \approx 50$ s est supérieur de plusieurs ordres de grandeur au temps d'étalement non réactif ($t_s \approx 10^{-2}$ s). La cinétique du mouillage dissolutif est considérée être contrôlée par la diffusion des atomes A du solide (A=Bi dans l'expérience donnée) de l'interface vers l'intérieur du liquide [17]. Mais il n'existe pas à l'heure actuelle d'expression analytique donnant l'évolution temporelle des paramètres θ_1 et R pour ce type d'étalement.

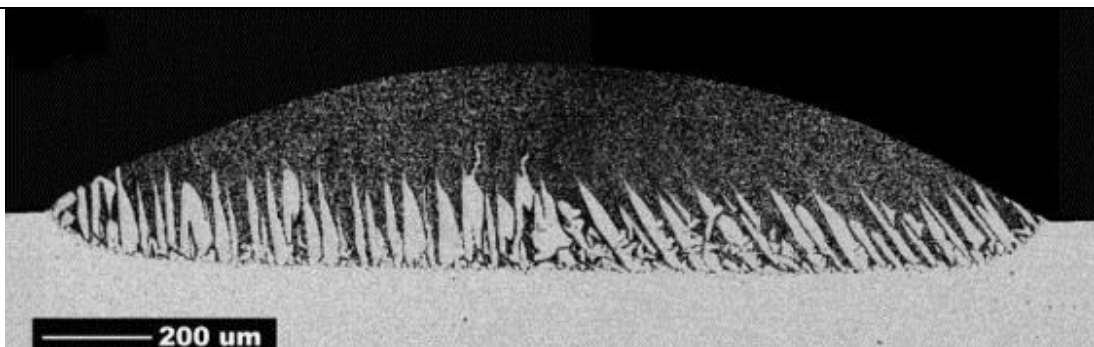
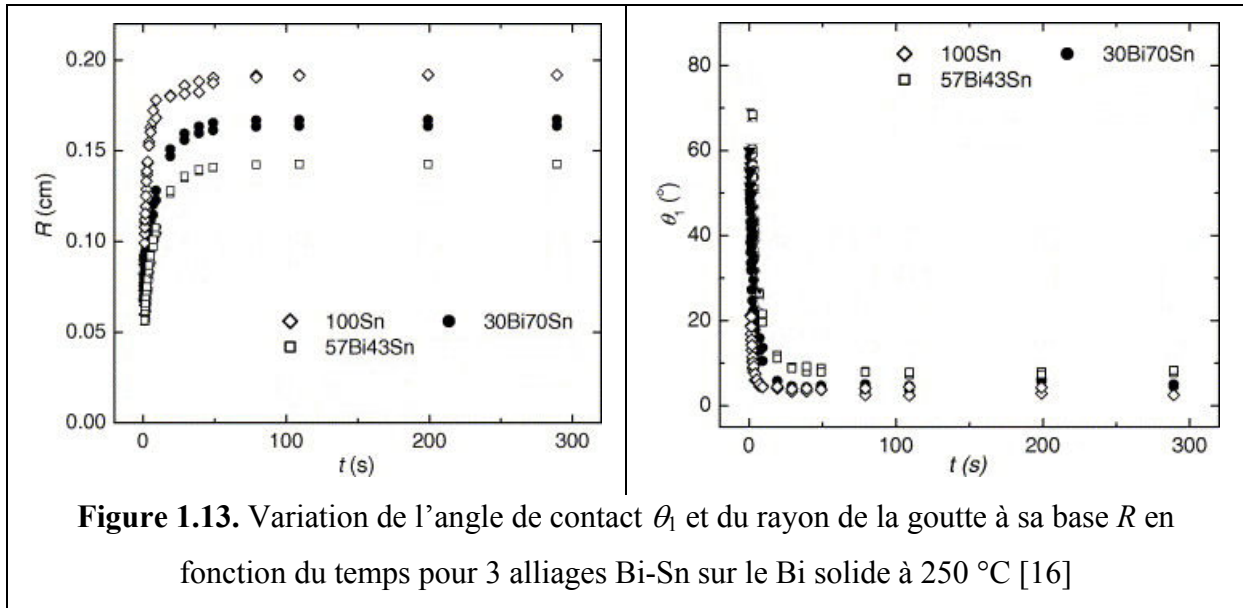


Figure 1.12. Section transversale d'une goutte d'un alliage BiSn initialement de composition eutectique (57 % en poids de Bi) sur Bi solide après 3 s à 250 °C. Le Bi dissous s'est pour l'essentiel solidifié sous forme dendritique [16]



1.2.2.2. Formation d'un composé tridimensionnel

Nous nous intéressons ici aux réactions interfaciales provoquant la formation d'une nouvelle phase tridimensionnelle, sous la forme d'une couche continue à l'interface solide/liquide. Si l'épaisseur e de la couche interfaciale est négligeable devant les dimensions macroscopiques de la goutte (ce qui est vérifié pour des couches d'épaisseur de quelques microns), alors les mesures d'angle de contact ne sont pas perturbées par sa présence. De plus, bien que les réactions interfaciales soient généralement exothermiques, nous supposons que le dégagement de chaleur n'influe en rien sur la température. Cette hypothèse est raisonnable en configuration goutte posée pour des vitesses d'étalement inférieures à $100 \mu\text{m.s}^{-1}$ [18]. Par ailleurs, des travaux réalisés au SIMAP-LTPCM [19] ont permis de montrer que l'angle final dans ce type de système est bien l'angle d'équilibre sur le produit de réaction ($\theta_F = \theta_P$).

Concernant la cinétique d'étalement Landry et Eustathopoulos [20] ont distingué deux cas suivant le processus limitant la formation du produit de réaction à la ligne triple : (a) réaction contrôlée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple, (b) réaction contrôlée par la diffusion du soluté réactif du centre de la goutte vers le front réactionnel.

a) Etalement limité par la réaction chimique à la ligne triple

Dans ce premier cas l'approvisionnement de la ligne triple en élément réactif n'est pas limitant, c'est-à-dire le transport en phase liquide est rapide par rapport à la réaction à la ligne

triple. Des exemples de ce type d'étalement sont les couples Al liquide/C [20] et Cu-40 at. % Si/C (figure 1.14). Dans ces systèmes l'amélioration du mouillage est due à la formation à l'interface des composés Al_4C_3 et SiC respectivement.

Sur la courbe $R(t)$, l'angle de contact $\theta_0=150^\circ$ correspondant au point A est l'angle de contact de l'alliage Cu-Si sur le carbone vitreux (C_v) avant réaction. Cet angle est atteint très rapidement ($<10^{-2}$ s, voir paragraphe 1.2.2.). Dezellus et al. [22] montre que rapidement, en quelques secondes, la configuration A change en la configuration A', où l'interface solide/liquide est recouverte d'un produit de réaction de telle sorte que le liquide ne peut contacter directement une surface fraîche du solide qu'au voisinage immédiat de la ligne triple. De ce fait une configuration stationnaire s'établit à la ligne triple conduisant vers une valeur de la vitesse d'étalement U variant peu avec le temps (« l'étalement quasi-linéaire », figure 1.14).

La modélisation de l'étape A'C par Dezellus et al. [22] a conduit pour une goutte de volume V aux équations suivantes :

Pour la vitesse d'étalement U :

$$\frac{U}{F(\theta)} = k \cdot \left(\frac{3 \cdot V}{\pi} \right)^{1/3} \cdot (\cos \theta_F - \cos \theta) \quad (1.13)$$

où

$$F(\theta) = - \frac{\cos \theta \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) - \sin^4 \theta}{\sin \theta \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{4/3}} \quad (1.14)$$

Pour l'angle de contact θ à l'instant t :

$$\cos \theta_F - \cos \theta = (\cos \theta_F - \cos \theta_0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1.15)$$

Dans les équations (1.13)-(1.15) θ_F représente l'angle de contact sur le produit de réaction ($\theta_F = \theta_{SiC}$) et k une constante cinétique liée au processus de dissolution du substrat dans l'alliage [23]. Les équations (1.13) et (1.15) ont permis d'interpréter avec succès le mouillage réactif sur des substrats carbone [22] et zircone [24].

Outre l'apparition d'un régime d'étalement quasi-linéaire, ce type de mouillage réactif est caractérisé (i) par des valeurs élevées de l'énergie d'activation (plusieurs centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), conduisant à une forte variation de la vitesse d'étalement en fonction de la

température (figure 1.14a), et (ii) par une influence marquée de la structure du substrat. En effet, des vitesses très différentes d'étalement sont observées sur le carbone vitreux C_v et sur le graphite C_{gr} [22].

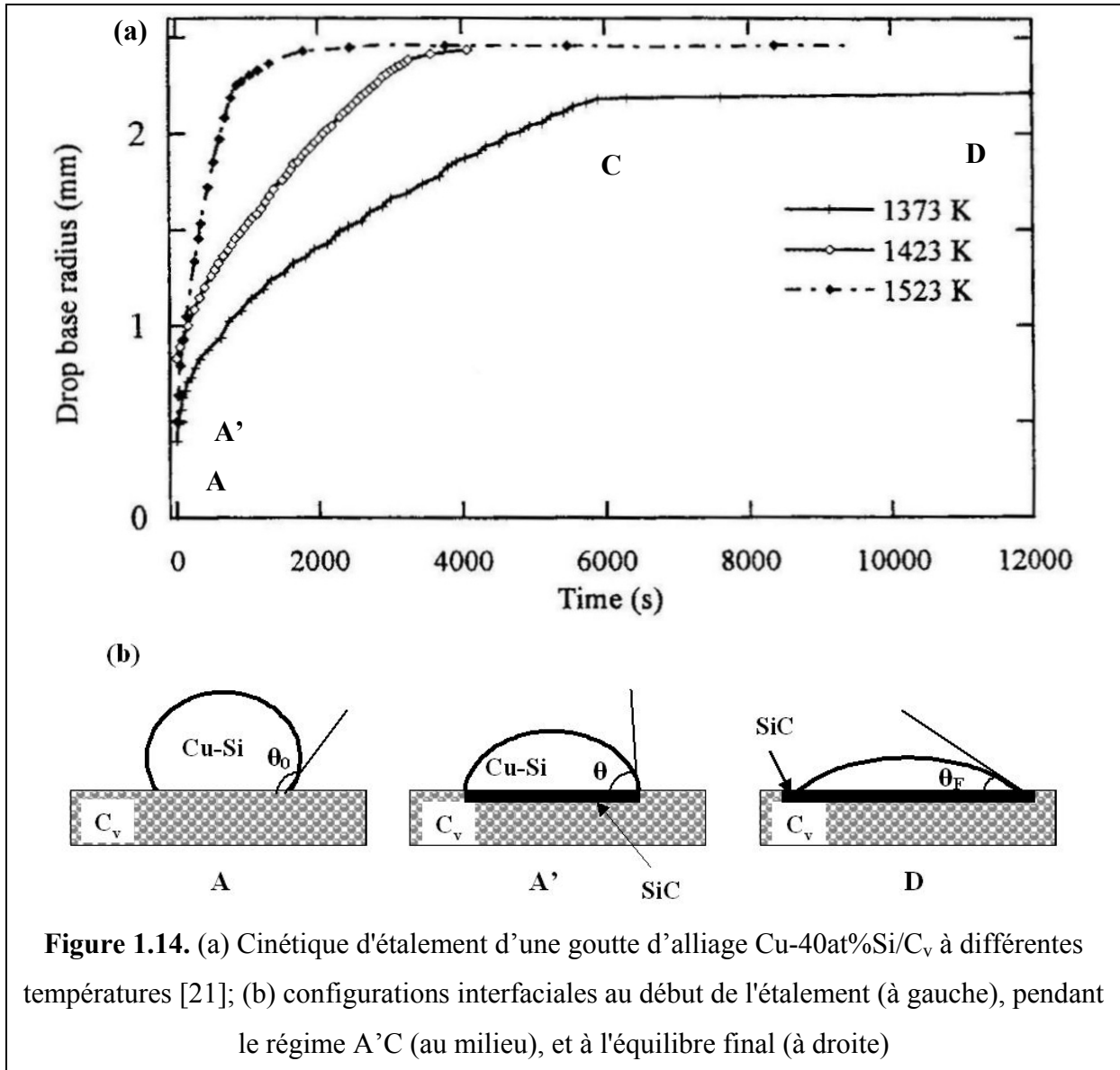


Figure 1.14. (a) Cinétique d'étalement d'une goutte d'alliage Cu-40at%Si/ C_v à différentes températures [21]; (b) configurations interfaciales au début de l'étalement (à gauche), pendant le régime A'C (au milieu), et à l'équilibre final (à droite)

b) Etalement limité par la diffusion

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 1.15), le champ de diffusion diminue et par conséquent la vitesse d'étalement est également décroissante [20].

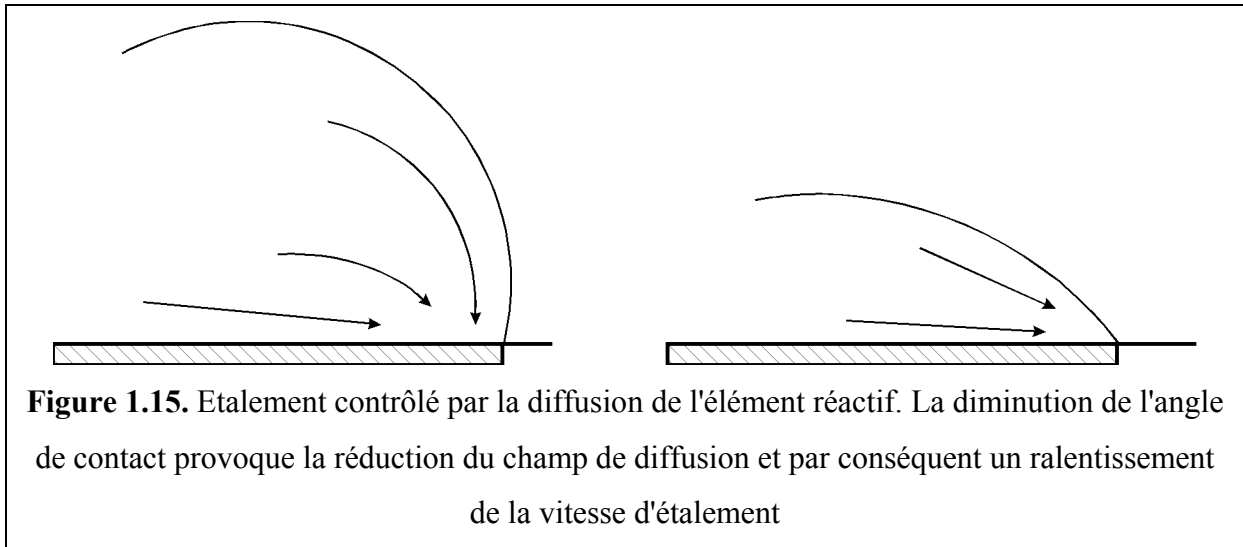


Figure 1.15. Étalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif. La diminution de l'angle de contact provoque la réduction du champ de diffusion et par conséquent un ralentissement de la vitesse d'étalement

Mortensen et al. ont démontré à l'aide d'un modèle analytique simple que la vitesse d'étalement contrôlée par la diffusion est proportionnelle à l'angle de contact instantané [25].

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2 \cdot D \cdot F(t)}{e \cdot n_v} \cdot (C_0 - C_e) \cdot \theta \quad (1.16)$$

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 une constante égale à 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.

Contrairement au cas (a), l'étalement diffusionnel ne fait pas apparaître sur la courbe $R(t)$ de partie linéaire (figure 1.16a). Par ailleurs, la vitesse d'étalement est indépendante de la structure du substrat, ce que l'expérience confirme [26].

La figure 1.16b présente les résultats obtenus par Voytovych et al. [27] pour différents alliages CuCr sur des substrats de carbone vitreux (C_v). Conformément au modèle, la vitesse d'étalement réduite (c'est-à-dire la vitesse d'étalement divisée par la différence entre la fraction molaire initiale du Cr dans la goutte X_0 et la fraction molaire d'équilibre X_e) est dans un large domaine de θ , fonction uniquement de l'angle de contact instantané (c'est-à-dire fonction de la géométrie du liquide près de la ligne triple).

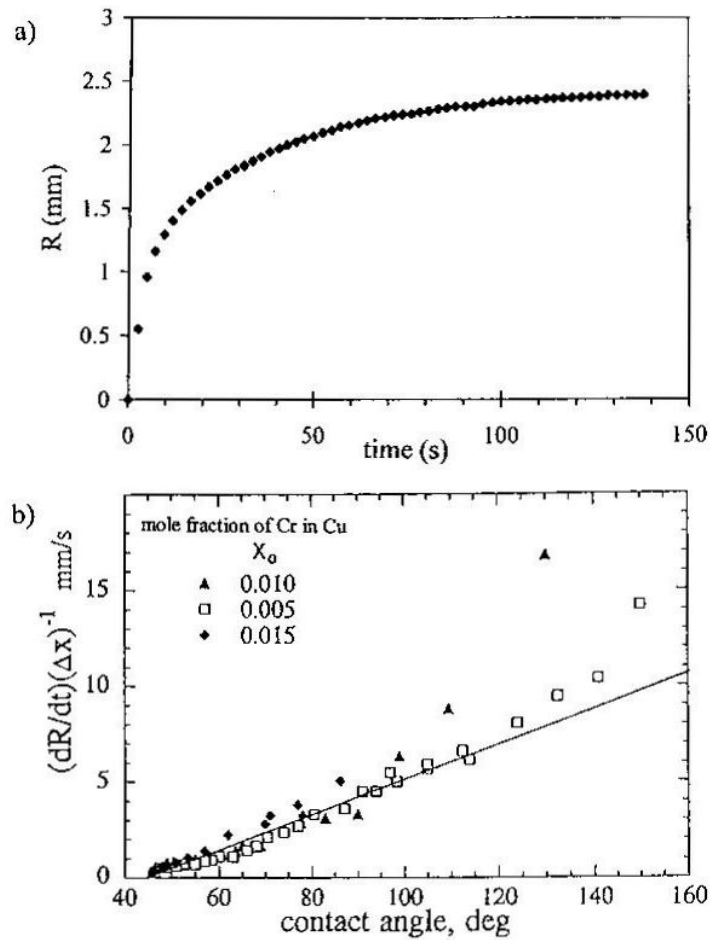


Figure 1.16. (a) Rayon de la goutte à sa base en fonction du temps pour le système Cu-1at.%Cr/C_v à 1100 °C ; (b) vitesse d'étalement réduite en fonction de l'angle de contact. ΔX est égal à $X_0 - X_e$, où X_0 et X_e sont des fractions molaires initiale et d'équilibre de Cr, respectivement [27]

Néanmoins on observe sur cette figure deux désaccords avec le modèle :

(i) aux angles $\theta > 110^\circ$ il y a une déviation des valeurs expérimentales par excès par rapport au comportement linéaire observé aux angles plus faibles. Actuellement il n'existe pas d'explication claire pour cette déviation. Il est possible qu'elle soit due au fait qu'à ces angles élevés, correspondant à des temps courts, un état stationnaire n'est pas encore établi à la ligne triple ;

(ii) L'équation (1.16) prévoit que la vitesse d'étalement s'annule quand $\theta(t) \rightarrow 0^\circ$. Or les résultats montrent que la vitesse s'annule pour $\theta(t) > 0^\circ$. Il a été suggéré dans [27] et montré dans [28] que ceci est dû au fait que le modèle de Mortensen et al. ne prend en compte qu'un certain épaississement de la couche réactionnelle a lieu derrière la ligne triple : une

partie du flux du soluté réactif diffusant de l'intérieur de la goutte est donc déviée de la ligne triple et n'est pas utilisable pour le processus couplé de croissance/étalement. De ce fait dans l'expression (1.16) θ doit être remplacé par $\theta - \theta'$:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2 \cdot D \cdot F(t)}{e \cdot n_v} (C_0 - C_e) \cdot (\theta - \theta') \quad (1.17)$$

où θ' est un « angle mort » défini sur le schéma de la figure 1.17.

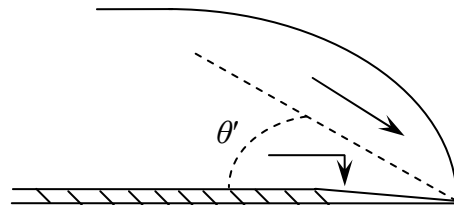


Figure 1.17. Description schématique de l'effet d'une réaction derrière la ligne triple sur la vitesse d'étalement. Le flux de soluté situé dans un « angle mort » θ' est dévié de la ligne triple vers l'interface. D'après [27] et [28]

1.3. Mouillabilité des métaux solides par des métaux et alliages liquides

Les métaux liquides sont des liquides à énergie de cohésion élevée ou, ce qui revient au même, à énergie de surface σ_{LV} élevée. Compte tenu de cette remarque, d'après l'équation (1.5) de Young-Dupré, un bon mouillage d'un liquide métallique sur un substrat solide (c'est-à-dire une valeur de $\cos\theta$ proche de 1) n'est possible que si le travail d'adhésion métal liquide-solide est également élevé. Ceci suppose que la liaison métal-substrat solide est une liaison forte, c'est-à-dire chimique. Cette condition est remplie dans le cas où les substrats sont des métaux solides puisque dans ce cas la liaison interfaciale est aussi une liaison métallique, comme dans le métal liquide. Pour cette raison, les métaux liquides mouillent en règle générale les métaux solides ($\theta < 90^\circ$) et ceci quel que soit la miscibilité de ces métaux. Un exemple est le plomb liquide sur le fer solide. En effet pour ce couple, bien que la solubilité mutuelle à 400 °C soit négligeable (de l'ordre du ppm), l'angle de contact de Pb sur Fe est proche de 45° [29]. Le tableau 1.1 présente quelques résultats indiquant en particulier que lorsque la miscibilité augmente, on observe une amélioration, mais plutôt limitée, de la

mouillabilité (cas des couples Pb/Cu et Pb/Ni).

Il est important de noter que les angles de contact sur des substrats métalliques sont très sensibles à la composition du gaz dans le four, en particulier à la teneur du gaz en oxygène. En effet la formation sur le substrat de couches d'oxyde conduit à une détérioration importante de la mouillabilité traduite par des angles de contact non mouillant (θ supérieur et le plus souvent très supérieur à 90°) [9, p.192, 30] (figure 1.18).

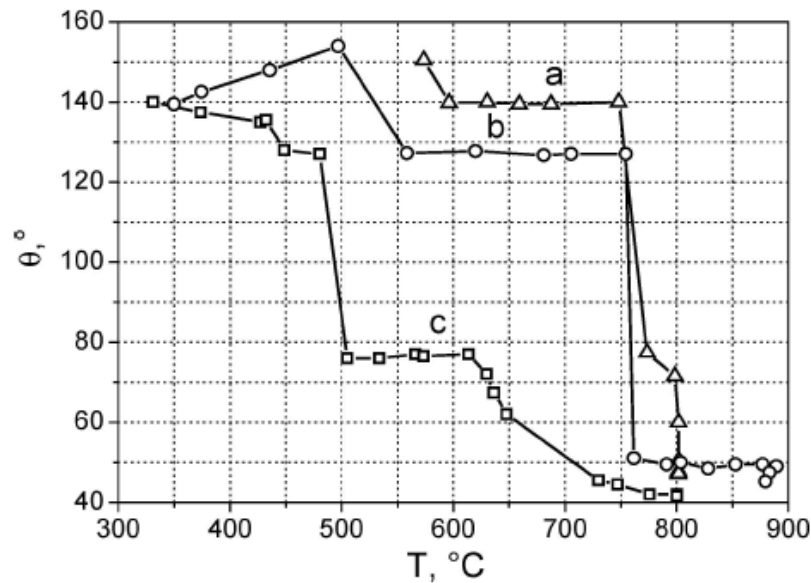


Figure 1.18. Variation des angles de contact de Pb sur Fe pur en fonction de la température sous He (a), He purifié (b) et He-H₂ (c) lors d'une montée continue vers 900 °C. Les transitions de $\theta \gg 90^\circ$ à $\theta < 90^\circ$ résultent de la désoxydation du fer [29]

Tableau 1.1. Angles de contact de métaux liquides (B) sur des métaux solides (A). x_A^B est la fraction molaire du métal A dans le liquide B en équilibre thermodynamique avec le solide A. Les données sont prises dans [9, p.178] sauf pour Pb/Fe [29]

B/A	$T, ^\circ\text{C}$	x_A^B	$\theta, ^\circ$
Pb/Fe	400	$\sim 10^{-5}$	45
Cu/Mo	1100	$6,7 \cdot 10^{-7}$	10-30
Ag-Fe	1000	$6 \cdot 10^{-4}$	36-60
Pb/Ni	740	0,04	25
Pb/Cu	700	0,06	21-25

1.4. Mouillabilité des oxydes ionocovalents par des métaux et alliages liquides

En règle générale les métaux purs non réactifs tels que Sn, Cu ou Pd ne mouillent pas les oxydes ionocovalents, l'angle de contact étant bien supérieur à 90° (tableau 1.2). Ceci résulte du fait que les interactions développées à l'interface métal/oxyde sont des interactions faibles, du type Van der Waals [9, p.198].

Tableau 1.2. Effet sur la mouillabilité des oxydes ionocovalents de solutés non réactifs à forte affinité pour l'oxygène

$T, ^\circ\text{C}$	substrat	liquide	$\theta, ^\circ$	Réf
1000	Al_2O_3	Sn	122	[31]
		Sn-15 % at. Al	67	
1565	MgO	Pd	113	[32]
		Pd-9 % at. Mg	90	
902	ZrO_2	AgIn	150	[33]
		AgIn-4,8 % at. Zr	60	
1150	Al_2O_3	Cu	125	[34]
		Cu-10 % at. Al	102	

Il est possible d'obtenir une diminution notable de l'angle de contact d'un métal noble tel que le cuivre ou l'argent par addition d'un soluté métallique non réactif mais à forte affinité pour l'oxygène, tel que Mg, Al ou encore Zr. Cet effet bénéfique au mouillage peut être expliqué par l'adsorption du soluté à l'interface métal/oxyde entraînant une diminution de l'énergie interfaciale solide-liquide [31]. Comme le montre la figure 1.19 cet effet est obtenu pour l'essentiel avec les toutes premières additions de l'élément « tensioactif » (dans l'exemple de cette figure il s'agit de l'aluminium) dans la matrice métallique. En effet des additions supérieures à 1 % at. modifient peu l'angle de contact et même avec 50 % at. de Al dans Cu cet angle reste supérieur à 90° [34]. Comme montré par les résultats du tableau 1.2, cette méthode pour améliorer le mouillage ne permet pas d'obtenir des angles de contact très inférieurs à 90°. Des effets beaucoup plus marqués peuvent être obtenus par certains solutés métalliques conduisant à la formation à l'interface de composés tridimensionnels. Un exemple bien connu est l'addition du Ti dans le Cu. Le Ti a une forte affinité pour l'oxygène, comme

indiqué par la valeur de l'énergie de Gibbs pour la formation de TiO ($\Delta G^0(\text{TiO}) = -410 \text{ kJ/gramme}\cdot\text{atome d'oxygène}$) à 1100°C . Cette affinité est très proche de l'affinité pour l'oxygène de Al ($\Delta G^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -400 \text{ kJ/gramme}\cdot\text{atome d'oxygène}$). Mais contrairement à l' Al , le Ti réagit avec l'alumine formant à l'interface des couches d'épaisseur micronique d'un oxyde de Ti , de TiO [30,35]. Du point de vue du mouillage, l'addition de quelques pourcents de Ti dans le Cu provoque une diminution de l'angle de contact du cuivre sur l'alumine de près de 100° (figure 1.19). Cet effet spectaculaire a été attribué au caractère métallique du TiO [30,35].

Toutes les réactions ne conduisent pas à une amélioration importante du mouillage. Ainsi l'addition de 11 % at. de Mg dans Pd sur l'alumine conduit à un angle de contact de 85° [32] avec formation à l'interface d'une couche de MgO . Cet effet limité est dû au fait que le produit de réaction (MgO) est un oxyde ionocovalent, comme le substrat initial d'alumine (tableau 1.3).

Le Ti n'est pas le seul élément formant un oxyde dont l'énergie de gap E_g est zéro. Le monoxyde de vanadium est également un oxyde à conductivité électrique du type métallique. Mais l'affinité du V pour l'oxygène est plus faible que celle de l' Al , du Mg ou du Zr . Pour cette raison l'addition de V dans un métal noble ne permet pas de réduire le substrat oxyde pour former du VO et de ce fait a peu d'effet sur la mouillabilité.

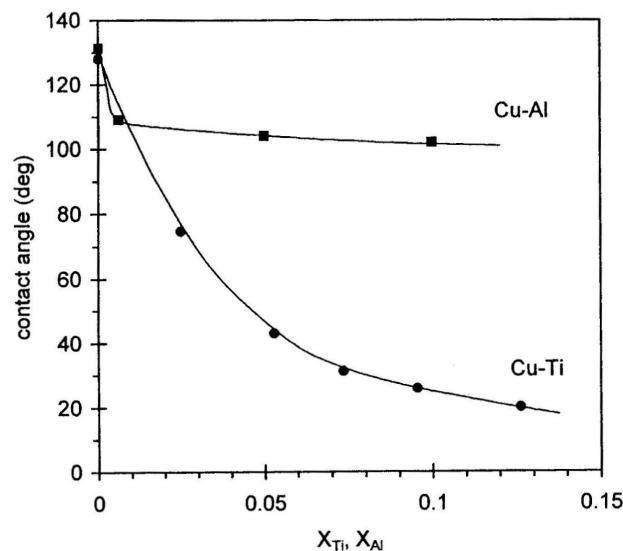


Figure 1.19. Variation de l'angle de contact en fonction de la fraction molaire de l' Al ou du Ti pour le système $\text{Cu-Al/Al}_2\text{O}_3$ à 1150°C [34] et pour le système $\text{Cu-Ti/Al}_2\text{O}_3$ à 1100°C [35]

Tableau 1.3. Effet sur la mouillabilité de l'alumine des éléments d'addition réactifs

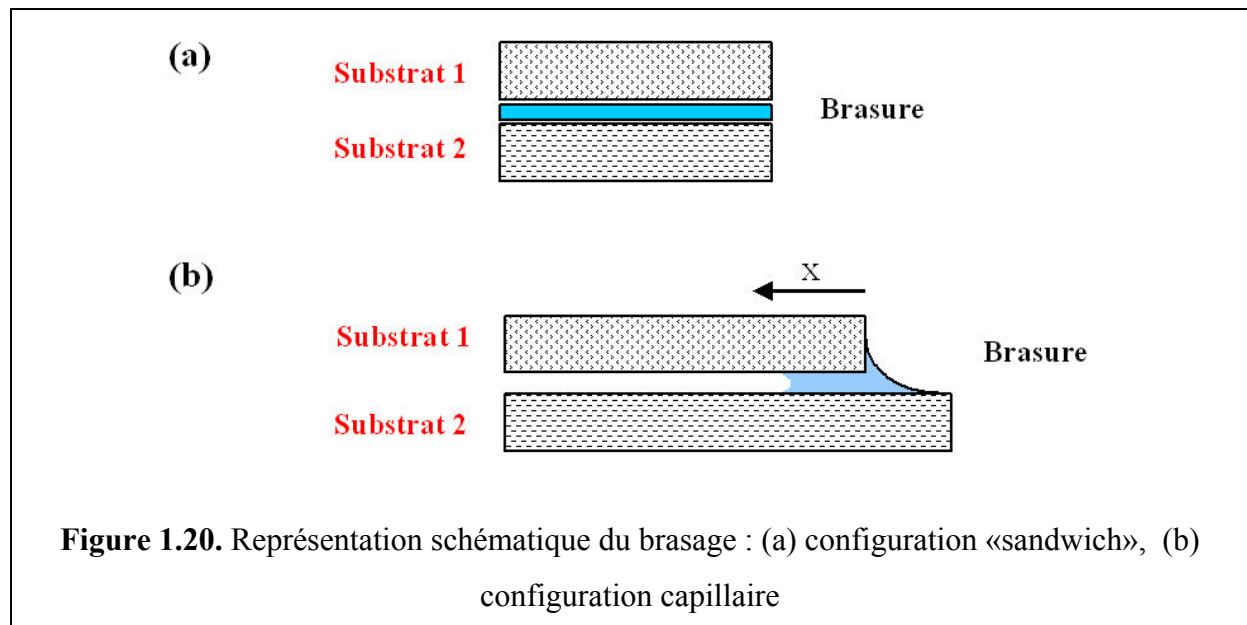
solide	liquide	$T, ^\circ\text{C}$	$\theta, ^\circ$	Produit de réaction	Références
Al_2O_3	Pd	1565	117	-	[32]
	Pd-11 at. % Mg		85	MgO ($E_g \gg 0$)	
Al_2O_3	Cu	1100	128	-	[35]
	Cu-11 at. % Ti		25	TiO ($E_g = 0$)	

1.5. Brasage

Le brasage est une technique d'assemblage par fusion d'un métal d'apport dans l'espace situé entre les pièces à assembler. Par définition le métal d'apport a une température de fusion inférieure à celles des pièces. La réunion des pièces se fait donc par mouillage et, au contraire du soudage, les surfaces à assembler ne participent pas à la fusion.

C'est une méthode d'assemblage simple et peu onéreuse, particulièrement bien adaptée à l'assemblage des matériaux réfractaires.

On différencie deux types de configurations possibles pour le brasage : le brasage en configuration « sandwich » (cf. figure 1.20a) et le brasage capillaire (figure 1.20b).



Dans le premier cas, l'alliage est disposé sous forme de poudre ou de ruban directement entre les deux pièces à assembler. Cette méthode est la plus simple, mais elle peut poser des problèmes de confinement de gaz, surtout dans le cas de grande surface à brasier. Ce

confinement peut engendrer des porosités au centre des surfaces [36].

Ces difficultés sont évitées si l'on utilise le brasage « capillaire ». Dans cette configuration, la brasure est disposée sur une surface à l'extérieur du joint. Le remplissage du joint s'effectue donc par infiltration d'un bord libre du joint à l'autre. Le confinement des gaz est ainsi évité ou minimisé. De plus, cette configuration permet de mieux contrôler l'espacement entre les deux pièces à assembler. Néanmoins, des difficultés peuvent être rencontrées dans l'infiltration de la brasure dans le joint, notamment dans le cas de brasure possédant une mouillabilité faible (angle de contact proche mais plus faible que 90°), ou une cinétique d'étalement faible.

On peut établir trois critères conditionnant la qualité d'un assemblage par brasage : une bonne mouillabilité de l'alliage de brasure sur le substrat, une réactivité faible ou tout du moins contrôlée et des interfaces mécaniquement fortes. La composition de l'alliage, la température, le temps de brasage et l'atmosphère utilisée sont des moyens de satisfaire ces conditions.

Le mouillage est indispensable que ce soit dans le cas du brasage du type « sandwich » ou capillaire. Si le liquide mouille mal le solide ($\theta > 90^\circ$), il ne pénètre pas la rugosité de surface du solide (« mouillage composite », voir paragraphe 1.1.2.1) (figure 1.21) et l'interface formée dans ce cas, n'a aucune tenue mécanique.

Considérons maintenant la formation d'un joint par brasage capillaire non réactif. Pour pouvoir prendre en compte, dans le bilan énergétique, les forces de pesanteur, nous nous plaçons dans le cas de deux surfaces planes formant un joint à remplir en position verticale (figure 1.22). L'épaisseur du joint est e et l'infiltration a lieu du bas vers le haut.

La variation de l'énergie libre totale du système ΔF entre les positions du front d'infiltration à $z=z$ et $z=0$ s'écrit :

$$\Delta F = F(z) - F(z=0) = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) \cdot z + z \cdot e \cdot \frac{z}{2} \cdot \rho \cdot g \quad (1.18)$$

En remplaçant $(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})$ par son égal $-\sigma_{LV} \cdot \cos \theta$ et en posant $\frac{d(\Delta F)}{dz} = 0$ on obtient l'équation suivante donnant la remontée capillaire à l'équilibre z_{eq} :

$$z_{eq} \cdot \rho \cdot g - \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{e} = 0 \quad (1.19)$$

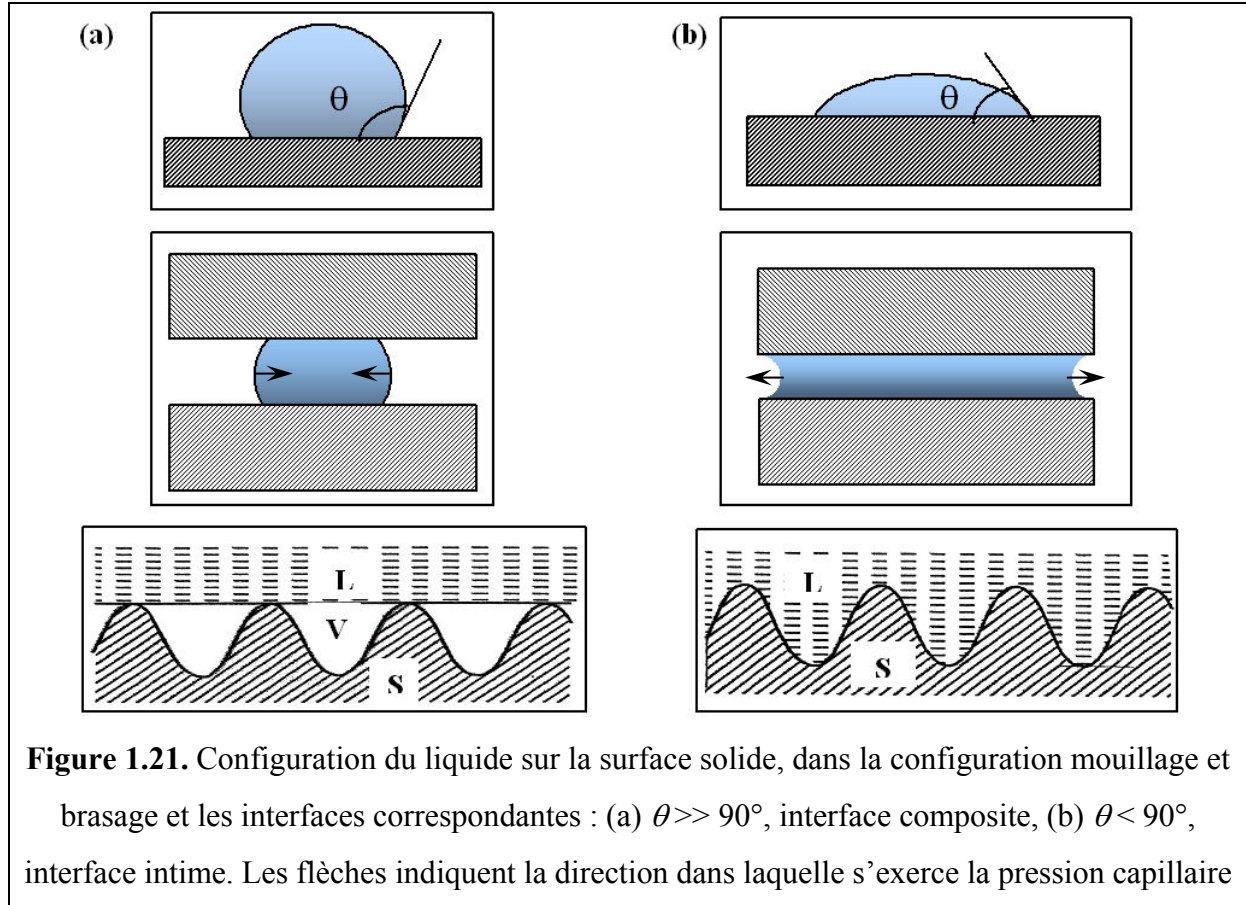


Figure 1.21. Configuration du liquide sur la surface solide, dans la configuration mouillage et brasage et les interfaces correspondantes : (a) $\theta \gg 90^\circ$, interface composite, (b) $\theta < 90^\circ$, interface intime. Les flèches indiquent la direction dans laquelle s'exerce la pression capillaire

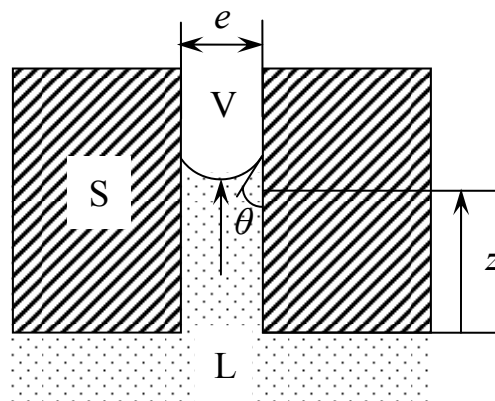


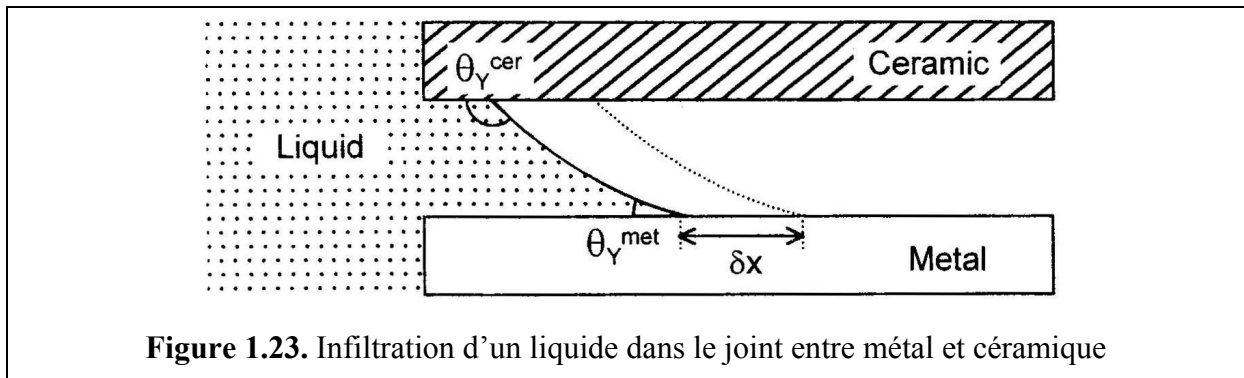
Figure 1.22. Infiltration capillaire non réactive. Le remplissage se fait du bas vers le haut. L, S, V sont des phases liquide, solide et vapeur, respectivement. La flèche indique la direction dans laquelle s'exerce la pression capillaire

Dans cette équation on reconnaît la pression hydrostatique P_h (premier terme) et la pression capillaire P_c (deuxième terme).

En prenant les valeurs typiques $\sigma = 1 \text{ J/m}^2$, $e = 50 \text{ }\mu\text{m}$ et $\rho = 5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ on trouve $z_{eq} = 0,8 \text{ m}$. Dans toute application faisant intervenir une différence de niveau très inférieure à $0,8 \text{ m}$, l'expression de la pression intervenant lors de l'infiltration se réduit à celle de la pression capillaire. La variation de la distance d'infiltration z en fonction du temps d'un liquide de viscosité η dans un espace capillaire pour $z \ll z_{eq}$ (le gradient de pression est dans ce cas égal à $\frac{P_c}{z}$) est alors donnée par la loi d'infiltration parabolique de Washburn :

$$z^2 = e \cdot \frac{\sigma_{LV} \cdot \cos \theta}{3 \cdot \eta} \cdot t \quad (1.20)$$

Dans ce qui précède nous avons considéré deux solides de même nature. Quand on brase un métal à une céramique on doit prendre en compte à la fois le mouillage du liquide sur le métal (angle de contact θ_M) et sur la céramique (θ_{cer}). Il est facile de montrer que dans ce cas l'avancement du liquide dans le joint est thermodynamiquement possible si $\theta_{cer} < 180^\circ - \theta_M$ (figure 1.23) [9, p.361]. Pour des surfaces métalliques non oxydées nous avons vu que θ_M est généralement inférieur à 50° (voir le tableau 1.1). Par conséquent la condition pour l'infiltration spontanée est $\theta_{cer} < 130^\circ$. Cette condition n'est pas toujours vérifiée pour des substrats oxyde et pour des métaux ou des alliages ne contenant pas de solutés tensioactifs (voir tableau 1.2). Notons que même si la condition $\theta_{cer} < 180^\circ - \theta_M$ est vérifiée la formation d'une interface métal-céramique à l'échelle atomique n'est pas assurée (interface composite, figure 1.21).



1.6. Mécanique des joints brasés

Lorsque, pendant le brasage de deux matériaux dissemblables, une liaison chimique forte est obtenue entre un métal et une céramique, on se heurte à de nouveaux problèmes. En effet, la tenue mécanique des joints brasés dépend, d'une part, des contraintes résiduelles qui se développent au cours de la fabrication, et d'autre part, des propriétés du joint.

L'origine principale des contraintes internes est la différence de coefficients de dilatation thermique entre le métal et la céramique. Lors du refroidissement, dès la solidification de la brasure, ces contraintes apparaissent dans toutes les parties d'un assemblage, pouvant conduire à la rupture du joint ou de la céramique. Pour calculer ces contraintes, de nombreux modèles analytiques existent [37,38], mais généralement ces modèles se limitent à des cas simples : géométries simples, élasticité. Certains aspects, pourtant d'une importance reconnue dans le calcul des contraintes résiduelles, ne sont ainsi pas pris en compte tels que les singularités ou la relaxation par déformation plastique du partenaire métallique notamment. Ces aspects sont en revanche plus faciles à intégrer dans des méthodes numériques aux éléments finis et ce type de modélisation est de plus en plus utilisé. Il reste cependant un paramètre plus délicat à prendre en compte, il s'agit du comportement mécanique du joint, car celui-ci n'est pas toujours connu et peut être complexe dans le cas de la superposition de couches d'épaisseur non négligeables. Certains auteurs se sont tout de même penchés sur cet aspect particulier : Lovato [38] a étudié la rhéologie de différents joints de brasure et plus récemment Cazajus a établi la loi de plasticité d'un joint de brasure non-réactive [39]. Ainsi, la ductilité du joint (capacité de se déformer plastiquement avant rupture) influe sur le comportement à rupture de l'assemblage et par conséquent, sa chimie, sa structure et son épaisseur sont des paramètres à considérer [40].

Plusieurs méthodes rencontrées dans la littérature pour mesurer la résistance du joint [41-44] présentent des résultats obtenus soit en terme de contrainte maximale $\sigma_{\max}$, soit en terme de ténacité K_{IC} . Certains auteurs se sont inspirés d'essais de rupture des céramiques comme la flexion (3- ou 4-points) (figures 1.24a et 1.24b). Un essai standard de traction a également été développé pour les assemblages par brasage (ASTM F19-64) (figure 1.24d). Le problème de ce type d'essai sur des brasages métal/céramique est que la fissure s'initie dans le matériau le plus fragile, la céramique, et ne permet pas de pouvoir accéder à la résistance du joint en lui-même. Pour s'affranchir de ce type de problème certains auteurs ont essayé d'appliquer un test de pelage (peel test) [45] ou un essai de flexion 3-points suivant la

configuration de la figure 1.24.

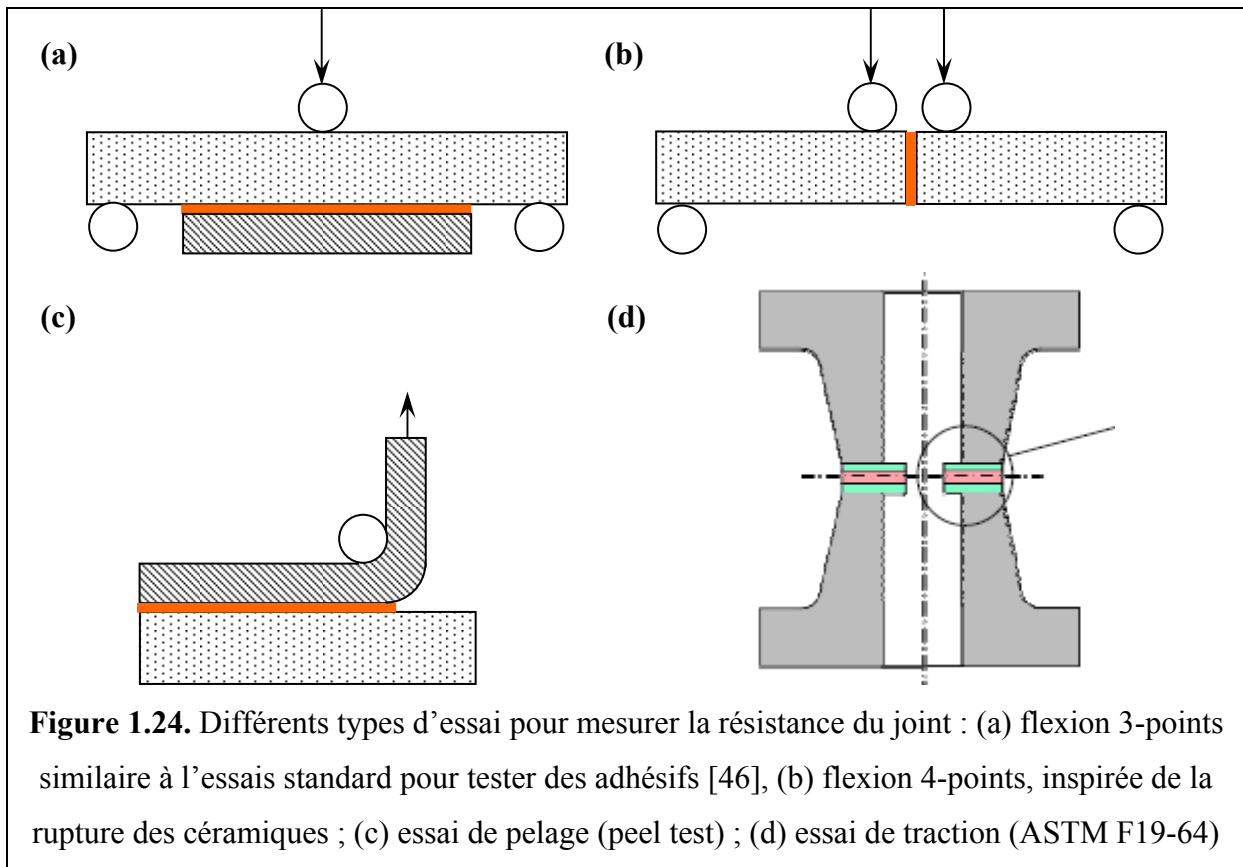


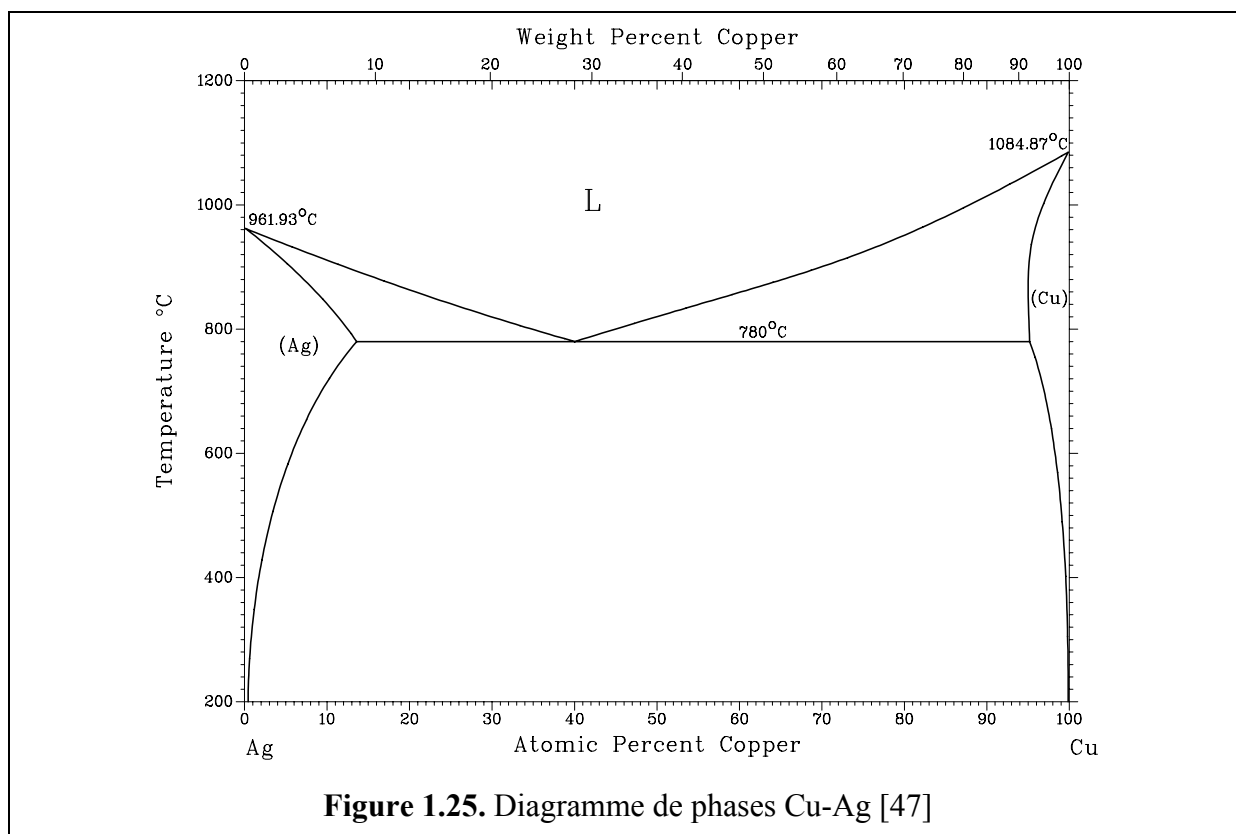
Figure 1.24. Différents types d'essai pour mesurer la résistance du joint : (a) flexion 3-points similaire à l'essai standard pour tester des adhésifs [46], (b) flexion 4-points, inspirée de la rupture des céramiques ; (c) essai de pelage (peel test) ; (d) essai de traction (ASTM F19-64)

De façon similaire, dans le cadre de ce travail nous avons essayé de transposer aux joints brasés une méthode généralement utilisée pour tester des membranes polymères. Cette méthode permettra de mesurer la résistance du joint par propagation d'une fissure dans ce dernier afin d'évaluer l'influence de la composition de l'alliage de brasure sur la tenue de l'assemblage métal/céramique.

1.7. Diagrammes de phases

Dans la suite de ce travail nous utiliserons à plusieurs reprises certains diagrammes de phases, en particulier ceux du système Cu-Ag-Ti.

La figure 1.25 présente le diagramme de phases du binaire Cu-Ag. C'est un diagramme à eutectique simple limité par deux solutions solides caractérisées par une solubilité relativement importante du cuivre dans l'argent et réciproquement. Les grandeurs thermodynamiques de mélange de la solution liquide indiquent une déviation positive par rapport à l'idéalité (tendance à la ségrégation) [48].



Dans le diagramme de phases Cu-Ti (figure 1.26) on remarque la présence de plusieurs intermétalliques. Mais ceux-ci ne sont pas très stables comme indiqué par leur température de fusion relativement faible. Les alliages liquides Cu-Ti riches en cuivre présentent une tendance à l'association mais celle-ci est limitée comme indiqué par la valeur de l'enthalpie partielle du mélange à dilution infinie de titane dans le cuivre ($\Delta H_{Ti(Cu)}^{\infty} = -10 \text{ kJ/mole}$) [49].

Le diagramme de phases Ag-Ti (figure 1.27) contient beaucoup moins d'intermétalliques que le diagramme Cu-Ti et aucun de ces intermétalliques n'est dans le domaine riche en argent. Il existe une incertitude importante sur la valeur de $\Delta H_{Ti(Ag)}^{\infty}$ (voire même sur le signe de cette grandeur) [50] mais les déterminations les plus récentes conduisent à des valeurs positives ($\Delta H_{Ti(Ag)}^{\infty} = 39 \text{ kJ/mole}$ [51] et $\Delta H_{Ti(Ag)}^{\infty} = 25 \text{ kJ/mole}$ [52]).

Le diagramme de phases ternaire Ag-Cu-Ti, étudié expérimentalement essentiellement par Eremenko et al. [53], est un diagramme compliqué et n'est pas encore définitivement établi. La complexité est particulièrement importante aux températures proches ou inférieures à 850 °C du fait de la formation à ces températures de plusieurs intermétalliques Ti-Cu. La figure 1.28 présente pour ce domaine de températures la projection de lignes monovariantes

dans la partie du diagramme proche du binaire Cu-Ag. Cette projection a été proposée par Andrieux et al. [54] à partir de leur propres résultats et des résultats d'Eremenko et al.

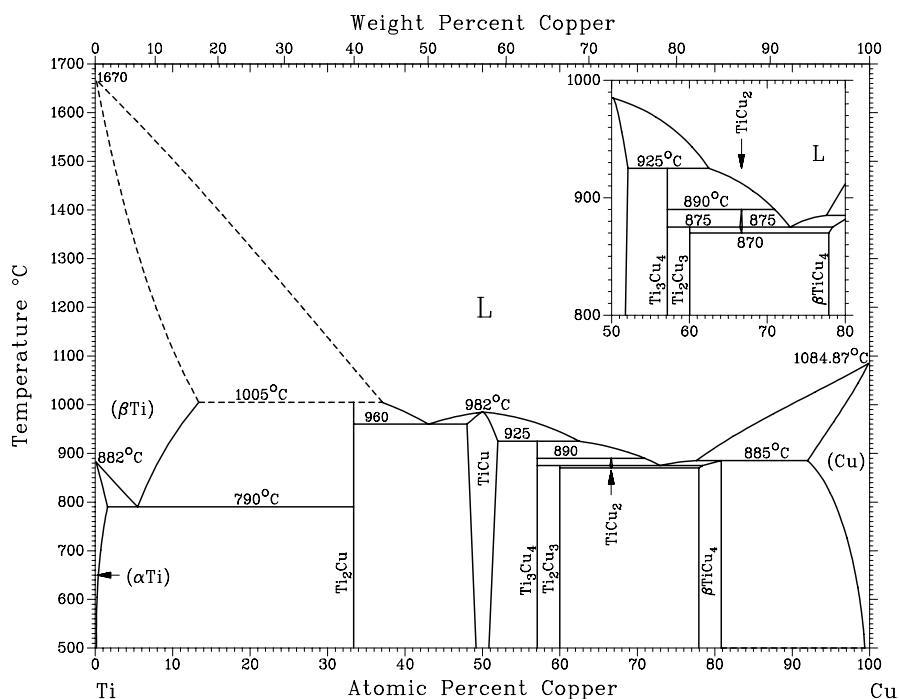


Figure 1.26. Diagramme de phases Cu-Ti [47]

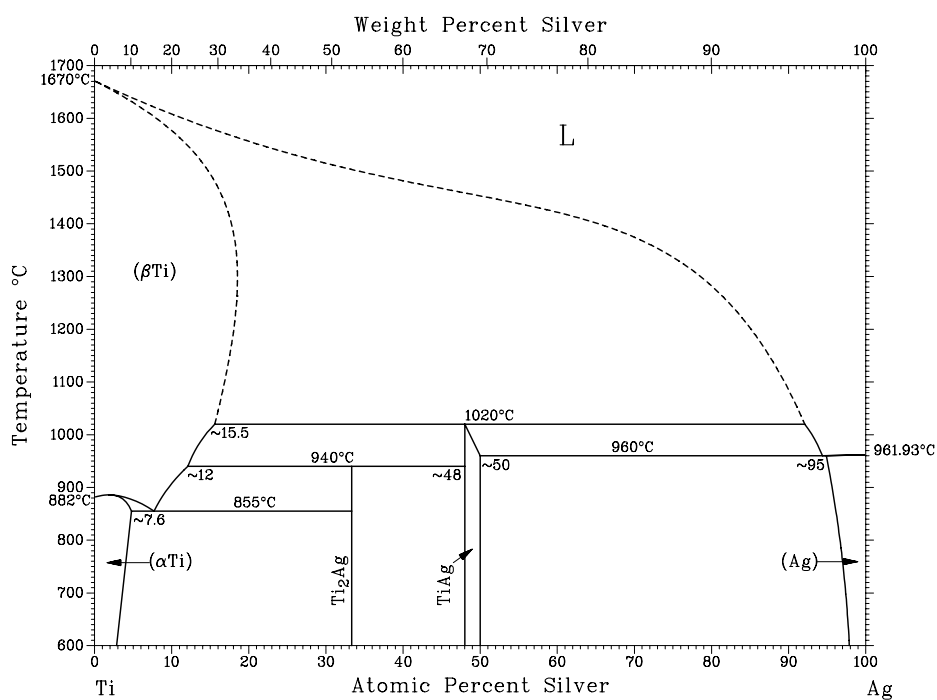
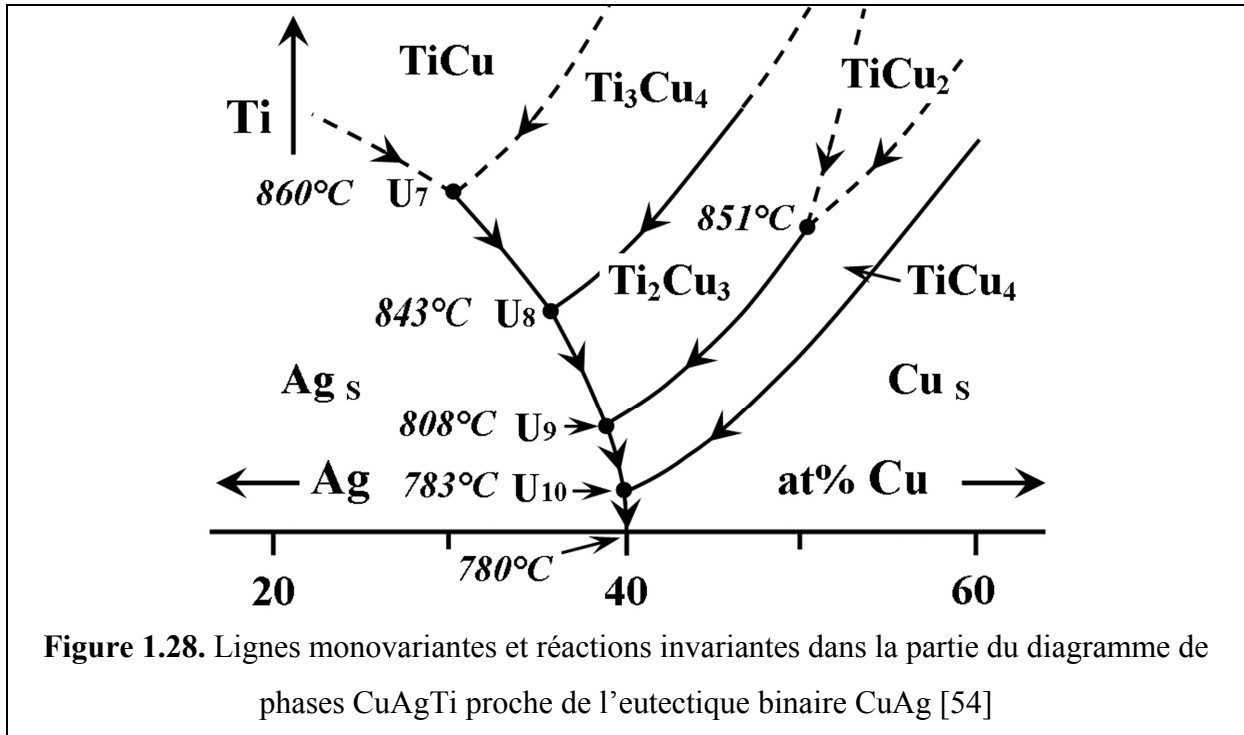
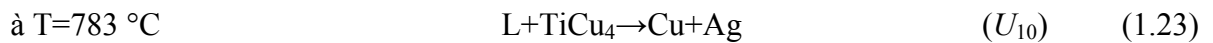
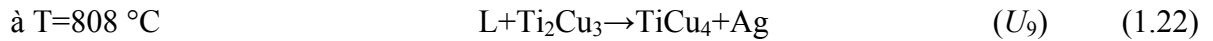
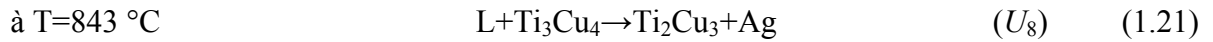


Figure 1.27. Diagramme de phases Ag-Ti [47]



Nous remarquons la présence de plusieurs réactions invariantes, en particulier :



La figure 1.29 présente la section isotherme à 800 °C proposée également par Andrieux et al. Nous remarquons que tous les intermétalliques Cu-Ti sont en équilibre avec une solution solide d'argent.

A $T > 850\text{ °C}$ le liquide présente une lacune de miscibilité dans le ternaire due à la dissymétrie des interactions Cu-Ti ($\Delta H_{\text{Ti}(\text{Cu})}^{\infty} < 0$) et Ag-Ti ($\Delta H_{\text{Ti}(\text{Ag})}^{\infty} > 0$). Cette partie du diagramme de phases n'est pas indiquée parce que les températures explorées sont inférieures ou égales à 850 °C.

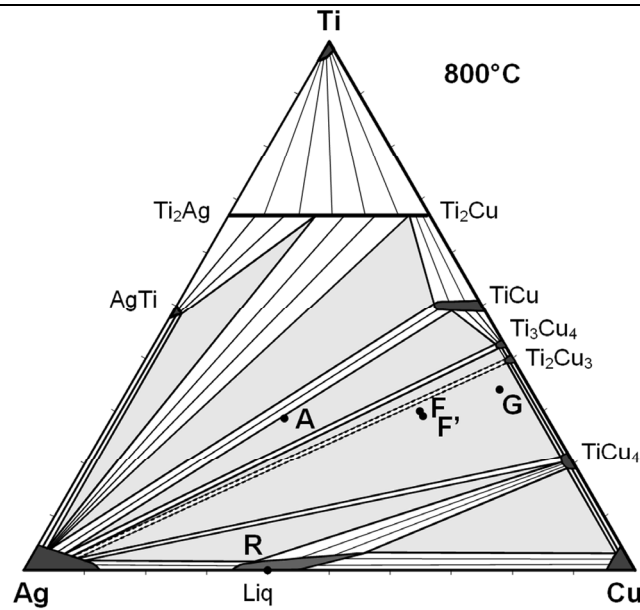


Figure 1.29. Section isotherme à 800 °C du ternaire CuAgTi. Proposée dans [54]

Enfin nous présentons sur la figure 1.30 le diagramme de phases Ti-O. Le titane dissout de grandes quantités d'oxygène, jusqu'à 33 at. % aux températures supérieures à 600 °C.

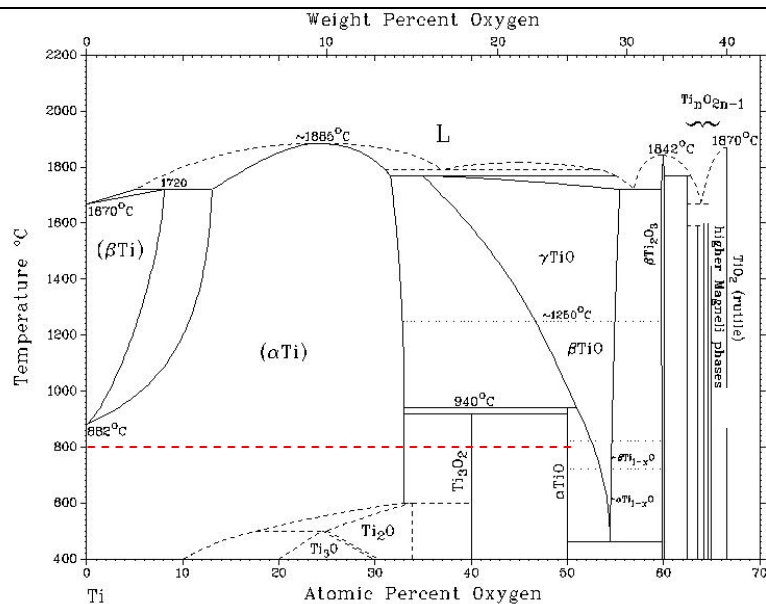


Figure 1.30. Diagramme de phases Ti-O [47]

Conclusion de la partie I

Dans cette partie, après une brève description des équations régissant les angles de contact d'équilibre sur des surfaces solides idéales et réelles, nous avons effectué une revue bibliographique des résultats sur la dynamique d'étalement tout d'abord 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 dimensions millimétriques, en moins de 10^{-2} secondes. Ce temps est inférieur de plusieurs ordres de grandeur au temps d'un étalement accompagné par la dissolution du substrat ou par la formation à l'interface liquide/solide de couches 3D de phases mouillables. Par conséquent l'étalement réactif n'est pas contrôlé par la résistance visqueuse mais par les réactions interfaciales ou alors par la diffusion des espèces participant à ces réactions (diffusion de la ligne triple vers l'intérieur du liquide ou vice versa). Nous avons alors décrit plus en détail l'étalement résultant de la formation d'un nouveau composé dans le cas d'un contrôle diffusionnel (modèle de Mortensen et al. [25,28]) ou d'un contrôle chimique (modèle de Dezellus et al. [22]).

Par la suite nous avons présenté brièvement le mouillage de métaux liquides sur des métaux solides : on constate qu'il y a toujours du mouillage ($\theta < 90^\circ$ et le plus souvent $\theta < 90^\circ$) à condition d'éviter l'oxydation du substrat métallique.

Les oxydes ionocovalents (tels que l'alumine, la silice ou la magnésie) ne sont pas mouillés par les métaux nobles tels que Ag, Au, Cu ou Ni ($\theta > 90^\circ$). L'addition dans le métal liquide d'un soluté non-réactif mais à forte affinité pour l'oxygène, permet d'améliorer notablement le mouillage. Toutefois avec ce type de solutés, il n'est pas possible d'atteindre des angles de contact très inférieurs à 90° . Ceci est par contre possible en utilisant des solutés réactifs tels que le Ti conduisant à la formation à l'interface de composés de caractère métallique.

Concernant le brasage, nous avons décrit les deux façons de braser, « sandwich » ou « capillaire », en insistant sur le rôle du mouillage aussi bien sur le remplissage du joint que sur la configuration microscopique aux interfaces.

Le brasage étant une méthode d'assemblage, nous avons souligné l'importance de ses propriétés mécaniques tant du point de vue des contraintes résiduelles développées lors du refroidissement que de la résistance mécanique du joint.

Dans la deuxième partie de ce mémoire nous allons aborder le brasage des aciers inoxydables avec eux-mêmes ou avec le cuivre.

Références de la partie I

- [1] Neumann A. W. et Good R. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 38 (2), p.341.
- [2] Garandet J. P., Drevet B. et Eustathopoulos N., *Scripta Materialia*, 1998, 38 (9), p.1391.
- [3] Wenzel R.N., *Ind. Eng. Chem.*, 1936, 28 (8), p.988.
- [4] Shuttleworth R., Bailey G.L.J., *Discuss. Faraday Soc.*, 1948, 3, p.16.
- [5] Hitchcock S. J., Carroll N. T., Nicholas M. G., *Journal of Materials Science*, 1981, 16 (3), p.714.
- [6] Eustathopoulos N., Sobczak N., Passerone A., Nogi K., *Journal of Materials Science*, 2005, 40, p.2271.
- [7] Cassie A. B. D., *Discussion of the Faraday Society*, 1948, 3, p.11.
- [8] Zaidi M., Thèse Ecole Centrale Paris, France, 2008
- [9] Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B., *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series, v.3, Oxford.: Pergamon, 1999.
- [10] Naidich Yu.V., Zabuga W., and Perevertailo V., *Adgeziya Raspl. Pajka Mater.*, 1992, 27, p.23.
- [11] Saiz E., Tomsia A.P., *Nature Materials*, 2004, 3 (12), p.903.
- [12] de Gennes P. G., *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57 (3) part I, p.827.
- [13] Cox R.G., *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 168, p.169.
- [14] Voinov O.V., *Fluid Dynamics*, 1976, 11, p.714.
- [15] Blake T.D., *Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [16] Yin L., Murray B.T., Singler T.J., *Acta Materialia*, 2006, 54, p.3561.
- [17] Warren J.A., Boettinger W.J., Roosen A.R., *Acta Mater.*, 1998, 46, p.3247.
- [18] Mortensen A., Hodaj F., Eustathopoulos N., *Scripta Mater.*, 1998, 38 (9), p.1411.
- [19] Eustathopoulos N., *Acta Mater*, 1998, 46 (7), p.2319.
- [20] Landry K., Eustathopoulos N., *Acta Mater.*, 1996, 44, p.3923.
- [21] Dezellus O., Thèse INP Grenoble, France, 2000.
- [22] Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., *Acta Mater.*, 2002, 50, p.4741.
- [23] Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., *Journal of European Ceramic Society*, 2003, 23, p.2797.
- [24] Muolo M.L., Ferrera E., Morbelli L., Passerone A., *Scripta Materialia*, 2004, 50, p.325.

- [25] Mortensen A., Drevet B., Eustathopoulos N., *Scripta Materialia*, 1997, 36, p.645.
- [26] Drevet B., Landry K., Vikner. P, Eustathopoulos N., *Scripta Mater.*, 1996, 35 (11), p.1265.
- [27] Voitovich R., Mortensen A., Hodaj F. et Eustathopoulos N., *Acta Materialia*, 1999, 47 (4), p.1117.
- [28] Hodaj F., Dezellus O., Barbier J.N., Mortensen A. et Eustathopoulos N., *Journal of Materials Science*, 2007, 42, p.8071.
- [29] Protsenko P., Eustathopoulos N., *Journal of Materials Science*, 2005, 40, p.2383.
- [30] Naidich Yu.V., *Progress in Surface and Membrane Science*, v.14, Academic Press, New York, 1981.
- [31] Li J.G., Coudurier L., Eustathopoulos N., *Journal of Materials Science*, 1989, 24, p.1109.
- [32] Guesdon J., Saint-Antoni F., Hodaj F., Coudurier L., Eustathopoulos N., *Trans. JWRI*, 2001, special issue, 30, p.33.
- [33] Xue X.M., Sui Z.T., Wang J.T., *Journal of Materials Science (L)*, 1992, 11, 1514.
- [34] Labrousse L., Thèse INP Grenoble, France, 2000.
- [35] Kritsalis P., Coudurier L., Eustathopoulos N., *Journal of Materials Science*, 1991, 26, p.3400.
- [36] Gasse A., Thèse INP Grenoble, France, 1996.
- [37] Timoshenko, S., *Journal of the Optical Society of America*, 1925, 11, p.233.
- [38] Lovato G., Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 1995.
- [39] Cazajus V., Thèse INP Toulouse, 2007.
- [40] Nicholas M.G., *Proceedings of NATO Advanced Research Workshop on Interfacial Science in Ceramic Joining, Series 3 : High Technology*, 1998, 58, p.97.
- [41] Cassidy, R.T., Pence, R.E., Moddeman, W.E., *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1989, 10(11-12), p.1582.
- [42] Cho H.C., Yu J., *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26, p.797.
- [43] Paiva O.C., Barbosa M.A., *Journal of Materials Science*, 1997, 32, p.653.
- [44] Yang S.H., Kang S., *Journal of Materials Research*, 2000, 15, 10, p.2238.
- [45] Oyama, T., Stribe, K., *DVS-Berichte*, 1998, 192 (Hart- und Hochtemperaturloeten und Diffusionsschweissen), p.94.
- [46] *Penture et vernis. Evaluation de l'adhérence ou de la cohésion. Méthode par flexion trois points. Normalisation française, T30-010, septembre 1989.*

- [47] Binary Alloy Phase Diagrams // Massalski T.B. (Ed), 2nd ed. Materials Park, Ohio : ASM International, 1990.
- [48] Hultgren R. et al., Selected Values of thermodynamic properties of binary alloys, ASM, Ohio (USA), 1973.
- [49] Kumar H., Ansara J., Wollant P., Dellay L., Metallid Z., 1996, 87, p.666.
- [50] Arroyave, R., PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [51] Pak J.J., Santella M.L., Feuhan R.J., Metallurgical Trans, 1990, 21B, p.349.
- [52] Li M., Li C., Wang F., Zhang W., Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2005, 29, p.269.
- [53] Eremenko, V.N., Buyanov, Yu.I., Panchenko, N.M., Poroshkovaya Metallurgiya, 1970, 10, p.410 translated from Porosh. Metall., 1970, 89, p.73.
- [54] Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2008, 29, 2, p.156.

Partie II : Liaison Métal/Métal

Chapitre 2 : Mouillage du cuivre et des aciers par des alliages à base de cuivre-

argent.....	56
2.1. Bibliographie sur le mouillage des aciers par des alliages de brasure.....	56
2.1.1. Systèmes étudiés.....	59
2.2. Méthodes expérimentales.....	60
2.2.1. Méthode de la goutte posée.....	60
2.2.2. Méthode de la goutte déposée.....	62
2.3. Installations expérimentales	63
2.3.1. Four de mouillage « alumine ».....	63
2.3.2. Four de mouillage « métallique ».....	64
2.4. Système d'acquisition du profil de la goutte.....	66
2.5. Matériaux et procédure expérimentale	67
2.5.1. Polissage et caractérisation topologique de la surface des substrats.....	68
2.5.2. Caractérisation chimique de la surface des aciers.....	70
2.6. Caractérisation des échantillons de goutte posée	71
2.7. Résultats de mouillage.....	72
2.7.1. Expériences préliminaires.....	72
2.7.1.1. Cuivre.....	73
2.7.1.2. Acier 321.....	73
2.7.2. Etalement isotherme de l'alliage cuivre-argent sur l'acier 321	75
2.7.3. Reproductibilité.....	75
2.7.4. Effet de l'atmosphère du four.....	76
2.7.5. Effet de l'état de surface du substrat.....	77
2.7.6. Effet de la composition de la brasure.....	79
2.7.6.1. Influence des ajouts de Ni et Sn.....	79
2.7.6.2. Influence des ajouts de Ti.....	81
2.7.6.3. Influence des additions de Ti et In à la fois.....	82
2.7.7. Effet de la composition de l'acier.....	83
2.7.8. Effet du carbone.....	84
2.7.9. Expériences de goutte déposée.....	85
2.7.10. Réactivité.....	86

2.7.10.1. Alliage eutectique cuivre-argent.....	86
2.7.10.2. Alliage Ag-26,5Cu-3Ti (% en poids).....	88
2.7.10.3. Alliage Ag-27,25Cu-1,25Ti-12,5In (% en poids)	90
2.7.11. Comportement mécanique au refroidissement.....	91
2.8. Discussion.....	91
2.8.1. Angles de contact caractéristiques.....	91
2.8.2. Etalement contrôlé par la désoxydation.....	93
2.8.3. Mouillage dissolutif.....	96
2.8.4. Mouillage avec formation d'un composé.....	97
2.9. Conclusions du chapitre 2.....	98
Chapitre 3: Brasage cuivre/acier inox et acier inox/acier inox par des alliages à base de cuivre-argent.....	99
3.1. Introduction.....	99
3.1.1. Systèmes étudiés.....	99
3.2. Installation expérimentale.....	100
3.2.1. Four de brasage.....	101
3.3. Matériaux et procédure expérimentale.....	102
3.3.1. Configuration plan/plan.....	102
3.3.2. Configuration ampoule.....	103
3.4. Résultats et discussion.....	106
3.4.1. Brasage capillaire : temps de remplissage.....	106
3.4.2. Brasage capillaire 316L/cuivre.....	106
3.4.3. Brasage capillaire acier inoxydable/acier inoxydable.....	109
3.4.4. Brasage sandwich 304L/Cu.....	110
3.4.5. Brasage sandwich 321/304L.....	110
3.4.6. Brasage sandwich : effet de la température.....	112
3.4.7. Brasage sandwich : mécanisme de désoxydation.....	114
3.4.8. Brasage réactif.....	114
3.4.9. Brasage dans la configuration ampoule.....	116
3.5. Conclusions du chapitre 3.....	117
Références de la partie II.....	118

Partie II

Liaison Métal/Métal

Nous rappelons les deux objectifs pratiques fixés concernant le brasage des parties métalliques d'une ampoule à vide (voir introduction) :

(i) diminuer la température de brasage de l'acier 316L utilisé actuellement comme matériaux du soufflet (figure 1 de l'introduction), de 980 °C à une température inférieure à 900 °C. Ceci pourrait entre autres permettre de réaliser l'ensemble des brasages de l'ampoule en une seule opération ;

(ii) remplacer si possible l'acier 316L relativement coûteux par un acier inoxydable moins coûteux, mais avec des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir être utilisé comme matériaux du soufflet. L'acier 321 et dans un degré moindre l'acier 316Ti semblent satisfaire à ces critères de coût et de propriétés mécaniques.

La diminution de la température de brasage peut poser un problème de mouillage. En effet quel que soit l'acier inoxydable considéré, ce matériau est couvert d'une couche d'oxyde tenace (« film passif ») qui lui confère une bonne résistance à l'oxydation. Ce type de film est aussi une barrière au mouillage et au brasage par les métaux liquides (voir les paragraphes 1.3 et 1.4 de la partie I). Dans la pratique on constate que pour éliminer la couche d'oxyde on doit porter l'acier au delà d'une température sous vide secondaire. Dans le cadre de ce travail, nous tenterons donc de déterminer si les aciers inoxydables 321, 316Ti et 316L (mais aussi l'acier 304L utilisé comme protège soufflet) peuvent être brasés sous vide secondaire à une température inférieure à 900 °C.

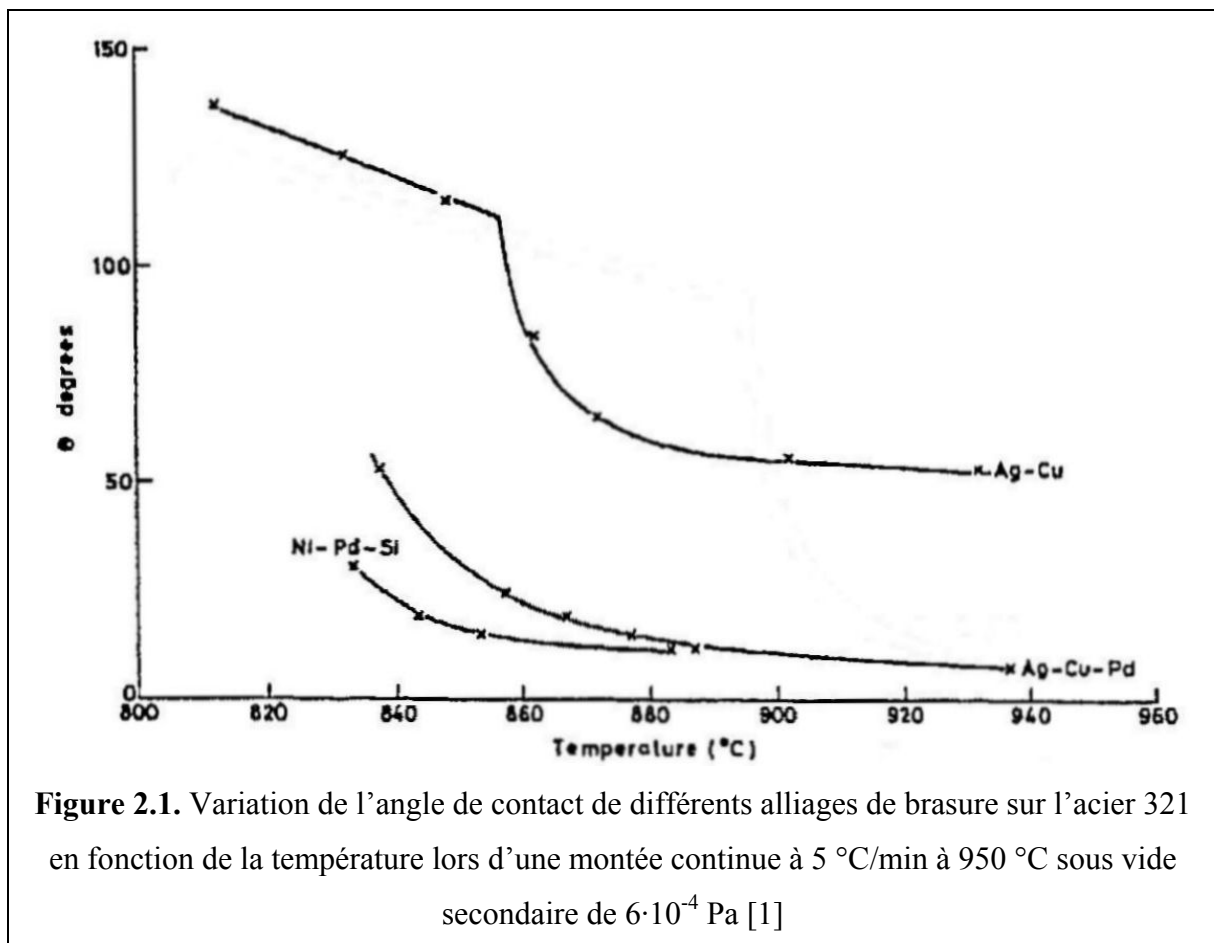
Dans le premier chapitre de cette partie (chapitre 2) nous étudierons la mouillabilité des aciers inoxydables par différents alliages de brasure. Les résultats obtenus seront utilisés pour réaliser, dans le chapitre suivant (chapitre 3), des brasages acier/cuivre et acier/acier.

Chapitre 2 : Mouillage du cuivre et des aciers par des alliages à base de cuivre-argent

2.1. Bibliographie sur le mouillage des aciers par des alliages de brasure

Malgré le grand intérêt que présente le brasage des aciers inoxydables par les métaux liquides, nous avons trouvé une seule véritable étude consacrée au mouillage des alliages de brasure sur les aciers inoxydables [1]. Certes, d'autres études ont été publiées à ce sujet mais elles sont basées sur des essais empiriques de mesure d'aire d'étalement à la température ambiante [2,3]. Même s'il est généralement admis que le mouillage des aciers inoxydables nécessite l'élimination du film passif de la surface des aciers [1-4], les mécanismes responsables de ce changement d'état de surface des aciers ne sont pas encore clairement établis. Ceci est sans doute dû à la grande complexité de ces matériaux, contenant de nombreux éléments d'alliage mais aussi des impuretés (voir le paragraphe 2.5, tableau 2.3). Trois mécanismes ont été évoqués pour expliquer la désoxydation : la rupture du film provoquée par la réaction entre l'alliage de brasure et l'acier [1,2], la formation par certains composants des aciers d'oxydes volatiles [3] et la réduction par le carbone résiduel [4,5].

Le premier mécanisme a été proposé par McGurran et Nicholas [1]. Ces auteurs ont étudié pour différents alliages de brasure sur un acier 321 la variation de l'angle de contact en fonction de la température au cours d'une montée continue à 950 °C sous vide secondaire de $6 \cdot 10^{-4}$ Pa (figure 2.1). Pour l'alliage eutectique cuivre-argent on observe une décroissance rapide de θ ayant lieu à partir de 860 °C conduisant l'angle de contact d'une valeur proche de 120° à une valeur de 55° à 940 °C. L'addition de 10 % en poids de palladium conduit à un bon mouillage dès la température de fusion de l'alliage CuAgPd. Les auteurs de ce travail ont attribué l'effet bénéfique du palladium à la dissolution du substrat provoquant la destruction du film passif. En effet, il est établi depuis longtemps que les réactions interfaciales (réactions de dissolution ou encore de formation d'intermétallique) peuvent détruire les films d'oxyde formés sur les substrats métalliques et promouvoir de cette façon le mouillage [6]. Ce mécanisme serait aussi valable pour l'alliage cuivre-argent mais dans un degré moindre compte tenu de la faible réactivité de cet alliage avec l'acier.



La désoxydation des aciers inoxydables par formation d'oxydes volatiles a été proposée par Keller et al. [2]. Ces auteurs ont réalisé une étude systématique de mouillabilité pour quarante alliages de brasure sur trois aciers inoxydables différents : les aciers 304L et 316L (leur composition est donnée dans le tableau 2.3) et un acier contenant du manganèse (l'acier 21-6-9). Pour cela ils ont porté une *masse fixe de brasure* (10 mg) sur l'acier à une température donnée pendant cinq minutes sous un vide secondaire de $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Puis, après retour à la température ambiante, ils ont mesuré sur la goutte solidifiée l'angle de contact et l'aire d'étalement. L'expérience a été alors répétée pour différentes températures dans le domaine 800 à 1000 °C. Pour comparer la mouillabilité des différents alliages les auteurs ont utilisé l'indice de mouillage WI défini précédemment par Feduska [7] :

$$WI = \cos \theta \cdot \text{aire d'étalement} \quad (2.1)$$

Dans la pratique des valeurs de WI supérieures à 0,05 sont considérées comme reflétant un bon mouillage et des valeurs supérieures à 0,10 un excellent mouillage. A partir des résultats

de leur étude exprimés en unités de WI les auteurs ont pu conclure, entre autres, que l'acier 316L était mieux mouillé que les deux autres aciers et que ceci était dû à la présence dans le 316L de molybdène, un métal pouvant former des oxydes volatiles. De plus, pour des alliages cuivre-argent et cuivre-argent additionné d'étain ou de nickel, leur résultats indiquent qu'un bon mouillage ($WI > 0,05$) nécessite des températures de brasage supérieures à 900 °C voire 950 °C (tableau 2.1).

L'étude de Keller et al. aurait pu constituer une base très intéressante de données pour la sélection d'alliages de brasure ou d'aciers. Malheureusement ce travail est critiquable au moins sur deux points :

(i) tout d'abord la durée du maintien isotherme de cinq minutes est de toute évidence trop courte par rapport à une opération de brasage ayant habituellement lieu en 15-30 minutes ;

(ii) ensuite la signification physique de l'indice de mouillage (WI) est contestable. En effet pour les masses faibles utilisées dans ces expériences, les gouttes ont une forme de sphère tronquée pour laquelle il existe une équation reliant le volume V de la goutte posée à l'angle de contact θ et au rayon r de la goutte à sa base (voir équation 2.5, plus loin). Par conséquent l'expression (2.1) fait intervenir l'angle de contact deux fois : une première fois directement par l'intermédiaire du terme $\cos\theta$, et une deuxième fois indirectement par l'intermédiaire de l'aire de contact, grandeur qui pour un volume de goutte fixe n'est fonction que du seul angle de contact θ .

Compte tenu de ces remarques les résultats de l'étude de Keller doivent être utilisés avec prudence.

Le troisième mécanisme proposé pour expliquer la désoxydation des aciers est la réduction du film passif par le carbone résiduel. Lugscheider et Zhuang [4] ont étudié l'acier X10CrNiNb 189 contenant 18 % en poids de Cr, 9 % en poids de Ni et du Nb à moins de 1 % en poids. Ils ont réalisé un traitement d'oxydation de cet acier, puis ont chauffé sous vide secondaire $2 \cdot 10^{-3}$ Pa à des températures et à des temps différents en mesurant chaque fois les pertes de poids pouvant avoir lieu par formation de CO, produit de la réaction entre le carbone résiduel et l'oxygène de la couche passive. Ils ont conclu que le carbone résiduel était suffisant pour obtenir la désoxydation de cet acier sous vide secondaire dès 900 °C. Une conclusion similaire sur le rôle du carbone résiduel a été formulée par Arata et al. [3]. Ces auteurs ont observé un changement de l'état de surface de différents aciers inoxydables placés

sur une platine chauffante d'un microscope optique. Par ailleurs ils ont pu mettre en évidence par spectrométrie de masse la formation de CO au cours d'un traitement thermique sous vide secondaire. Les auteurs de ce travail ont remarqué que la désoxydation commençait préférentiellement aux joints de grains où la remontée par diffusion du carbone de l'intérieur de l'acier vers la surface est la plus rapide. Avec l'acier 304L la température de désoxydation était 860 °C tandis que pour l'acier 321 elle était de 900 °C.

Tableau 2.1. Indice de mouillage WI obtenu pour différents alliages de brasure sur l'acier 316L chauffés à des températures différentes [2]

$T, ^\circ\text{C}$	Indice de mouillage (WI)		
	CuAg	CuAg-0,75 pds % Ni	CuAg-5 pds % Sn
800	-	0,006	-
850	-	0,027	0,015
875	-	-	0,043
900	0,022	0,041	0,047
925	0,032	-	-
950	0,037	0,064	-

2.1.1. Systèmes étudiés

L'essentiel de nos expériences a été fait sur l'acier 321 envisagé par Schneider Electric pour remplacer l'acier 316L utilisé actuellement. Des expériences plus ponctuelles ont été réalisées avec cinq autres aciers inoxydables dont l'acier 316L (paragraphe 2.5, tableau 2.3). Le choix de ces aciers n'a pas toujours été dicté par les objectifs pratiques de ce travail mais aussi par l'objectif de déterminer lequel des trois mécanismes de désoxydation des aciers proposés dans la littérature était le mécanisme opérant.

Les expériences de mouillage ont été réalisées en utilisant pour l'essentiel l'alliage eutectique cuivre-argent. Nous avons aussi étudié l'effet sur le mouillage des faibles additions d'étain et de nickel pour lesquelles les tests empiriques de Keller et al. ont indiqué un effet bénéfique (tableau 2.1) [2]. Nous avons également réalisé des expériences avec des alliages à base de cuivre et d'argent contenant du titane. L'intérêt de cet élément est qu'en principe il permet le mouillage même sur une surface oxydée (voir introduction).

La méthode utilisée pour étudier le mouillage est celle de la goutte posée. Un nombre limité d'expériences a été fait par la méthode de goutte déposée qui se prête mieux pour déterminer les mécanismes de mouillage (voir la section suivante).

2.2. Méthodes expérimentales

2.2.1. 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 à l'aide 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 2.2). 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.

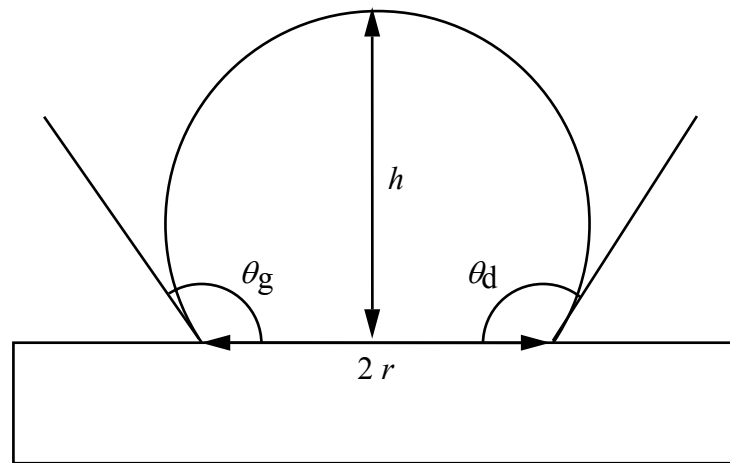


Figure 2.2. Définition des dimensions linéaires et des angles de contact mesurés

Pour des gouttes dont la masse est faible 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 inférieure à la "longueur capillaire" qui est égale à :

$$a = \left(\frac{2\sigma_{LV}}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Pour un métal liquide cette quantité est de l'ordre de quelques millimètres. 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 :

$$\theta = 2 \arctan(h / r) \quad (2.3)$$

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

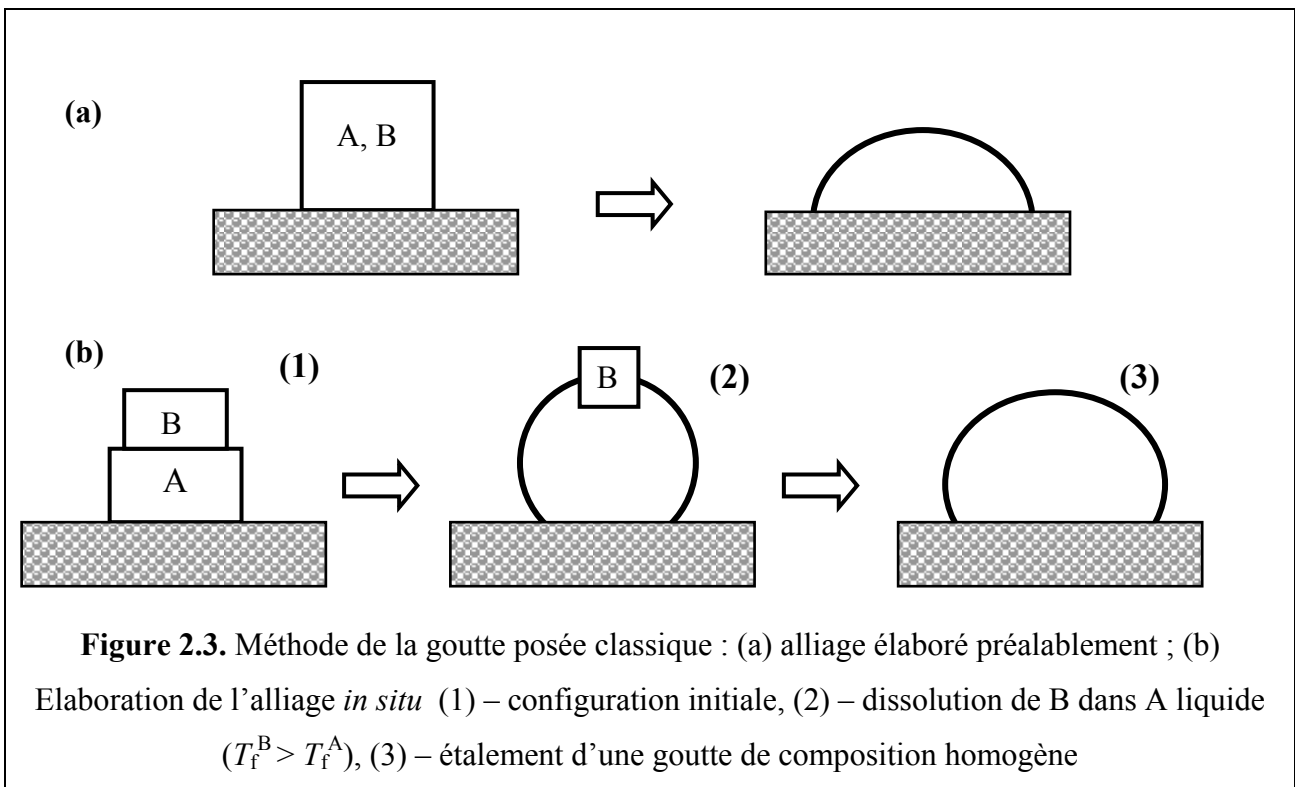
$$V = \frac{1}{6} \pi h^3 + \frac{1}{2} \pi h r^2 \quad (2.4)$$

$$V = \frac{\pi r^3}{3} \cdot \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{\sin^3 \theta} \quad (2.5)$$

$$V = \frac{\pi h^3}{3} \cdot \frac{(1 - \cos \theta + \sin^2 \theta)}{(1 - \cos \theta)^2} \quad (2.6)$$

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 l'ensemble jusqu'à une température supérieure à la température de fusion. La goutte posée peut être constituée d'un métal pur ou d'un alliage (A, B) préparé préalablement (figure 2.3a) ou in situ, par fusion d'une pièce du métal B posée sur le métal A lui-même placé sur le substrat (figure 2.3b).

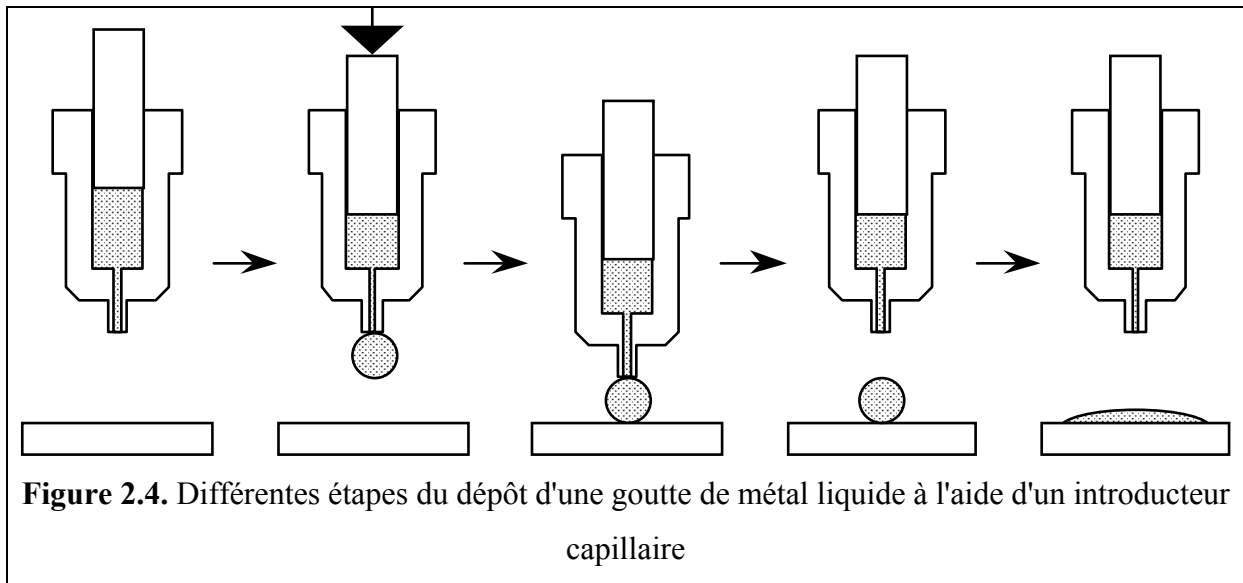
Quand on s'intéresse à réaliser des études de cinétique d'étalement à température constante, la version classique de la goutte posée n'est pas satisfaisante car une partie de l'étalement a lieu lors de la montée à la température expérimentale. Dans ce cas on a intérêt à utiliser une variante de cette méthode qui permet de découpler les étapes de montée à la température expérimentale et d'étalement.



2.2.2. Méthode de la goutte déposée

Cette technique a été mise en œuvre dans un four métallique (voir plus loin). Une expérience se déroule comme suit. Le substrat est placé au centre du four sur une 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.

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 2.4) dont on peut estimer le volume et la masse à l'aide de son rayon. 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. 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 100 mg.



2.3. Installations expérimentales

Les expériences de goutte posée ont été réalisées dans deux installations que nous nommerons four de mouillage alumine et four de mouillage métallique.

2.3.1. Four de mouillage «alumine»

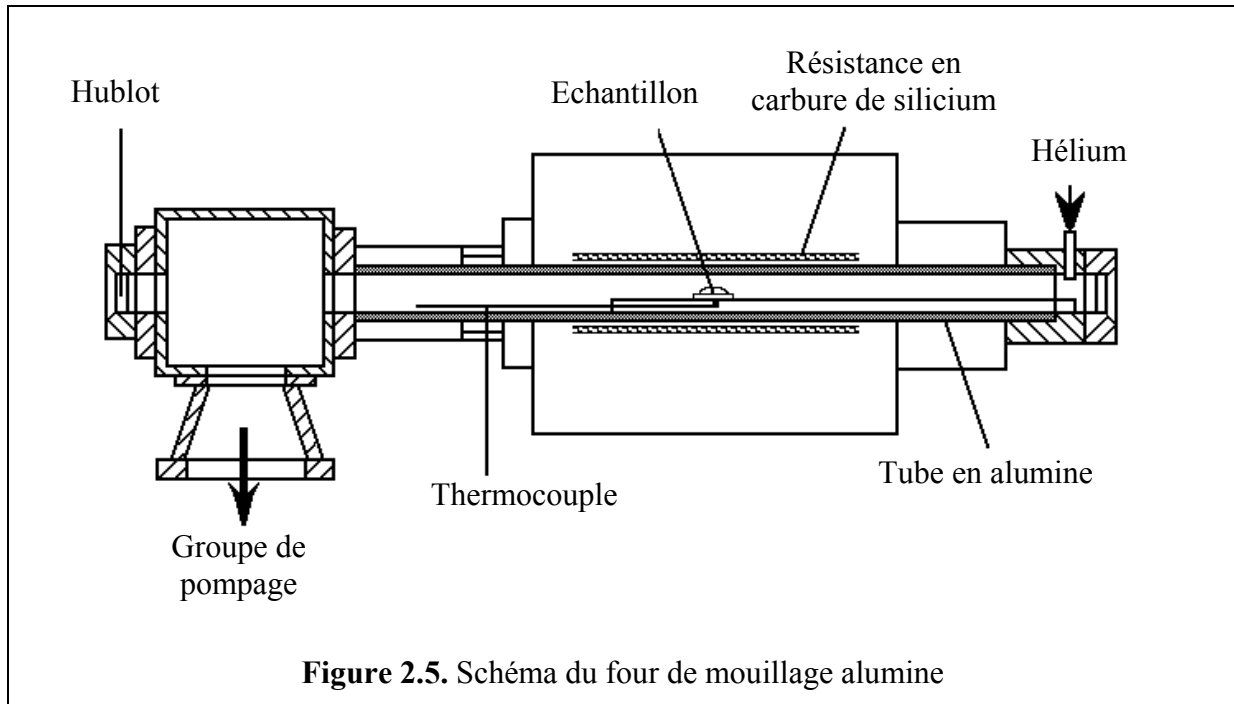
Le schéma du four alumine est représenté sur la figure 2.5. Il est constitué principalement d'un tube d'alumine chauffé à l'extérieur par une résistance de carbure de silicium et relié à un dispositif de pompage permettant de faire le vide. La température maximale d'utilisation est de 1450 °C. Le chauffage est régulé en PID. La mesure de la température est assurée par un thermocouple platine-platine rhodié 10 % placé sous le substrat. La précision sur la mesure est de ± 3 °C.

Le dispositif de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Chacune des pompes est surmontée d'un piège à azote liquide permettant de limiter les remontées d'huile soit dans la pompe secondaire, soit dans l'enceinte du four. Ce groupe de pompage permet de travailler avec un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa dans le tube alumine lors des paliers en température. La jauge de mesure du vide est placée au-dessus de la pompe secondaire ce qui nous laisse supposer que la pression au niveau de l'échantillon est supérieure à celle mesurée.

Une alimentation en gaz neutre est placée à l'extrémité opposée au groupe de pompage et permet soit d'effectuer des balayages afin d'améliorer le vide, soit de travailler

sous gaz. Le gaz neutre utilisé est 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). Ce gaz est purifié par passage sur un lit de getters Zr-Al chauffé à 400 °C.

L'enceinte est munie à ses deux extrémités de hublots permettant d'éclairer la goutte par un coté et de la filmer de l'autre.



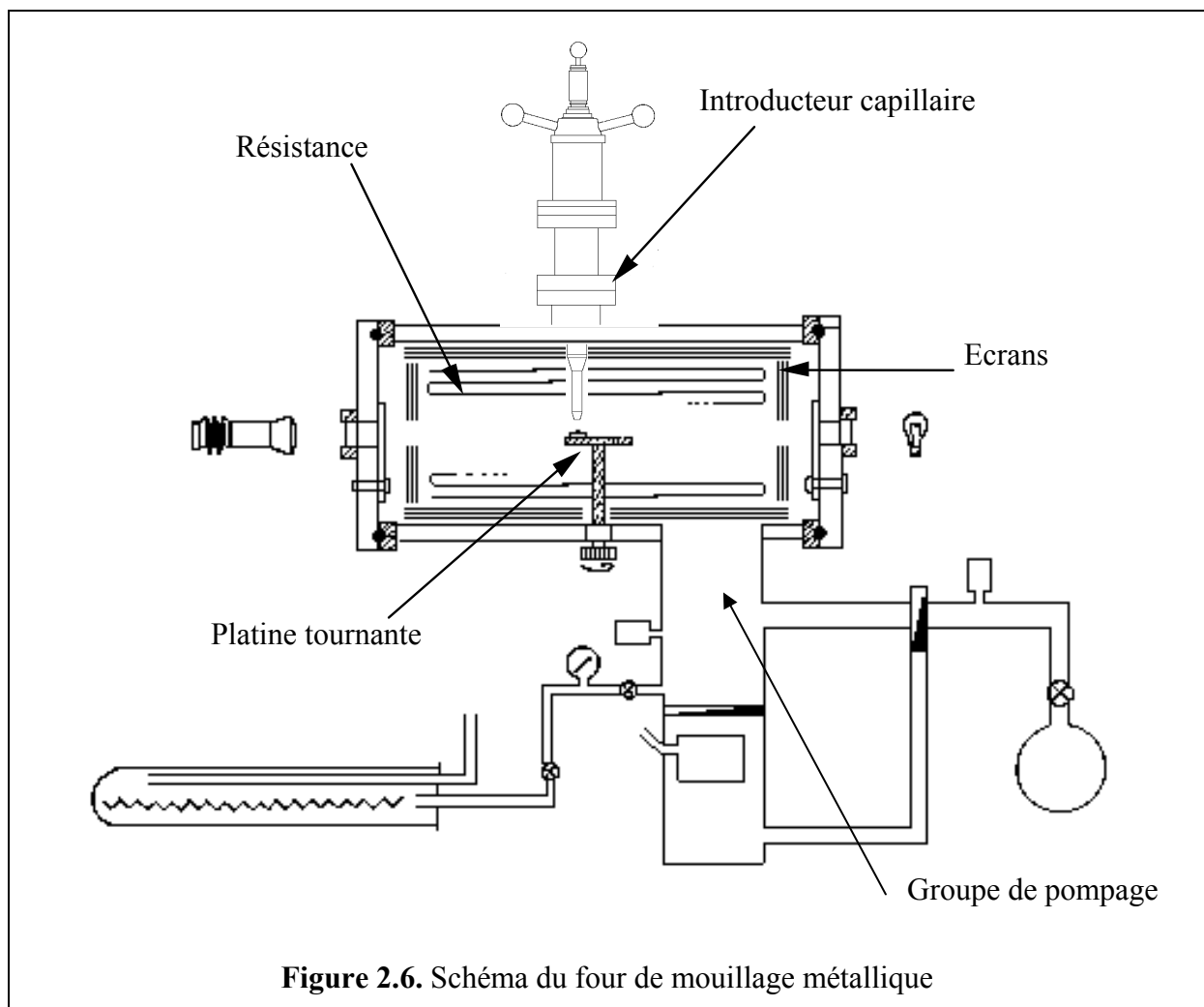
2.3.2. Four de mouillage «métallique»

Le principe de fonctionnement du four métallique est similaire à celui du four alumine. Le four est constitué d'une enceinte à double paroi en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau (figure 2.6). Elle est fermée à ses deux extrémités par des disques amovibles constitués également d'une double paroi en acier inoxydable, refroidie par circulation d'eau. L'échantillon est placé au centre du four sur une platine en alumine qui peut être manoeuvrée en rotation autour de son axe depuis l'extérieur du four. Des hublots sont placés au centre des disques de fermeture de l'enceinte, ce qui permet d'éclairer l'échantillon et de le visualiser.

Le chauffage est assuré à l'intérieur de l'enceinte par une résistance en molybdène entourée de cinq écrans pour assurer l'isolation thermique. Les trois écrans internes sont en molybdène et les deux écrans externes en acier inoxydable. Ce cylindre d'écrans est fermé à ses deux extrémités par cinq écrans circulaires correspondants.

La température maximale d'utilisation est d'environ 1500 °C. Le chauffage est contrôlé en PID. La température est mesurée à 3 °C près par deux thermocouples platine-platine rhodié 10 %, l'un relié au dispositif de régulation et l'autre permettant la mesure de la température de l'échantillon. Le thermocouple de mesure est situé à environ 5 mm de la goutte. Il est étalonné régulièrement avant chaque série d'expériences. L'étalonnage est effectué avec des métaux purs ou des alliages, d'après leur température de fusion.

L'installation est reliée à un système de pompage constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile. Chaque pompe est reliée à un piège refroidi à l'azote liquide. A la température ambiante et sans dégazage préalable, le vide limite dans l'enceinte est de $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Il est possible, avec une vitesse de chauffage relativement faible, de maintenir une pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ Pa jusqu'à environ 1300 °C.



2.4. Système d'acquisition du profil de la goutte

Le principe consiste à visualiser et 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 d'une bague allonge. Cet ensemble peut ainsi s'adapter à toutes les installations expérimentales utilisées.

Les images de la goutte sont enregistrées par l'intermédiaire d'une caméra CCD noir et blanc munie d'un objectif décrit précédemment et reliée à un ordinateur avec une carte d'acquisition d'images et d'un logiciel de traitement et d'analyse d'image DSA-1 (Drop Shape Analysis) de la société KRÜSS.

L'enregistrement du profil de la goutte peut être réalisé pendant l'expérience en utilisant des vitesses adaptées (inférieure ou égales à la vitesse maximale fixée par la caméra CCD : 25 images/s) soit directement sur le disque dur de l'ordinateur sous forme d'une succession d'images en format *bmp* assemblées dans un fichier vidéo en format *avi*, soit en enregistrant toutes les images par un magnétoscope sous forme d'un film sur une cassette vidéo VHS. L'enregistrement sur une cassette vidéo permet aussi de conserver à faible coût (et de bonne qualité) l'ensemble de l'expérience réalisée avec la même fréquence d'échantillonnage que la fréquence vidéo (25 images par seconde). Le stockage direct dans l'ordinateur peut saturer le disque dur lors de l'expérience et provoquer ainsi la perte des données. Le film enregistré sur une cassette vidéo peut être numérisé par le logiciel DSA-1 (succession d'images en format *bmp* assemblées dans le fichier vidéo en format *avi*) sans perte de qualité d'image.

L'analyse et le traitement des images peuvent être effectués automatiquement ou manuellement. Le mode automatique permet de tracer directement les courbes de variation des paramètres mesurés en fonction de temps.

Le logiciel DSA-1 permet de déterminer les angles de contact ainsi que les dimensions linéaires de la goutte pour décrire le profil de la goutte. Pour notre part nous avons toujours utilisé une méthode dite de «tangente» permettant de mesurer de façon indépendante les angles «à gauche» et «à droite». Pour cela, la méthode utilise les parties du profil de la goutte situées près de la ligne triple (les longueurs explorées sont typiquement quelques centaines de microns à partir de la ligne triple), ajustées par une fonction polynomiale du type $y = a + bx +$

$cx^{0.5} + d/\ln x + e/x^2$. En effet, cette forme (qui est purement empirique, sans fondement physique) a été jugée par le constructeur, après de multiples essais, comme la plus apte pour représenter le profil. Une fois l'ajustement fait, l'angle de contact est obtenu en calculant la tangente à l'intersection du profil de la goutte avec la ligne de base. Cette méthode peut être appliquée aux gouttes quelque soit leur masse, mais par contre elle demande une excellente qualité d'image, surtout près de la ligne triple.

2.5. Matériaux et procédure expérimentale

Sauf spécification contraire, le cycle thermique utilisé pour les expériences de mouillage est le suivant : une montée à 700 °C avec une vitesse de 10 °C/min, puis une montée à la température d'expérience de 860 °C avec une vitesse de 5 °C/min et un maintien à cette température pendant 30 min. Le refroidissement est naturel jusqu'à la température ambiante.

L'essentiel des expériences de mouillage a été fait en utilisant des gouttes d'alliage eutectique cuivre-argent d'une masse de 30 à 100 mg préparées préalablement. Leur préélaboration a été réalisée par fusion de cuivre pur (99,999 % poids) et d'argent pur (99,999 % poids) sur un substrat pur d'alumine à 950 °C pendant 5 min sous vide secondaire. Les gouttes des alliages cuivre-argent-nickel et cuivre-argent-étain ont été préparées par fusion préalable des feuilles enroulées de brasures commerciales. En ce qui concerne les brasures réactives utilisées (alliages contenant du titane), elles n'ont subi aucune préparation préalable du fait de leur réactivité avec pratiquement tous les substrats. Le tableau 2.2 présente les principales caractéristiques des brasures étudiées données par le fournisseur : compositions nominales et températures de solidus et de liquidus.

Les substrats utilisés pour les expériences de mouillage étaient :

(i) des carrés d'une surface de 15 x 15 mm², d'épaisseur 0,4-1 mm, de cinq aciers austénitiques inoxydables de composition chimique différente par leur teneur en carbone, en titane ou en molybdène (tableau 2.3). D'autres éléments contenus dans ces aciers sont (en % poids) : Cr : 16-20 ; Ni : 8-14 ; Mn ≈ 2 ; Si ≈ 0,75-1 ; P ≈ 0,04 ; S ≈ 0,03 ;

(ii) des plaquettes de cuivre de pureté 99,99 % de la société Vignon Choquit et de dimensions 15 mm x 15 mm x 1,5 mm.

Tableau 2.2. Composition massique, température de solidus (T_S) et de liquidus (T_L) des brasures utilisées

Nom commercial	Fournisseur	Composition nominale				
		Ag, pds%	Cu, pds%	Autres, pds%	T_S , °C	T_L , °C
Cusil	Wesgo	72	28	-	780	780
Nicusil-3	Wesgo	71,15	28,1	0,75 Ni	780	795
Cusiltin-5	Wesgo	68	27	5 Sn	743	760
Cusil ABA	Wesgo	63	35,25	1,75 Ti	780	815
CB4	Brazetec	70,5	26,5	3 Ti	780	805
Incusil ABA	Wesgo	59	27,25	1,25 Ti, 12,5 In	605	715

Tableau 2.3. Contenu des aciers en carbone, titane et molybdène

acier	C (% en poids)	Ti (% en poids)	Mo (% en poids)
316L	0,03	-	2
316	0,08	-	2
304L	0,03	-	-
321	0,08	5xC	-
316Ti	0,09	5xC	2

2.5.1. Polissage et caractérisation topologique de la surface des substrats

Les substrats utilisés pour les expériences de mouillage ont été légèrement polis avec une pâte diamantée de 3 μm avant l'expérience. La caractérisation de la rugosité de surface polie et non polie des aciers sur l'ensemble de l'échantillon ($\sim 10\text{ mm}$) a été effectuée par un rugosimètre mécanique permettant de mesurer la rugosité moyenne et la rugosité totale. La rugosité moyenne R_a est définie comme la moyenne arithmétique des écarts absolus du profil

de la surface par rapport au plan médian et la rugosité totale R_t est la distance verticale entre le point le plus haut et le point le plus bas de la surface inspectée. La rugosité moyenne R_a des substrats est donnée dans le tableau 2.4. La rugosité totale R_t de ces substrats est 5 à 10 fois supérieure à la rugosité moyenne R_a . Un exemple de profil de rugosité est donné sur la figure 2.7. Le polissage a peu modifié la rugosité initiale mais il a permis de supprimer la couche native d'oxyde (film passif) et d'assurer un état de surface reproductible. Néanmoins, il est bien connu qu'à température ambiante une surface fraîche d'acier inoxydable est recouverte instantanément par un film nanométrique d'oxyde (voir aussi le paragraphe suivant).

Tableau 2.4. Rugosité moyenne des plaquettes d'acier et du cuivre mesurée dans deux directions perpendiculaires avant et après polissage

substrats	avant polissage		après polissage	
	R_a verticale, nm	R_a horizontale, nm	R_a verticale, nm	R_a horizontale, nm
316L	40	50	40	45
316	90	110	80	85
304L	110	120	105	110
321	270	280	185	235
316Ti	115	120	100	120
Cu	210	270	135	180

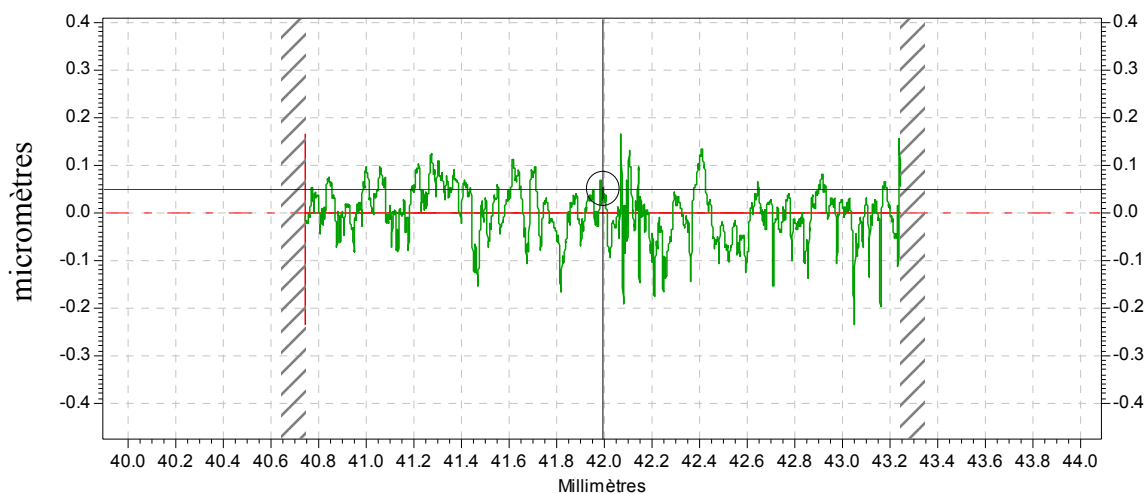


Figure 2.7. Etat de surface 2D du substrat d'acier 316L après polissage. Profilométrie optique ($R_a=45$ nm, $R_t=400$ nm)

2.5.2. Caractérisation chimique de la surface des aciers

La caractérisation chimique de la surface des aciers a été effectuée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les analyses réalisées sur les aciers 316L et 316Ti ont révélé que l'épaisseur du film passif est d'environ 2 nm avec une composition qui correspond à un oxyde complexe de Fe-Cr riche en Fe. Ces éléments étaient également présents sur la surface sous forme d'hydroxydes avec un rapport hydroxyde/oxyde proche de 0,6. Notons que les hydroxydes ne sont pas stables quand les aciers sont chauffés sous vide secondaire. De plus, aux températures supérieures à 500 °C, la surface de ces aciers est fortement enrichie en oxyde de Cr [3] tandis que pour les aciers 321 et 316Ti le film passif contient également du Ti. Ceci a été trouvé dans [3] et confirmé dans la présente étude par analyse XPS d'un acier 321 ayant subi un traitement thermique à 860 °C pendant 30 min (figure 2.8).

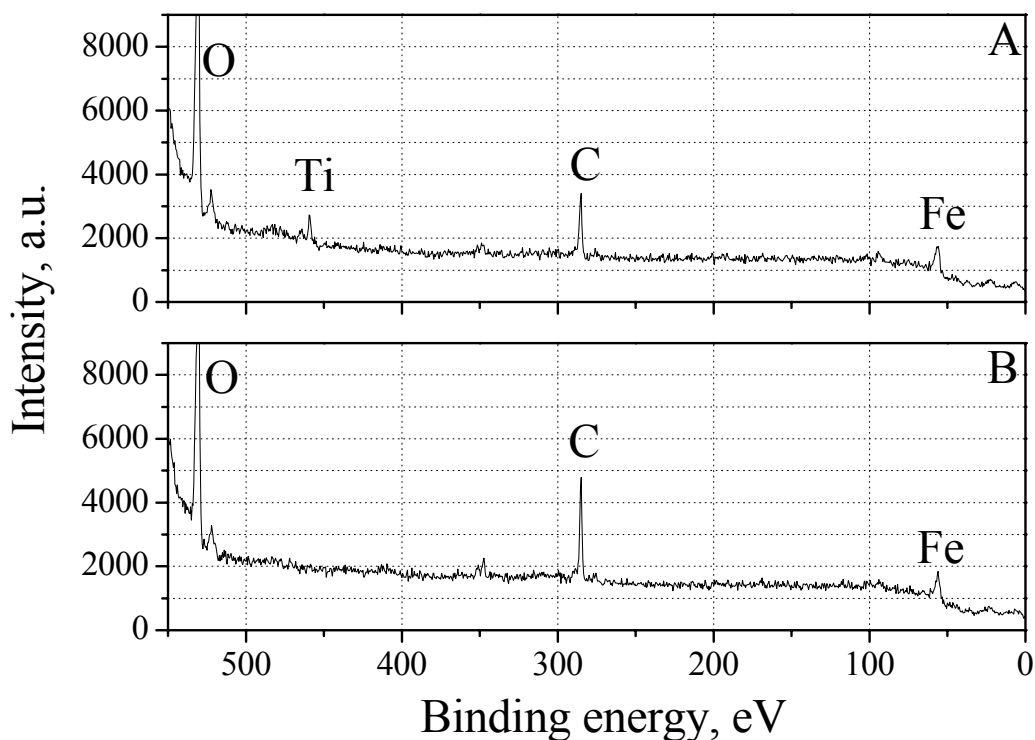
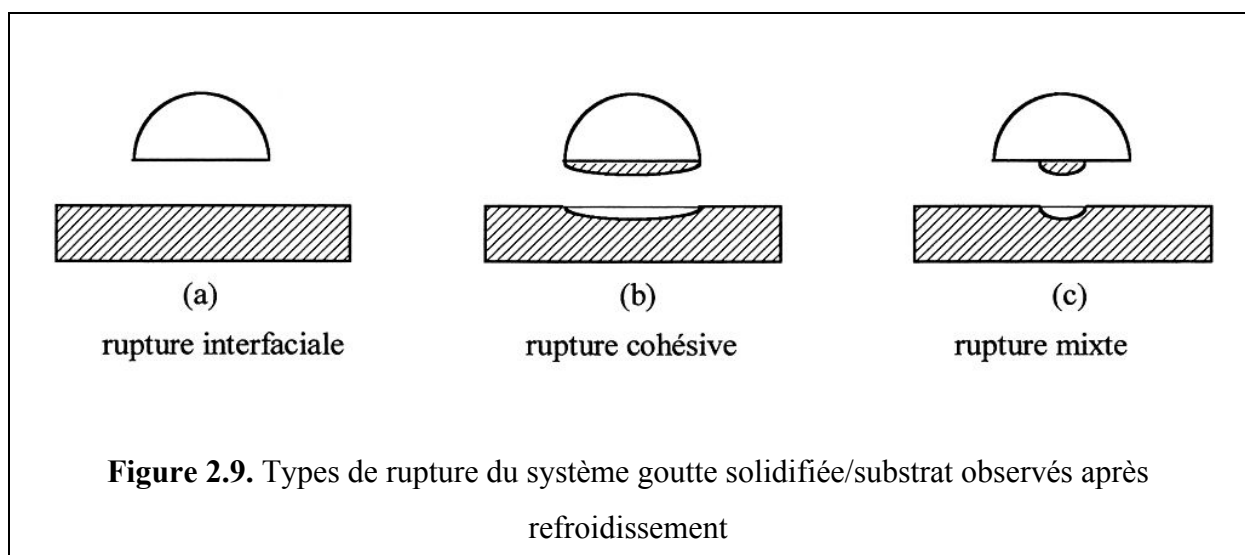


Figure 2.8. Parties des spectres XPS de la surface d'un acier 321 avec (a) et sans (b) traitement thermique sous vide secondaire (ces parties de spectres ne contiennent pas le pic principal du Fe situé à 707,3 eV ni les pics caractéristiques du Cr)

2.6. Caractérisation des échantillons de goutte posée

Les expériences physico-chimiques de mouillage donnent aussi une information qualitative sur la force mécanique de la liaison métal/céramique. En effet, lors du refroidissement, la goutte solidifiée est soumise à des contraintes générées par la différence entre les coefficients d'expansion thermique du substrat et de l'alliage. Sous l'effet de ces contraintes la goutte solidifiée peut adhérer sur le substrat ou s'en détacher. On distingue trois types de rupture : cohésive, interfaciale ou mixte (figure 2.9). Une goutte adhérente au substrat ou une rupture cohésive sont la preuve d'une bonne tenue mécanique de l'interface alliage/céramique. En effet, la rupture cohésive signifie que l'interface est plus forte que le substrat lui-même.



Les échantillons (substrat et alliage) sont pesés avant et après l'expérience pour déterminer la perte de masse par évaporation.

Les échantillons sont enrobés dans de la résine et tronçonnés par un disque diamanté d'épaisseur de 0,15 mm (figure 2.10). L'enrobage préliminaire des échantillons est nécessaire pour éviter leur rupture lors de la découpe. Après la découpe, les échantillons sont réenrobés et polis tout d'abord avec un disque diamanté (taille des grains 20 μm), puis consécutivement avec des pâtes diamantées ayant des tailles de grains de 15, 6 et 1 μm .

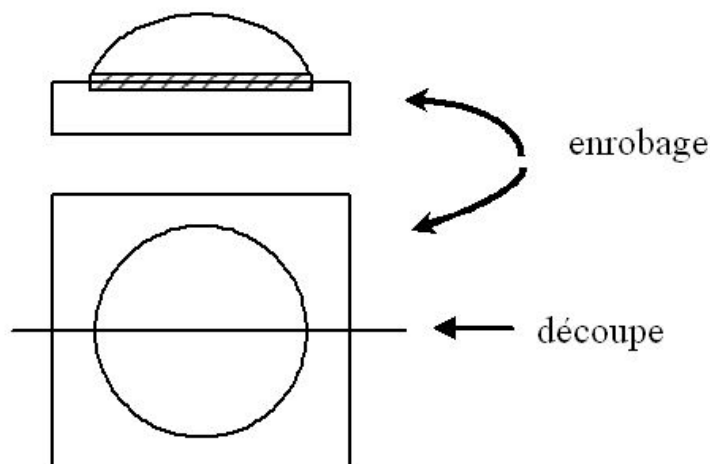


Figure 2.10. Méthode de préparation des échantillons pour la caractérisation des interfaces

Les échantillons sont examinés tout d'abord au microscope optique (de résolution maximale x2000). Ce microscope est lié à un appareil photo et un ordinateur qui permet, à l'aide du logiciel Olympus C-W95, de prendre des microphotographies numériques (1600x1200) à partir de la surface de l'échantillon. Puis les échantillons sont analysés au microscope électronique à balayage (MEB) LEO Stereoscan 440 muni d'un spectromètre de rayons X à sélection d'énergie (EDXS) permettant une microanalyse semi-quantitative.

Chaque fois que nous avons eu besoin d'analyses chimiques locales plus quantitatives, nous avons utilisé la microsonde Castaing.

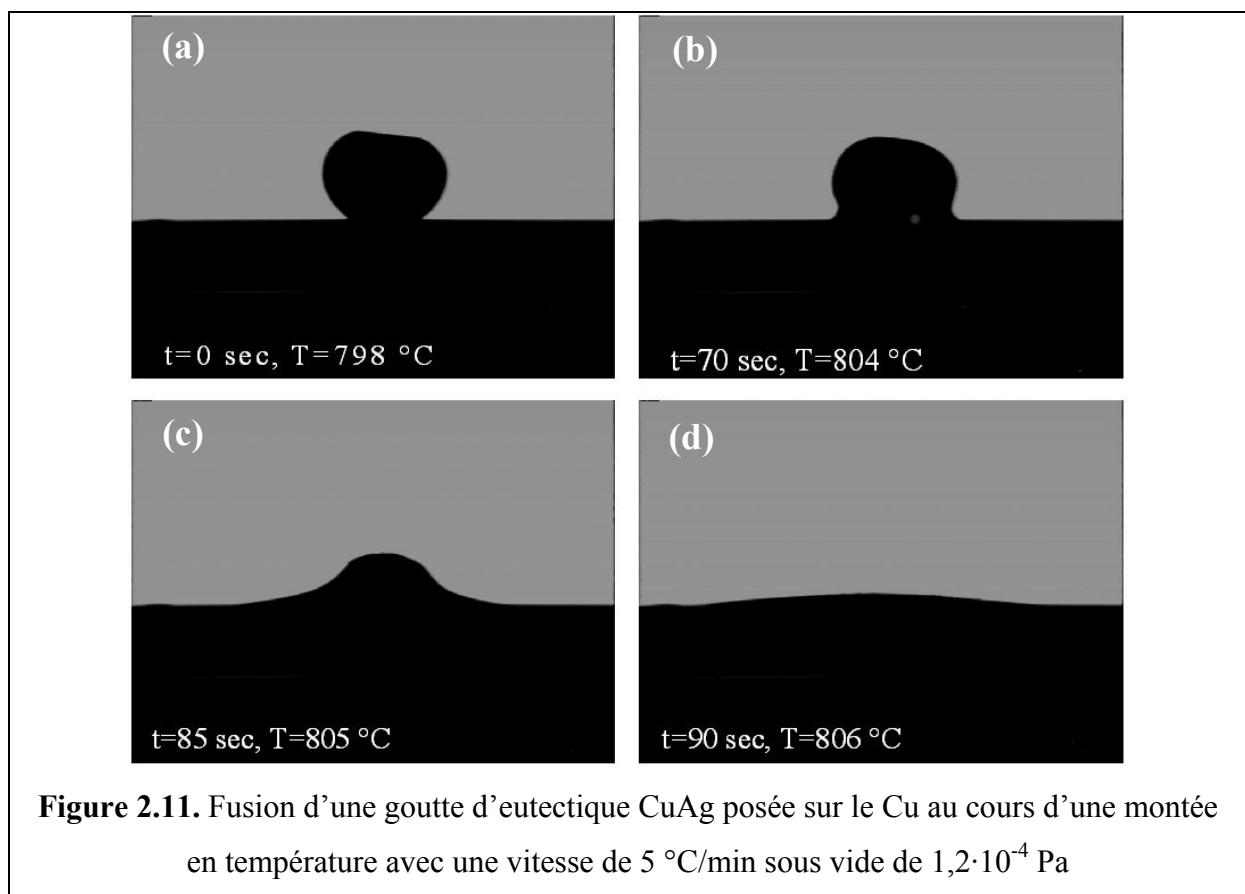
2.7. Résultats de mouillage

2.7.1. Expériences préliminaires

Deux expériences préliminaires de mouillage ont été réalisées avec des substrats de cuivre pur et d'acier 321 (l'acier de référence dans ce travail) en utilisant des gouttes cuivre-argent au cours d'une montée continue en température jusqu'à 950 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Les différentes étapes de ces expériences sont illustrées sur la figure 2.11 pour le cuivre et sur la figure 2.12 pour l'acier 321.

2.7.1.1. Cuivre

Dès le début de fusion de la goutte à sa base (figure 2.11b) la forme du ménisque indique que l'alliage mouille bien le cuivre. Puis la fusion progresse en même temps que l'étalement de la goutte, et en 90 secondes nous avons un mouillage presque parfait (figure 2.11d). Dans cette expérience, réalisée sur une surface non-oxydée (l'oxyde de cuivre n'est pas stable à 800 °C sous vide secondaire), la vitesse d'étalement est limitée par la fusion de la goutte.



2.7.1.2. Acier 321

Contrairement au cas du cuivre les figures 2.12 et 2.13 montrent que l'angle de contact à la fusion de l'alliage est largement supérieur à 90° et qu'il varie peu en fonction du temps, donc en fonction de la température, jusqu'à 840 °C.

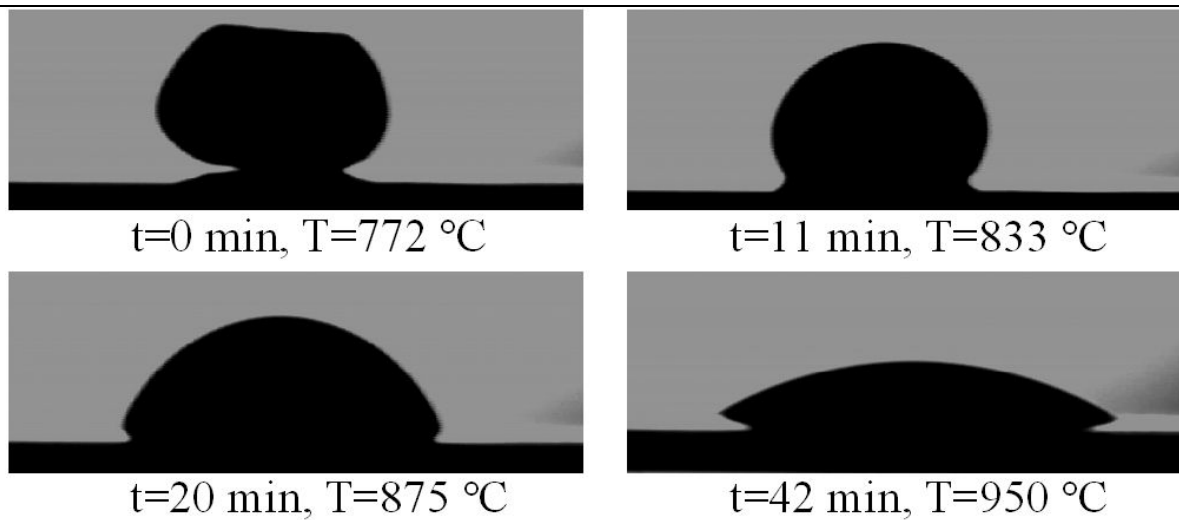


Figure 2.12. Fusion d'une goutte d'eutectique CuAg posée sur l'acier 321 au cours d'une montée en température avec une vitesse de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous vide de $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

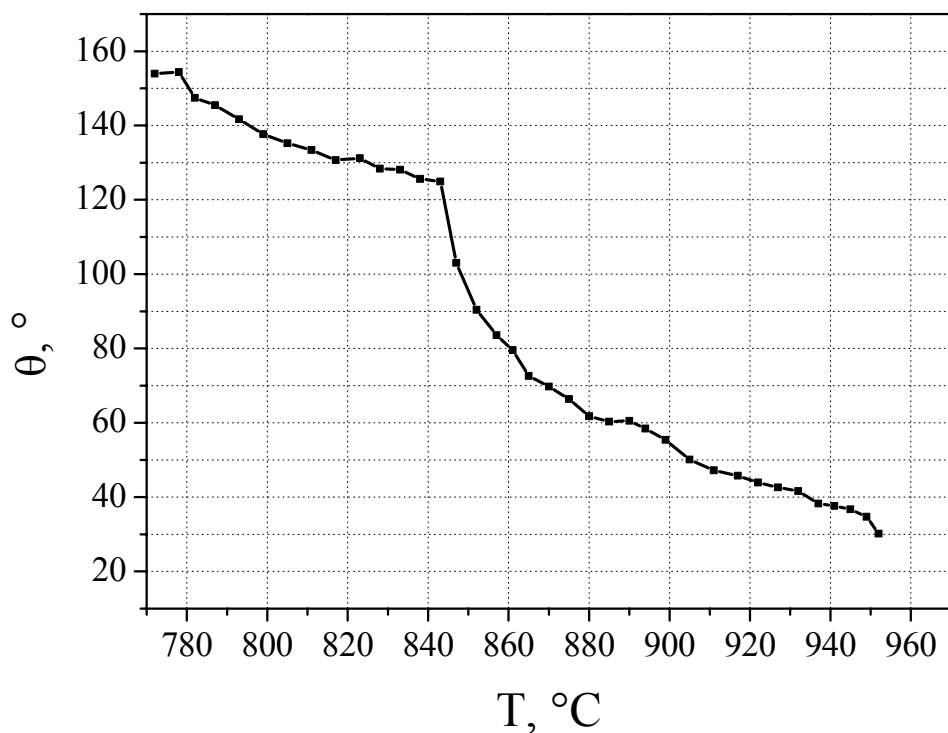


Figure 2.13. Angle de contact en fonction de la température pour une goutte d'alliage eutectique cuivre-argent sur l'acier 321, lors d'une montée continue à $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous vide de $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

L'angle de contact mesuré à la fusion est donc l'angle sur une surface oxydée. A partir de 840 °C, l'angle de contact diminue, d'abord rapidement puis plus lentement pour atteindre finalement à 950 °C un angle proche de 30° indiquant un excellent mouillage. Nous remarquons que la courbe $\theta(T)$ a une allure très proche de celle donnée sur la figure 2.1 obtenue par McGurran et Nicholas [1] pour le même système et avec la même vitesse de montée en température. La seule différence est le niveau du vide secondaire, $6,5 \cdot 10^{-5}$ Pa pour notre expérience, $6 \cdot 10^{-4}$ Pa pour l'expérience de [1]. Toutefois la température du début d'étalement lors de notre expérience est légèrement inférieure à celle de la figure 2.1 (840 °C contre 860 °C) et l'angle de contact à 950 °C est 30°, bien inférieur à celui obtenu par McGurran et Nicholas à cette température (55°).

Par la suite, nous allons étudier la variation de l'angle de contact en fonction du temps à température constante, égale à 860 °C.

2.7.2. Etalement isotherme de l'alliage cuivre-argent sur l'acier 321

La figure 2.14 présente la variation de l'angle de contact et du rayon à la base d'une goutte cuivre-argent sur l'acier 321 pendant une montée en température de 860 °C dans le four alumine sous vide $P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa. L'angle de contact initial θ_0 observé à la fusion est très supérieur à 90° et ne change pratiquement pas pendant les 15 premières minutes. A $T=855$ °C l'angle de contact θ commence à diminuer rapidement avec une vitesse d'étalement $U=dr/dt$ égale à 240 $\mu\text{m}/\text{min}$ jusqu'à un angle noté $\theta_M \approx 55^\circ$. Ensuite l'angle de contact continue à diminuer mais avec une vitesse beaucoup plus faible (10 $\mu\text{m}/\text{min}$ environ) jusqu'à un angle final $\theta_F=39^\circ$ observé après 30 minutes à 860 °C.

2.7.3. Reproductibilité

La figure 2.15 illustre les cinétiques d'étalement de l'alliage cuivre-argent sur l'acier 321 en terme de θ et r pour trois expériences indépendantes réalisées dans le four alumine à 860 °C sous vide de $(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ Pa. Les courbes ont la même allure générale, le même angle de contact final $\theta_F=(35 \pm 4)^\circ$ et présentent une température de début d'étalement égale à $T=(850 \pm 5)$ °C. La seule différence est la valeur finale du rayon r mais cette différence s'explique facilement par les masses de gouttes utilisées. Par la suite nous ne donnerons que les courbes $\theta(t)$.

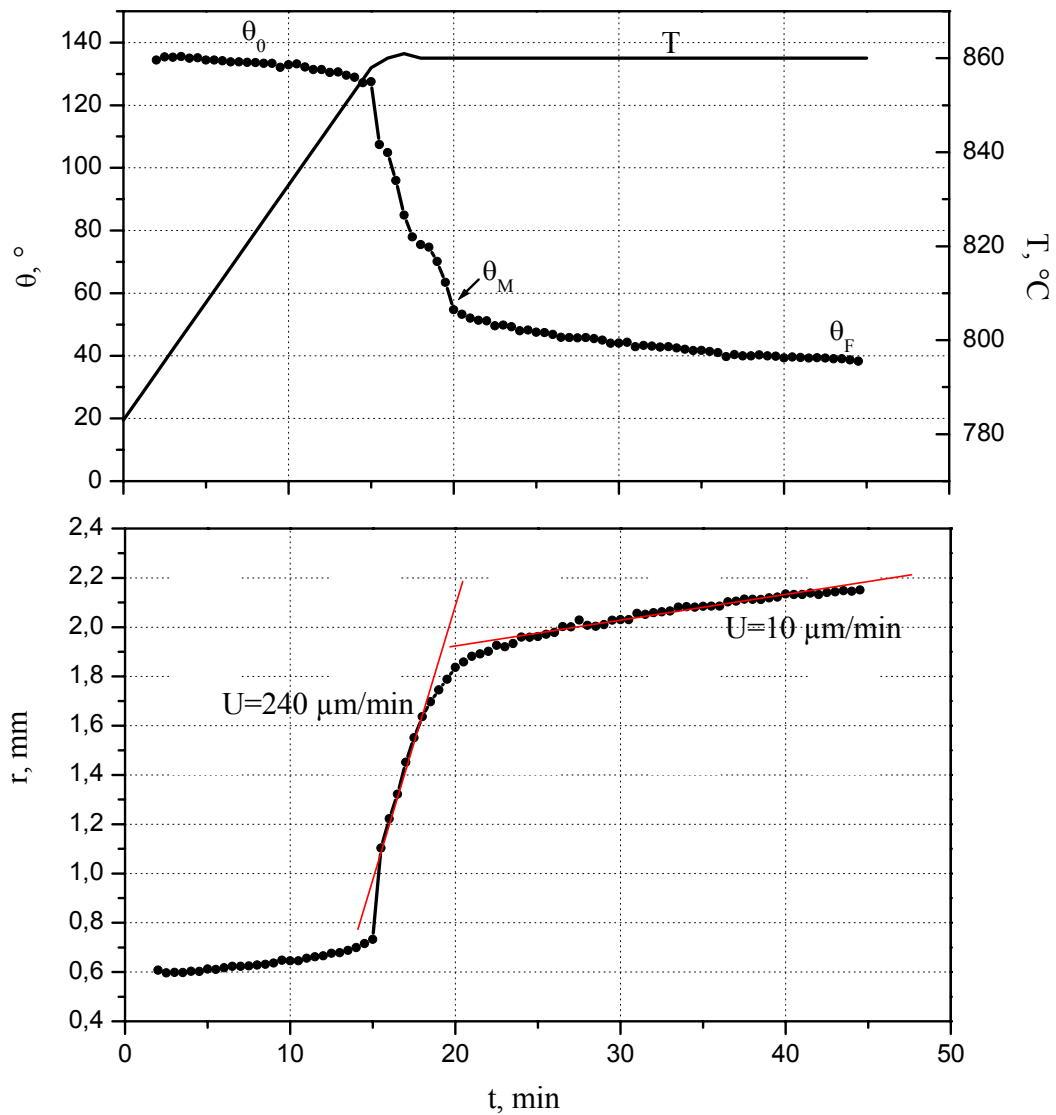


Figure 2.14. Angle de contact, rayon de la goutte à sa base et température en fonction du temps pour l'alliage eutectique cuivre-argent sur l'acier 321 dans le four alumine sous vide de $9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Les angles θ_0 , θ_M , θ_F sont définis dans le texte

2.7.4. Effet de l'atmosphère du four

Quand l'expérience de goutte posée a été réalisée dans le four métallique sous un meilleur vide que le vide du four alumine, l'allure de la courbe de mouillage obtenue est pratiquement la même mais le début d'étalement a lieu à une température plus faible de 50 °C (figure 2.16). Par ailleurs, les angles θ_M et θ_F sont de 15-20° inférieurs aux angles mesurés dans le four alumine.

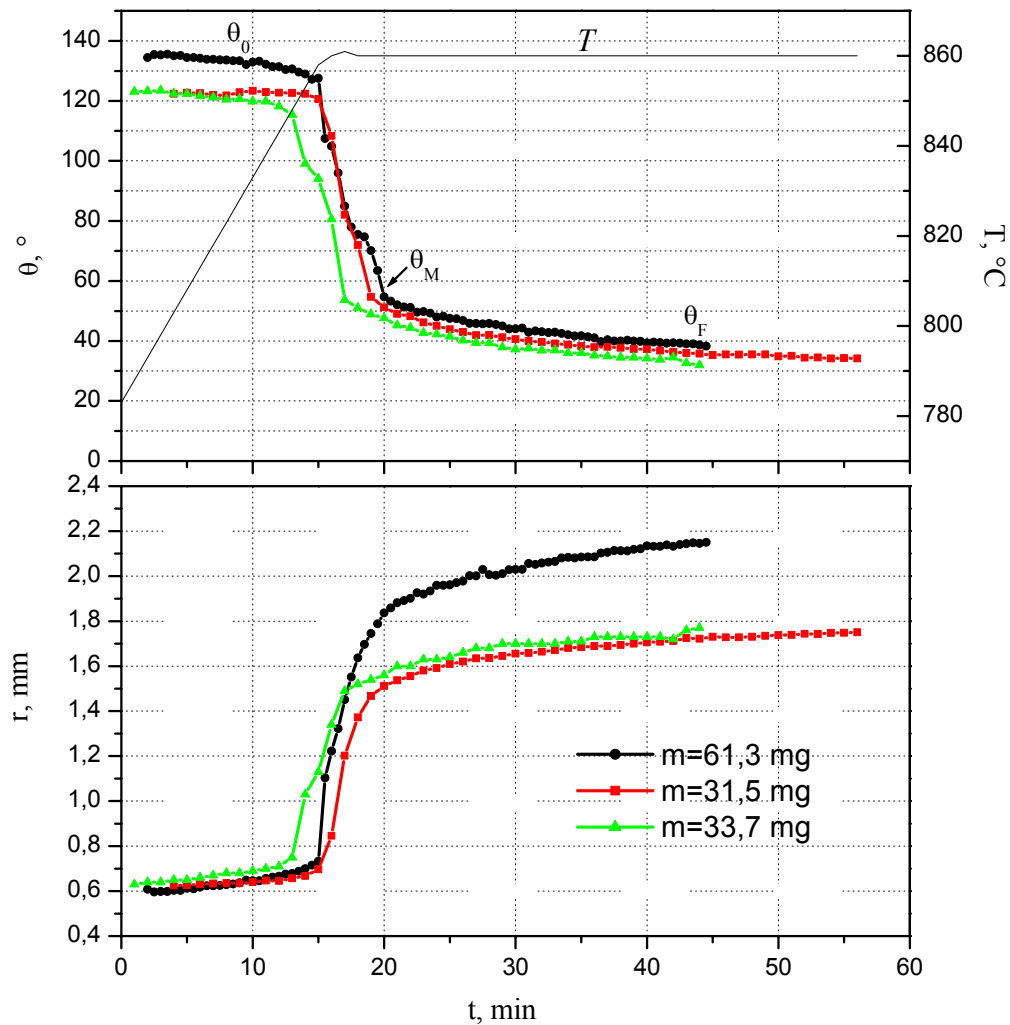


Figure 2.15. Reproductibilité des cinétiques d'étalement (courbes $\theta(t)$ et $r(t)$) pour trois gouttes d'alliage eutectique cuivre-argent de masse m sur l'acier 321 dans le four alumine sous vide de $(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ Pa

2.7.5. Effet de l'état de surface du substrat

Deux expériences ont été effectuées dans le four alumine sur deux substrats d'acier 321, l'un poli légèrement juste avant l'expérience, l'autre sans polissage. On rappelle que pour le substrat poli l'épaisseur de la couche passive est de l'ordre de 2 nm (paragraphe 2.5.2). Le deuxième substrat est resté en contact avec l'air à la température ambiante pendant plusieurs mois, ce qui a conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche passive (indiquée par la perte de l'éclat métallique). Mais cette augmentation est très limitée, au maximum de quelques nanomètres. Les résultats de la figure 2.17 montrent que le vieillissement n'affecte pas les courbes de mouillage.

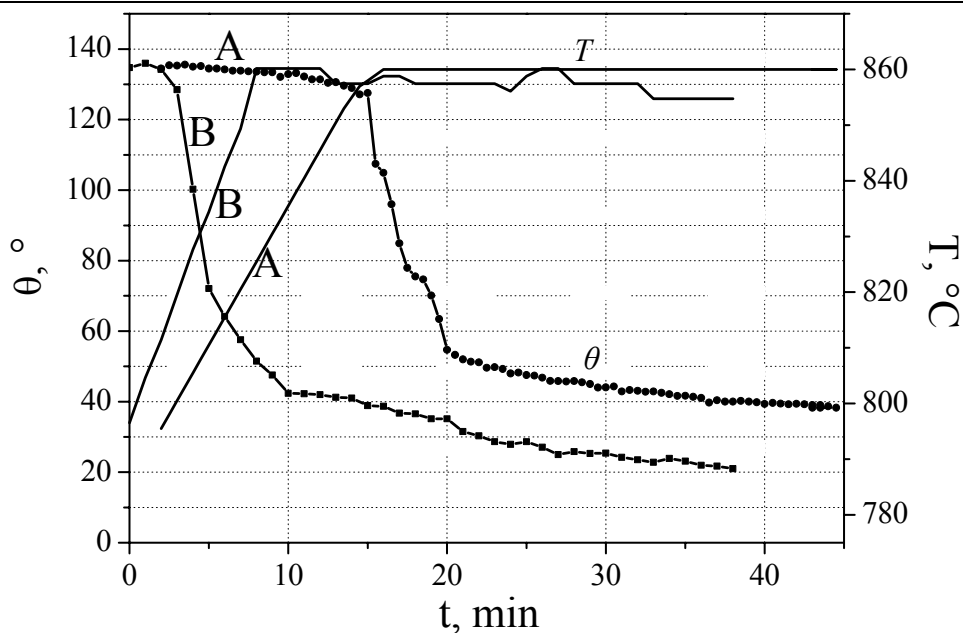


Figure 2.16. Comparaison des courbes de mouillage d'alliage eutectique CuAg obtenues par la méthode de la goutte posée dans le four alumine ($P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa, courbes A) et dans le four métallique ($P=3 \cdot 10^{-5}$ Pa, courbes B). Pour chaque courbe on donne la courbe $T(t)$ correspondante

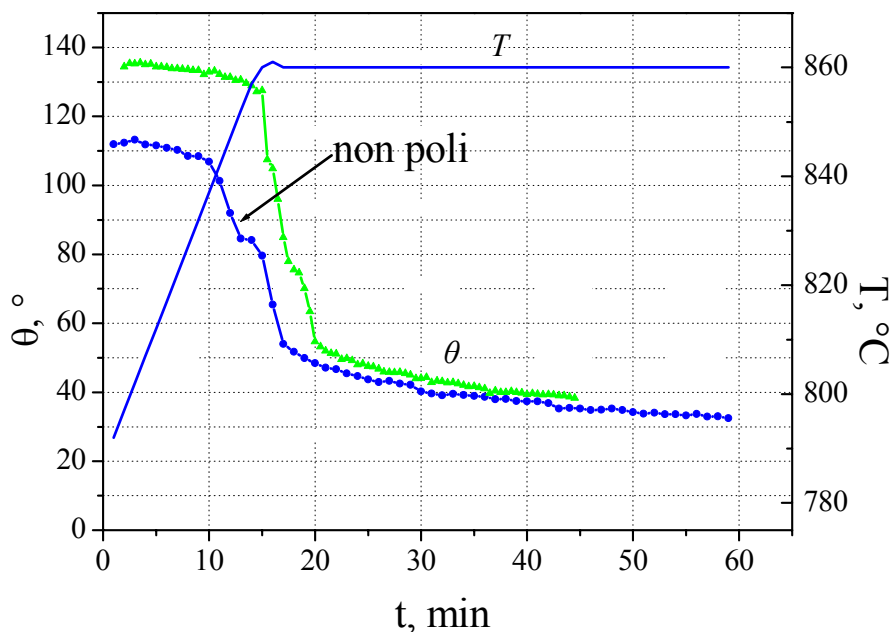


Figure 2.17. Angle de contact et température en fonction du temps pour l'alliage eutectique cuivre-argent sur l'acier 321 poli et non poli. Four alumine, $P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa

2.7.6. Effet de la composition de la brasure

2.7.6.1. Influence des ajouts de Ni et Sn

Une expérience de goutte posée effectuée dans le four alumine sur l'acier 321 avec un alliage eutectique cuivre-argent avec 0,75 % en poids de nickel n'a montré aucun effet mesurable du nickel sur le mouillage (figure 2.18). Mais il est possible que le nickel, même à faible teneur, puisse modifier le comportement mécanique du système ou d'autres propriétés de la brasure, par exemple sa résistance à la corrosion. Quant à l'étain, sa présence dans l'alliage eutectique cuivre-argent à une teneur de 5 % en poids n'a d'effet que de diminuer la température de fusion de l'alliage (sur la figure 2.19 on voit en effet que le premier angle mesuré est à 765 °C).

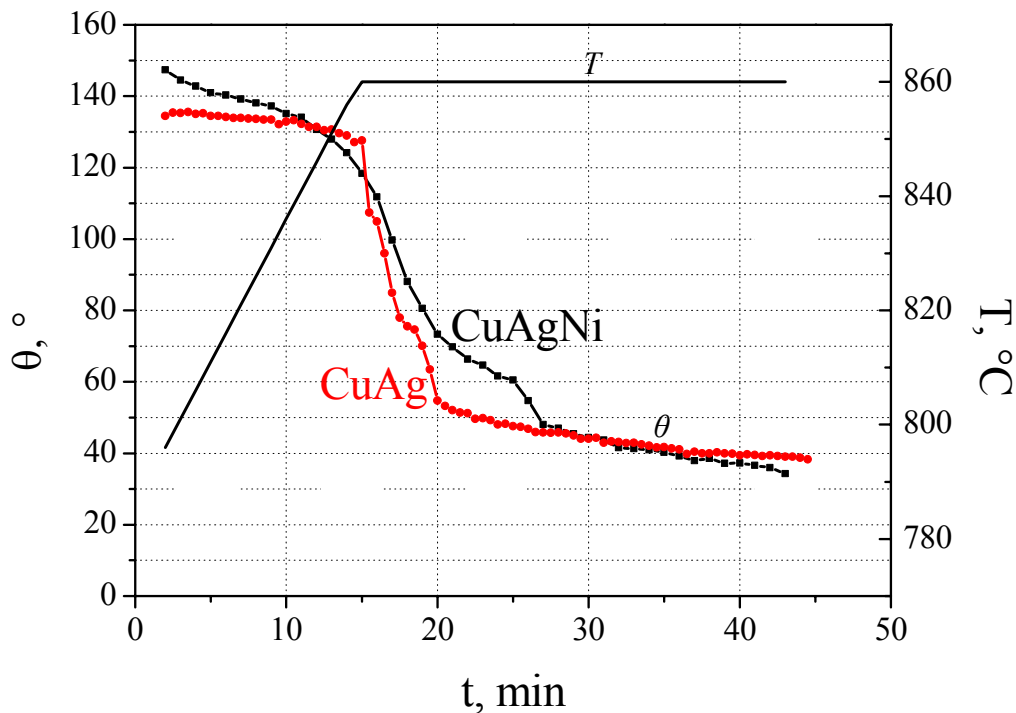


Figure 2.18. Angle de contact et température en fonction du temps pour les alliages CuAgNi (0,75 % en poids de Ni) et eutectique CuAg sur le même acier 321. Four alumine. $P=9,2 \cdot 10^{-5}$ Pa

L'absence d'effet mesurable de Ni et Sn sur le mouillage de l'acier ne confirme pas les résultats des tests de mouillabilité de Keller et al. (tableau 2.1). La tension de surface du nickel, extrapolée à 860 °C à partir de sa température de fusion, est très supérieure à celles du cuivre et de l'argent (2087 mJ·m⁻² contre 1398 mJ·m⁻² et 927 mJ·m⁻² [8, p.145]). Pour cette

raison, de faibles additions de cet élément dans l'alliage cuivre-argent n'ont pratiquement aucun effet sur la tension de surface de cet alliage. De plus le nickel est contenu dans tous les aciers inoxydables étudiés dans ce travail à des teneurs de 8 % à 14 % en poids. Par conséquent il n'y a pas de raison thermodynamique pour que l'ajout de 1 % en poids de cet élément dans le liquide provoque une modification de l'énergie interfaciale solide-liquide du système. Pour ce qui est de l'étain, l'addition de cet élément dans le cuivre-argent conduit à une diminution de σ_{LV} de l'alliage cuivre-argent estimée à 30-50 mN.m⁻¹ [9]. Sur la base de l'équation de Young cette diminution aurait provoqué une diminution de 3-5° de l'angle de contact $\theta_F=35^\circ$ (de l'alliage eutectique cuivre-argent). C'est un effet faible, de l'ordre de grandeur de la dispersion des résultats expérimentaux sur θ_F . La discussion précédente permet de comprendre l'absence d'effet mesurable des additions de Ni et de Sn sur la mouillabilité de l'acier 321 observée expérimentalement.

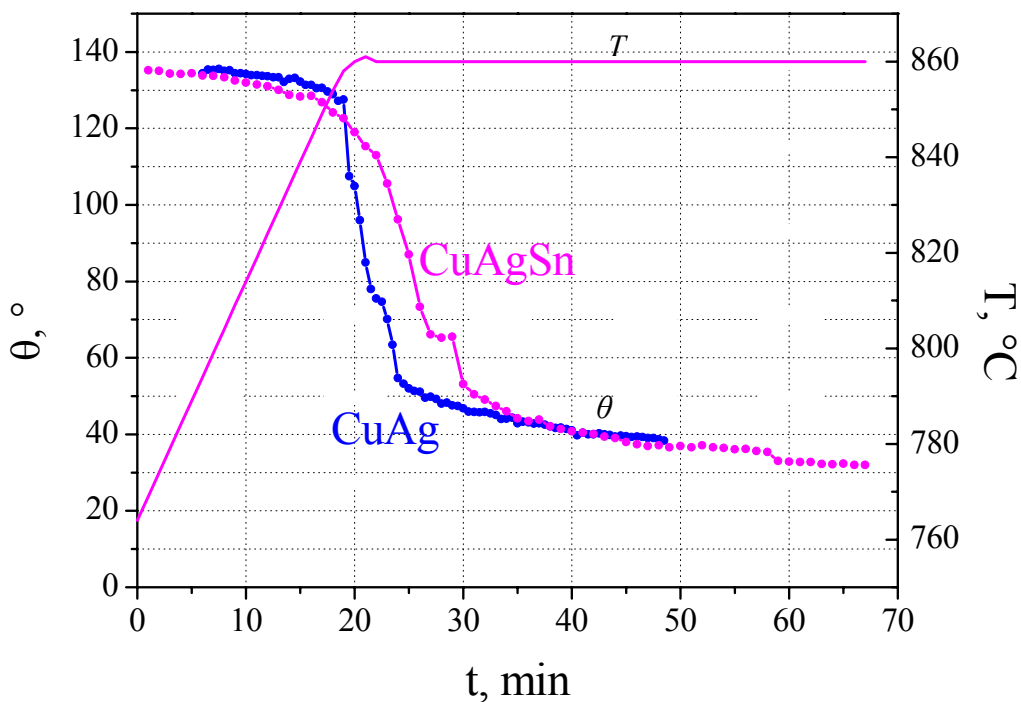


Figure 2.19. Angle de contact et température en fonction du temps pour les alliages CuAgSn (5 % en poids de Sn) et eutectique CuAg sur le même acier 321. Four alumine. $P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa

2.7.6.2. Influence des ajouts de Ti

Du fait de la réactivité du Ti avec pratiquement tous les substrats usuels nous n'avons pas pu préélaborer de gouttes d'alliages CuAgTi et CuAgInTi par fusion sur un substrat. Nous avons donc dû réaliser une expérience de mouillage par fusion directe sur l'acier avec une feuille de brasure CB4 pliée (alliage contenant 3 % en poids de Ti, tableau 2.2).

Pour apprécier les conséquences de ce changement de procédure sur les courbes de mouillage, nous avons réalisé une expérience avec une brasure pliée de CuAg (figure 2.20). A la fusion, la forme initiale défavorable de l'alliage conduit à un angle de contact de « recul » ($\cong 70^\circ$) qui n'est pas représentatif du mouillage à cet instant de l'expérience. Cet angle ne varie pratiquement pas jusqu'à $T \cong 860^\circ\text{C}$, température à partir de laquelle θ diminue en suivant la même courbe que la goutte préélaboree. L'utilisation d'une brasure pliée ne permet pas donc d'accéder à la partie initiale de la courbe de mouillage.

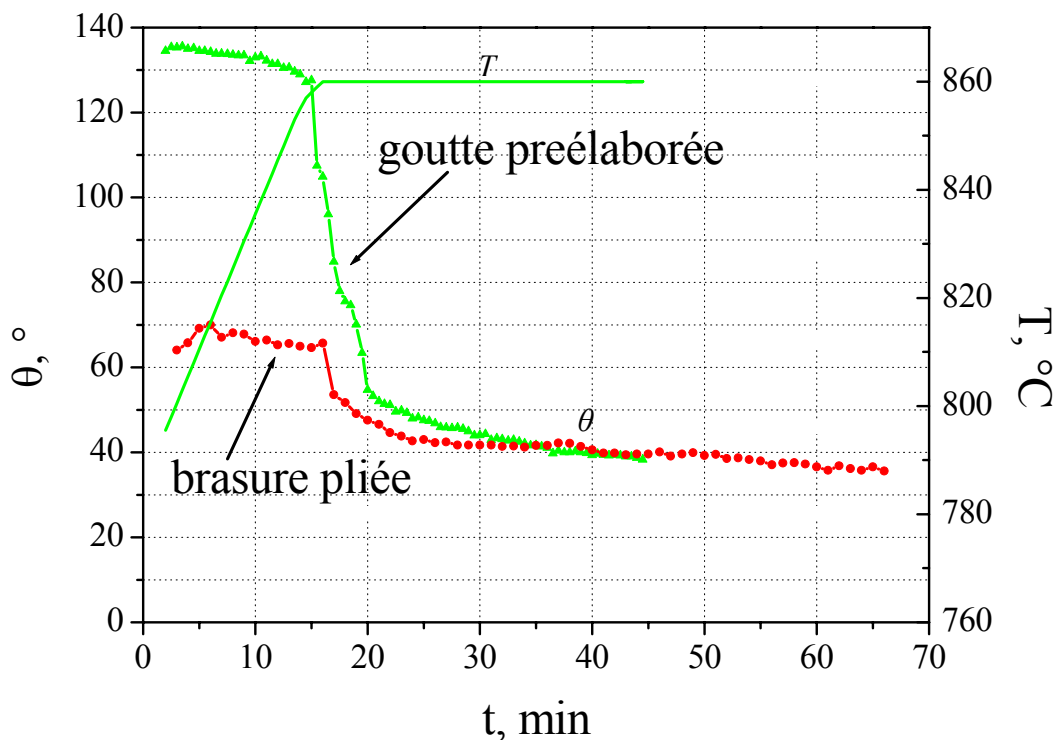


Figure 2.20. Angle de contact et température en fonction du temps pour l'alliage eutectique cuivre-argent apporté sous forme de **brasure pliée** et de goutte préélaboree. Acier 321, four alumine, $P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa

Sur la figure 2.21 nous comparons les résultats obtenus avec deux brasures pliées, l'une de l'alliage de référence CuAg, l'autre de l'alliage CuAgTi. Quand on utilise la brasure pliée de l'alliage CuAgTi nous obtenons par rapport à l'alliage CuAg deux différences essentielles (figure 2.21) :

- (i) l'angle de contact diminue immédiatement après fusion en fonction du temps, sans palier. L'oxydation n'empêche donc pas l'étalement de l'alliage CuAgTi dès 800 °C.
- (ii) l'angle final est sensiblement plus faible que pour l'alliage sans Ti.

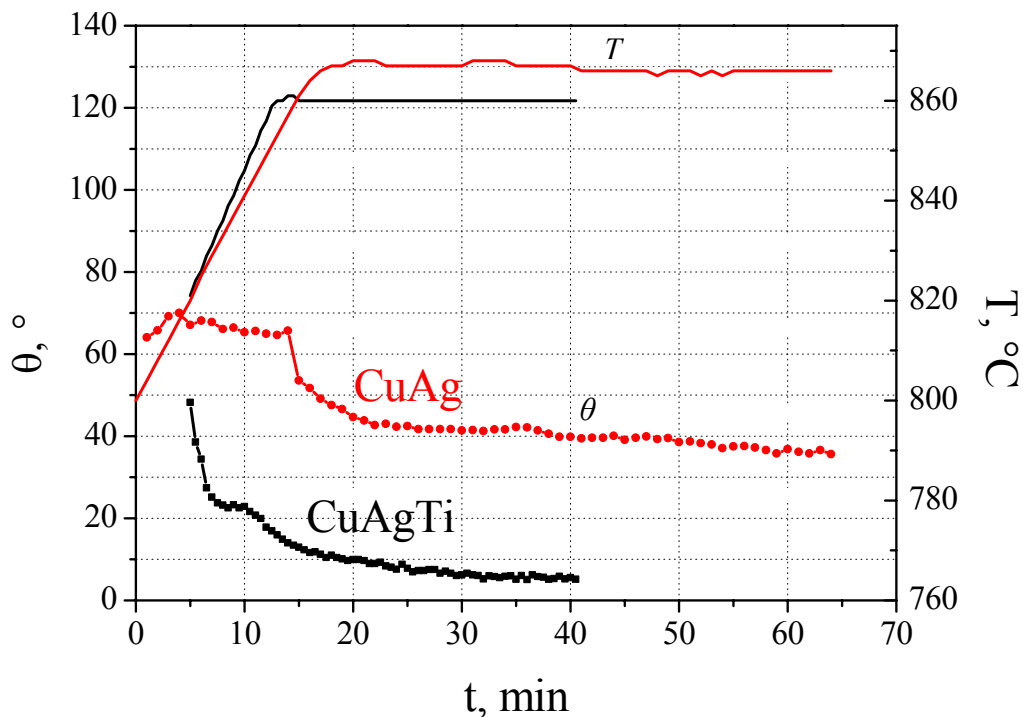


Figure 2.21. Angle de contact et température en fonction du temps pour les alliages CuAgTi (3 % en poids de Ti) et eutectique CuAg apportés sous forme de brasure pliée. Acier 321, four alumine, $P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa

2.7.6.3. Influence des additions de Ti et In à la fois

La composition de l'alliage CuAgInTi utilisé correspond à la brasure commerciale Incusil ABA contenant 1,25 % en poids de Ti et 12,5 % en poids de In (tableau 2.2). Cette brasure permet de réaliser une expérience à une température plus faible que pour l'alliage sans indium (tableau 2.2) et de ce fait permet en principe de diminuer la réactivité de l'alliage.

Après fusion d'un morceau de brasure pliée, ni l'angle de contact (figure 2.22) ni le diamètre de la goutte à sa base (non montré sur la figure) ne varient en fonction du temps pendant environ 8 minutes. Par la suite, nous observons un étalement ramenant l'angle de contact à une valeur proche de 30° en 20 minutes à 780°C (figure 2.22).

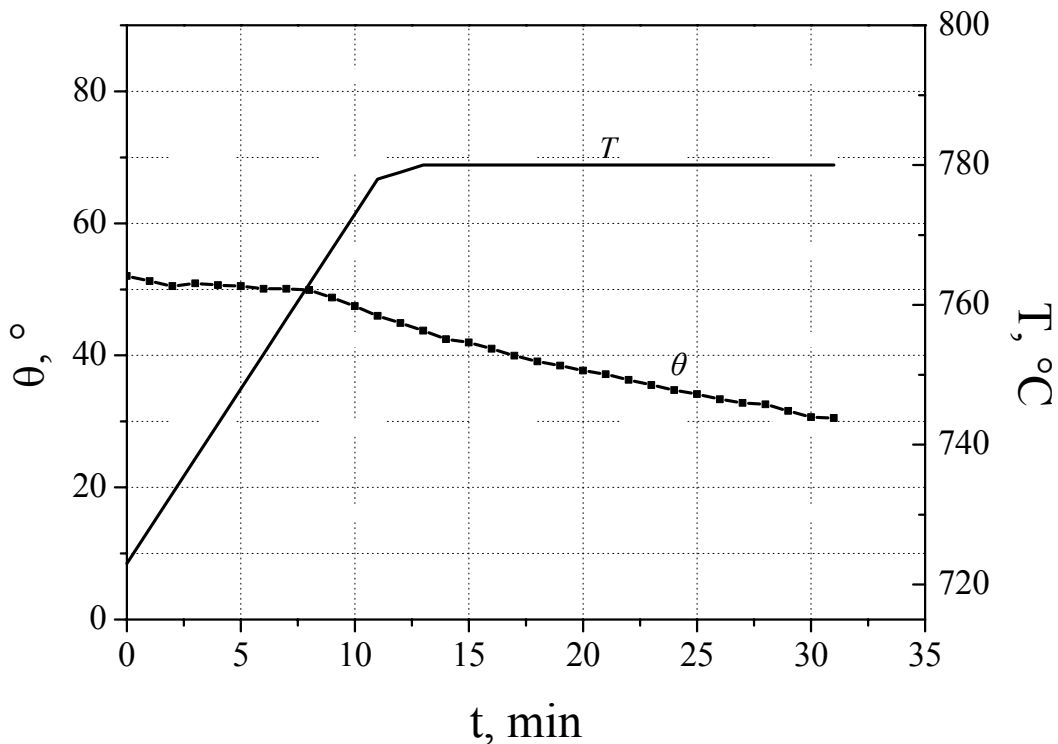


Figure 2.22. Angle de contact et température en fonction du temps pour l'alliage CuAgInTi (1,25 % en poids de Ti) apporté sous forme de brasure pliée. Acier 321, four alumine, $P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa, $T=780^\circ\text{C}$

2.7.7. Effet de la composition de l'acier

La figure 2.23 présente les résultats des expériences de goutte posée réalisées dans le four alumine pour quatre aciers différents. Les courbes de $T(t)$ sont strictement les mêmes pour toutes les expériences données dans cette figure. Bien qu'il existe une certaine différence entre les résultats obtenus pour les aciers 316Ti et 321 (et également entre les aciers 316L et 304L), la différence principale est entre les aciers qui contiennent du titane (316Ti et 321) et les aciers sans titane (316L et 304L). Les derniers sont mouillés à plus basse température et ont des angles θ_M et θ_F inférieurs de plusieurs dizaines de degrés aux valeurs observées pour les aciers qui contiennent du titane.

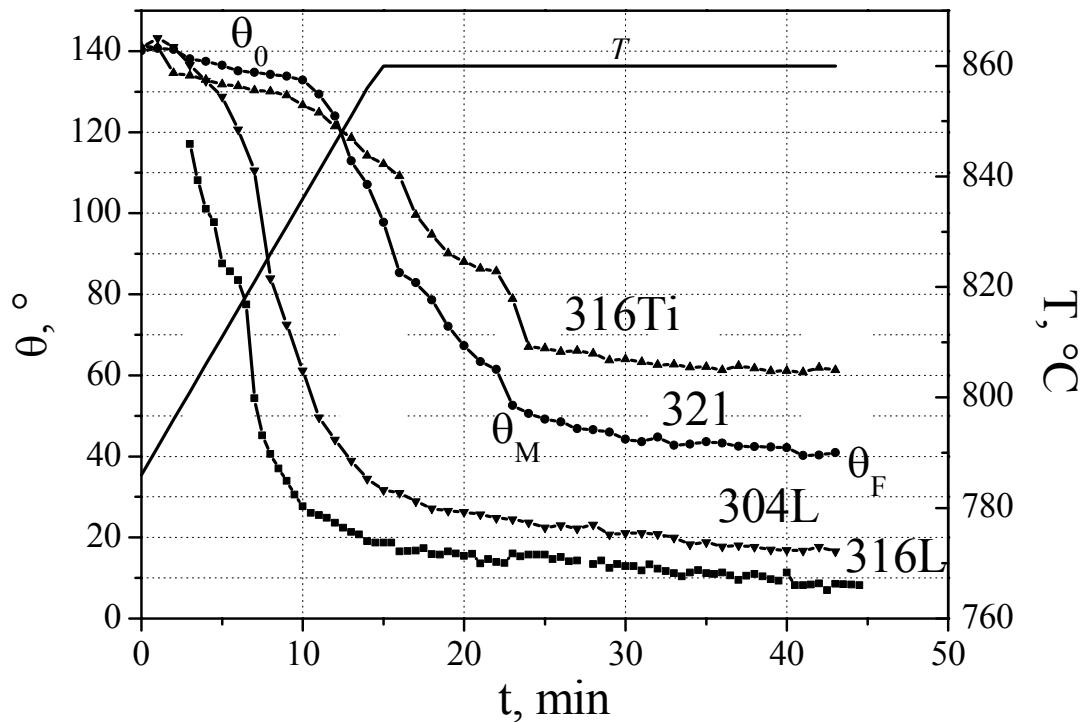


Figure 2.23. Courbes de mouillage de l'alliage eutectique cuivre-argent sur quatre aciers différents obtenues par la méthode de goutte posée dans le four alumine ($P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa) à $T=860$ °C. A titre d'exemple, on indique les angles θ_0 , θ_M , θ_F pour l'acier 321

2.7.8. Effet du carbone

Compte tenu du rôle présumé du carbone dans la désoxydation des aciers (voir la revue bibliographique du chapitre 2), une attention particulière a été prêtée pour déterminer l'effet sur les courbes de mouillage de la teneur en cet élément de l'acier. Dans ce but, deux expériences de goutte posée ont été effectuées avec les aciers 316 et 316L différant seulement par leur contenu en carbone (0,08 % poids contre 0,03 % poids, tableau 2.3). Les courbes de mouillage présentées sur la figure 2.24, obtenues lors d'une même expérience, ne montrent aucune différence notable entre les deux aciers.

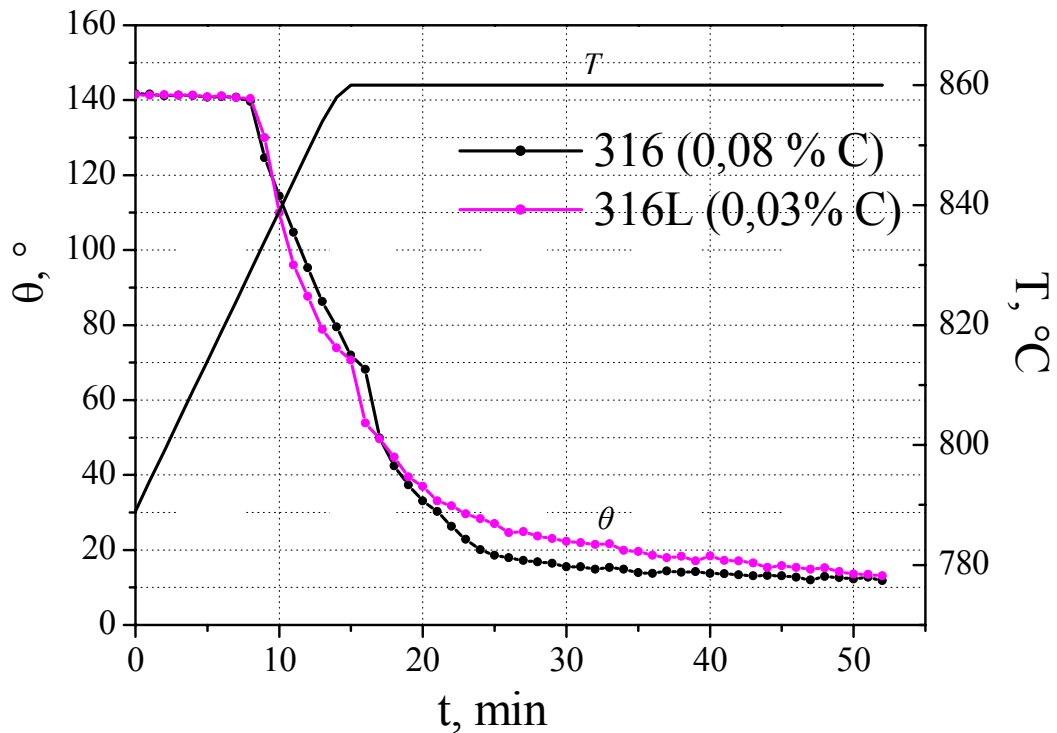


Figure 2.24. Courbes de mouillage de l'alliage eutectique cuivre-argent sur les aciers 316 et 316L obtenues par la méthode de goutte posée dans le four alumine ($P=9,7 \cdot 10^{-5}$ Pa) à $T=860^\circ\text{C}$

2.7.9. Expériences de goutte déposée

Afin de déterminer la signification des angles caractéristiques de contact sur les courbes de mouillage, deux expériences de goutte déposée ont été réalisées dans le four métallique sur des substrats d'acier 321. Nous rappelons que cette méthode consiste à former une goutte au bout d'un capillaire (voir figure 2.4) et à amener cette goutte au contact du substrat. Pour les alliages cuivre-argent nous observons alors un détachement spontané de la goutte du capillaire (figure 2.25). Dans la première expérience, trois gouttelettes ont été déposées à 820°C directement sur les substrats 321 aux temps 0, 30 et 60 minutes (où le temps zéro est le temps de déposition de la première goutte). La variation des angles de contact en fonction du logarithme du temps est représentée sur la figure 2.26a (l'utilisation d'une échelle logarithmique permet de dilater la courbe aux temps faibles). On peut voir qu'il y a une nette différence de l'angle de contact initial θ_0^* mesuré pour la première et la deuxième gouttelette tandis que θ_0^* est presque le même pour la deuxième et la troisième gouttelette. Dans la deuxième expérience, deux gouttelettes déposées avec un intervalle de 15 minutes à 900°C ont conduit à la même valeur $\theta_0^*=(46\pm 3)^\circ$ (figure 2.26b). Cette valeur est

presque égale à la valeur θ_0^* mesurée à 820 °C pour la deuxième et la troisième gouttelette. Pour ces deux expériences à 820 °C et 900 °C la cinétique d'étalement s'étend sur 1000 à 2000 secondes.

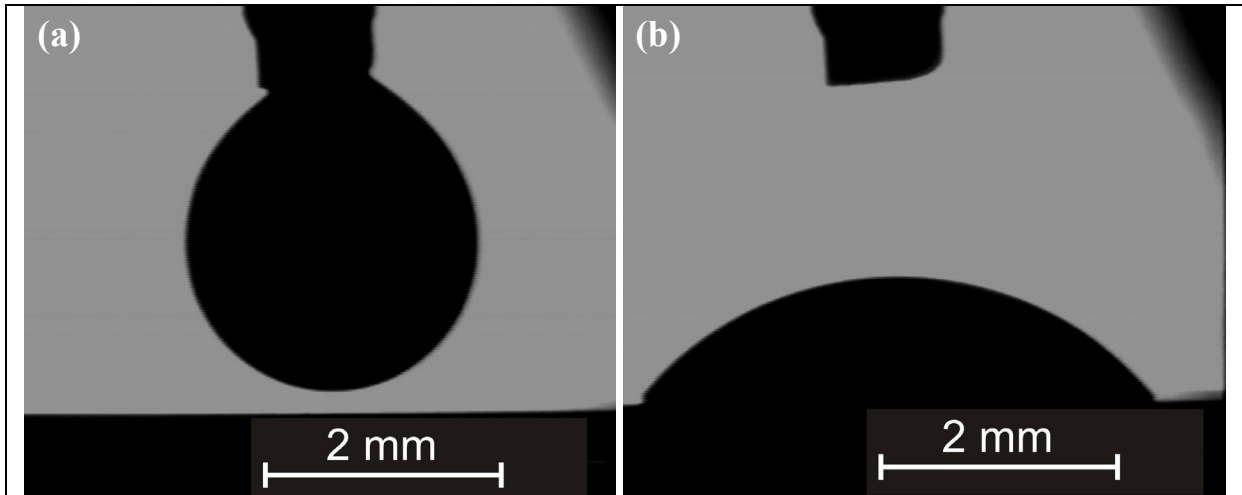


Figure 2.25. Différentes étapes du dépôt d'une goutte d'alliage eutectique cuivre-argent sur l'acier 321 à l'aide d'un introducteur capillaire : (a) extrusion d'une goutte à travers le capillaire; (b) goutte décrochée. Four métallique, 900 °C, $P=3 \cdot 10^{-5}$ Pa

2.7.10. Réactivité

2.7.10.1. Alliage eutectique cuivre-argent

Pendant les expériences de mouillage les interactions aux interfaces cuivre-argent/acier consistent tout d'abord à une pénétration limitée du liquide dans les joints de grain de l'acier. Pour l'acier 321, la profondeur de pénétration est de plusieurs microns (figure 2.27) tandis que pour les aciers 316L et 316Ti elle est seulement de quelques centaines de nanomètres (figure 2.28). Puis, il existe aussi une légère dissolution du solide dans le liquide confirmée par la présence de 1-2 at. % de fer dans les précipités du cuivre primaire. Par ailleurs, comme le montre la microanalyse EDXS, le cuivre, mais pas l'argent, diffuse dans l'acier. La présence du Cu varie, selon l'acier, entre 2 et 7 at. % à une distance jusqu'à environ cinq microns de l'interface (figure 2.27). Ces observations sont en accord avec les diagrammes de phases Fe-Cu et Fe-Ag indiquant une solubilité notable du cuivre dans le fer solide (2,9 % at. à 860 °C) mais aucune solubilité de l'argent dans le fer [10].

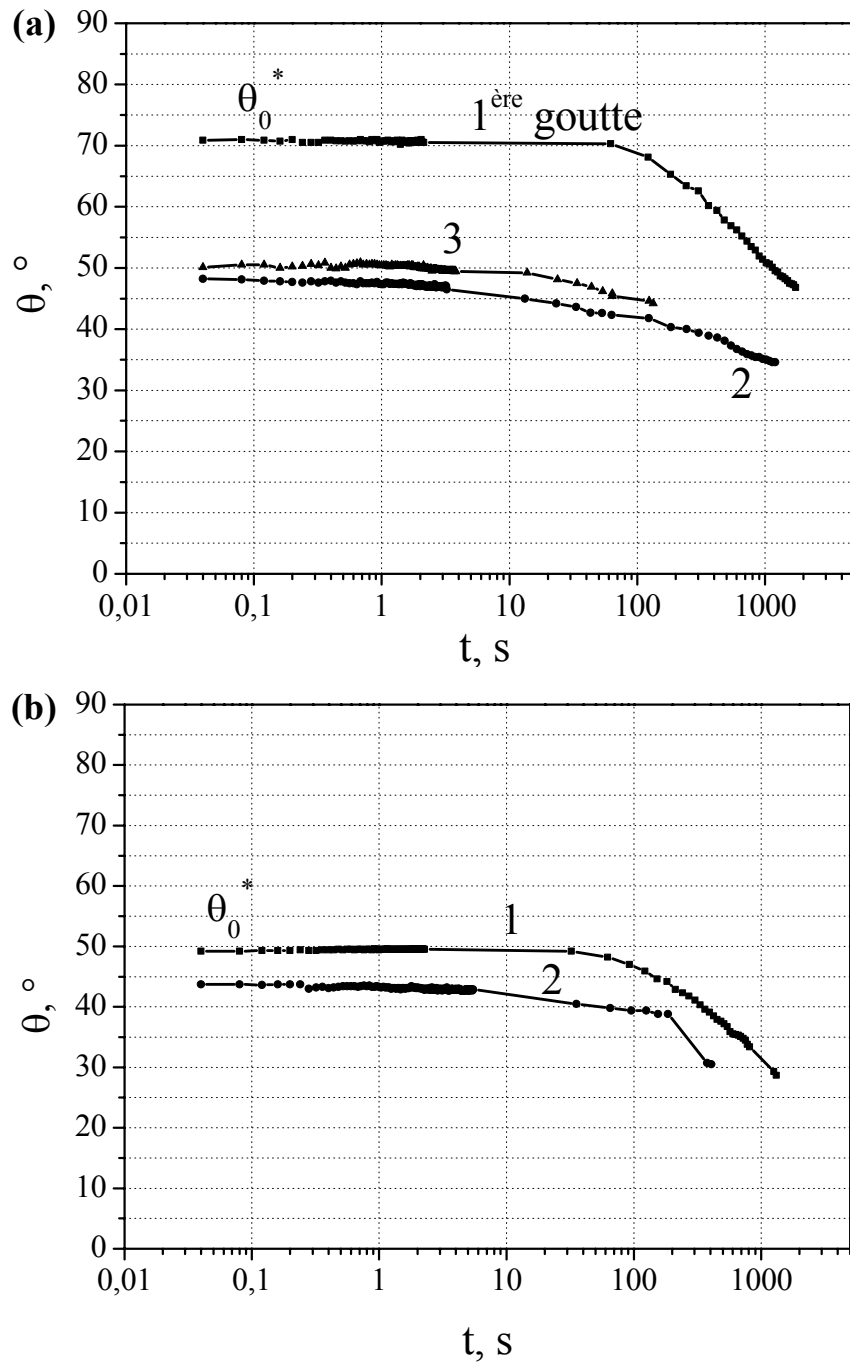


Figure 2.26. Angle de contact en fonction du logarithme du temps pour des gouttelettes d'eutectique cuivre-argent déposées sur l'acier 321 dans le four métallique :

(a) $820\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=2\cdot 10^{-5}\text{ Pa}$: 3 gouttes déposées à $t=0$, 30 et 60 minutes;

(b) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3\cdot 10^{-5}\text{ Pa}$: 2 gouttes déposées à $t=0$ et 15 minutes

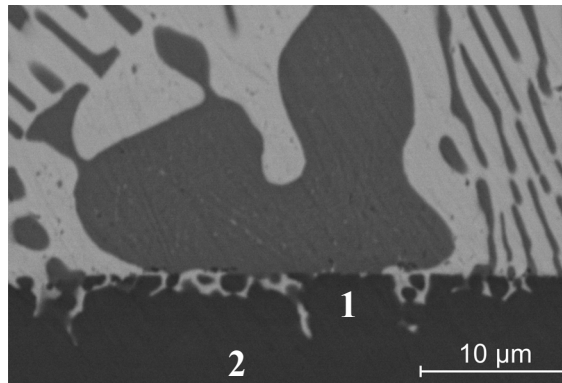


Figure 2.27. Cliché MEB en électrons retrodiffusés de l'interface eutectique cuivre-argent/acier 321. Le précipité en gris est du cuivre primaire ($T=860\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$). La microanalyse X dans le point 1 révèle la présence de 5 % at. de Cu, dans le point 2 le Cu est absent

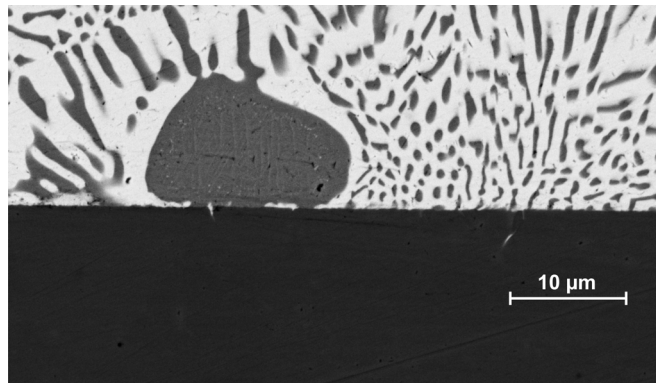


Figure 2.28. Cliché MEB en électrons retrodiffusés de l'interface eutectique cuivre-argent/acier 316Ti. Le précipité en gris est du cuivre primaire ($T=860\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$)

2.7.10.2. Alliage Ag-26,5Cu-3Ti (% en poids)

Alors que pour l'alliage sans Ti la réactivité consiste en une légère dissolution de l'acier dans le liquide (cf. figure 2.27), avec le Ti on obtient une zone de réaction épaisse de 15 µm constituée de trois couches d'intermétalliques de Ti avec du Cu et du Fe (figure 2.29). La composition des couches, obtenues par microanalyse EDXS, est présentée dans le tableau 2.5a. La plage 1 donne la composition des particules grises dans l'alliage. Les plages 2,3 et 4 correspondent aux couches notées I, II et III. Ces couches peuvent affecter le comportement mécanique des joints comme nous le verrons au chapitre 3. Du fait de la présence de

nombreux constituants dans ces couches et de l'erreur d'analyse relativement importante pour le mode EDXS, il n'est pas toujours facile d'identifier les intermétalliques. Toutefois nous avons porté dans le tableau 2.5a l'intermétallique du diagramme de phases binaire Cu-Ti (figure 1.26 du chapitre 1, p.44) se rapprochant le plus de la composition de la couche. Enfin, l'épaisseur de la plage 4 est trop faible ($<1,5 \mu\text{m}$) pour que l'on puisse lui attribuer une composition d'intermétallique.

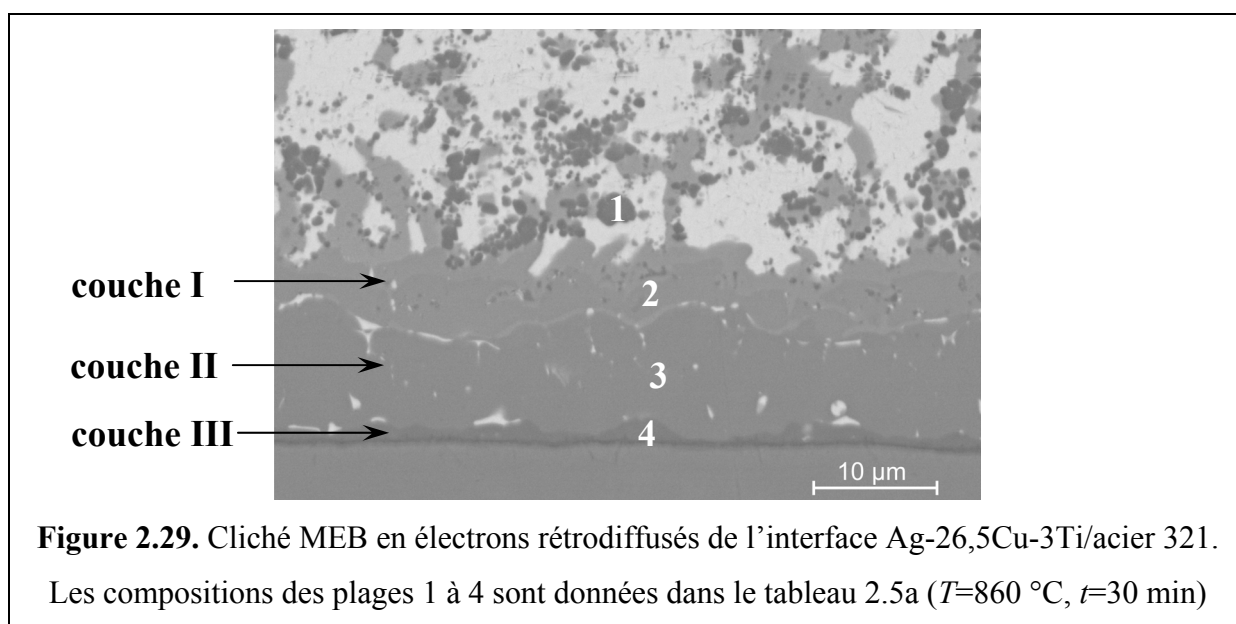


Tableau 2.5a. Composition chimique des plages notées sur la figure 2.29

Plage d'analyse	en at. %							Intermétallique possible
	Ti	Cu	Ni	Fe	Cr	Ag	Autres	
1	53,0	42,6	-	1,8	-	2,5	-	$\text{Ti}_3\text{Cu}_2(\text{Fe})$
2	24,0	70,8	2,0	1,7	-	1,5	-	$\text{TiCu}_4(\text{Ni},\text{Fe})$
3	29,9	57,3	1,3	9,9	1,2	0,4	-	$\text{TiCu}_2(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})$
4	42,4	15,3	4,5	35	1,8	0,4	0,4 Si	?

Pour pouvoir apprécier la précision des microanalyses X par dispersion d'énergie nous avons réalisé des analyses sur trois plages de l'acier 321 situées loin de l'interface. Les valeurs moyennes des concentrations des constituants de ces analyses sont comparées dans le tableau 2.5b aux concentrations nominales données par le fournisseur. On constate un bon

accord pour les constituants concentrés, l'accord étant moins satisfaisant pour les éléments d'alliage dilués.

Tableau 2.5b. Comparaison entre les valeurs moyennes des concentrations des constituants de l'acier 321 obtenues par analyse EDXS et des concentrations nominales

Composition	% en poids					
	Ti	Cr	Ni	Mn	Si	Fe
par analyse EDXS, ce travail	0,55±0,25	17,6±0,5	10,3±1,2	1,1±0,3	1,1±0,2	69,8±1,4
composition nominale	0,4	17-20	9-13	2,0	0,75	64-71

2.7.10.3. Alliage Ag-27,25Cu-1,25Ti-12,5In (% en poids)

Avec l'alliage Ag-27,25Cu-1,25Ti-12,5In la zone réactionnelle observée, constituée également d'intermétalliques CuTi et FeTi, est moins épaisse que pour l'alliage Ag-26,5Cu-3Ti (8 μm contre 15 μm). Ceci est attribué à la plus faible teneur en titane mais aussi à la plus faible température de palier utilisée pour cette expérience (780 °C au lieu de 860 °C). Le tableau 2.6 présente la composition chimique des zones indiquées sur la figure 2.30. La plage 1 donne la composition des particules grises dans l'alliage. Les plages 2 et 3 correspondent aux couches notées I et II. Notons que la composition de la plage 2 correspondrait à l'intermétallique $\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})$. Mais le diagramme de phases ternaire Cu-Ti-Fe n'indique pas l'existence d'intermétalliques ternaires [11]. Il est possible que la couche I soit un mélange d'intermétalliques binaires (par exemple TiCu_2 et TiFe).

Tableau 2.6. Composition chimique des plages notées sur la figure 2.30

Plage d'analyse	en at. %							Intermétallique possible
	Ti	Cu	Ni	Fe	Cr	Ag	Autres	
1	30,5	62,9	2,4	2,0	-	1,1	1,1 In	$\text{TiCu}_2(\text{Fe},\text{Ni})$
2	38,5	40,5	2,4	15,8	2,1	-	0,3 Mn 0,45 In	$\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})$?
3	31,6	3,4	1,6	47,1	10,6	1,9	3,3 Si	$\text{TiFe}_2(\text{Cr},\text{Cu},\text{Ni})$

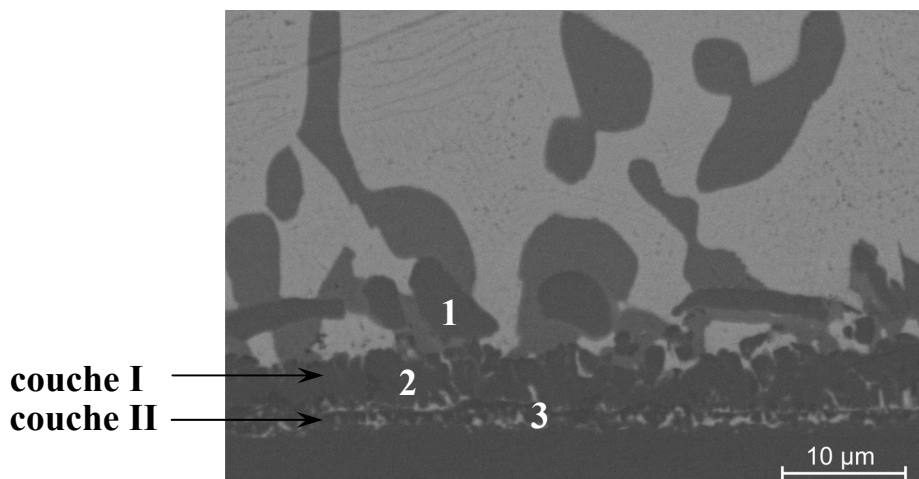


Figure 2.30. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface Ag-27,25Cu-1,25Ti-12,5In/acier 321. Les compositions des plages 1 à 3 sont données dans le tableau 2.6 ($T=780$ °C, $t=30$ min)

2.7.11. Comportement mécanique au refroidissement

Les contraintes thermomécaniques développées lors du refroidissement, dues à la différence entre les coefficients de dilatation linéaires de l'alliage cuivre-argent ($\alpha \approx 19,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [12]) et de l'acier ($\alpha \approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [13]), sont susceptibles de conduire à une fissuration. A la sortie du four tous les échantillons de goutte posée obtenus avec l'alliage cuivre-argent avec ou sans ajouts de Sn ou Ni ont présenté une intégrité physique. Sur les sections métallographiques nous n'avons pas observé de fissures au MEB. Les mêmes remarques sont vraies pour les expériences réalisées avec des alliages contenant du titane sur des aciers 321.

2.8. Discussion

2.8.1. Angles de contact caractéristiques

Les angles de contact de 120° à 140° observés à la fusion (figures 2.14 et 2.15) sont typiques des systèmes métal noble/oxyde ionocovalent (chapitre 1, tableau 1.2) et sont considérés comme ceux formés sur les aciers oxydés. D'autre part, les angles de contact stationnaires θ_F observés à 860 °C après le maintien isotherme de 30 minutes, qui se situent entre 10° et 60° selon l'acier, sont typiques d'un métal liquide sur un métal solide (chapitre 1,

tableau 1.1). Des informations sur la signification de l'angle θ_M sont fournies par les résultats des figures 2.26 et 2.31 obtenus par la technique de goutte déposée. D'après les courbes $\theta(\log t)$ de la figure 2.26, dans le domaine de temps courts ($t < 10$ s), l'angle de contact tend vers une valeur constante, l'angle θ_0^* . (Notons que ces courbes ne montrent pas l'étape d'étalement non réactif, ramenant en moins de 10 ms l'angle de contact de sa valeur initiale (180°) à θ_0^* . En effet cette étape est trop rapide pour être suivie par la caméra rapide utilisée dans ces expériences dont la résolution temporelle est 40 ms). On conclut que les angles θ_0^* sont des angles de contact quasi stationnaires obtenus sur des substrats non réagis et de ce fait caractéristiques de l'état de surface (oxydé ou non oxydé) de l'acier aux temps inférieurs à 10 s.

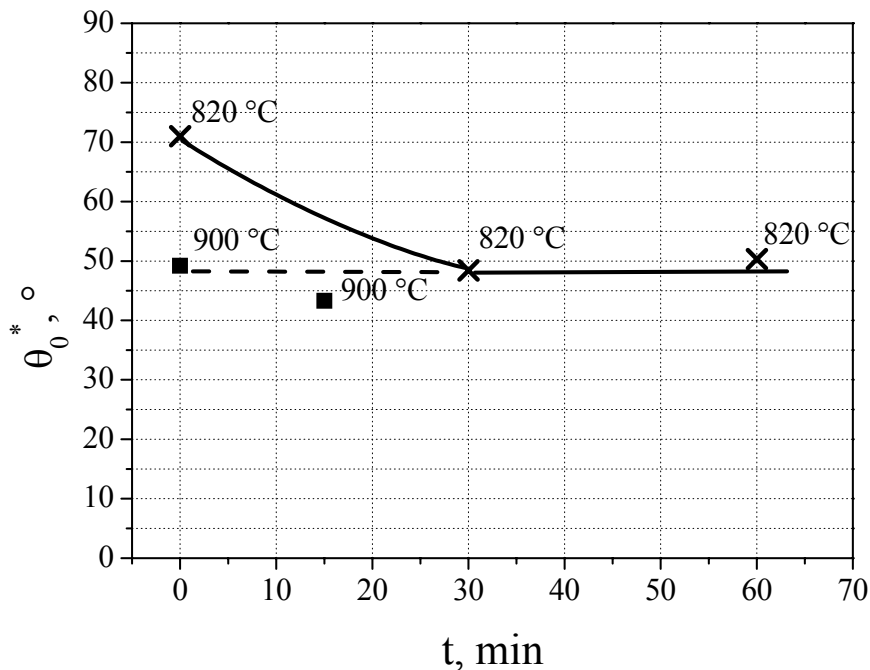


Figure 2.31. Angle de contact initial θ_0^* en fonction du temps de déposition pour les gouttes de l'alliage eutectique cuivre-argent déposées sur l'acier 321 dans le four métallique à deux températures différentes, $P=2-3 \cdot 10^{-5}$ Pa. ($t=0$ min correspond au temps de déposition de la première goutte)

Sur la figure 2.31 on a porté θ_0 valeur de θ_0^* des gouttes en fonction de leur temps de déposition sur le substrat. Les résultats suggèrent que l'angle de contact initial θ_0^* , mesuré pour la première gouttelette à 820 °C, est sur une surface d'acier pas encore complètement désoxydée. Les angles de contact θ_0^* mesurés à 820 °C pour les gouttelettes 2 et 3, et mesurés

à 900 °C à n'importe quel moment du dépôt, sont sur une surface d'acier désoxydée (figure 2.31). En comparant avec les courbes de mouillage obtenues par la technique de goutte posée (figures 2.14 et 2.15), on peut facilement déduire que pour l'acier 321 $\theta_M \approx 50^\circ$ correspond à un substrat désoxydé et non réagi. En conséquence, on peut conclure que l'étape d'étalement pendant laquelle l'angle de contact θ diminue rapidement de θ_0 à θ_M est contrôlée par la désoxydation de l'acier, tandis que l'étape d'étalement de θ_M à θ_F est liée aux réactions de dissolution ayant lieu à l'interface d'alliage liquide/acier (figure 2.32).

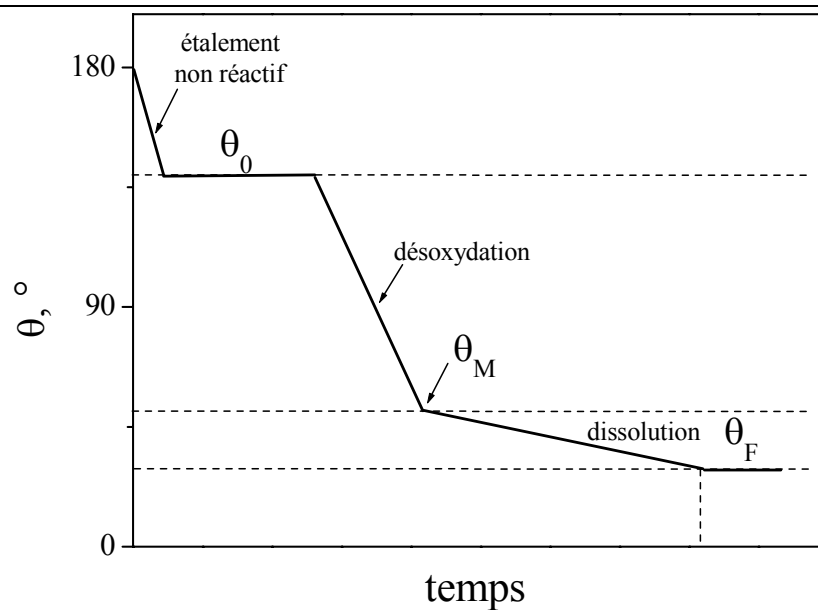


Figure 2.32. Représentation schématisée de l'évolution temporelle de l'angle de contact dans une expérience de goutte posée. L'échelle de temps est arbitraire

2.8.2. Etalement contrôlé par la désoxydation

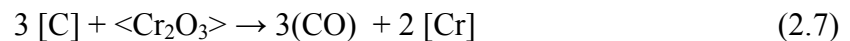
Nous allons maintenant analyser nos résultats en s'appuyant sur les trois mécanismes évoqués dans la littérature pour expliquer la désoxydation des aciers inoxydables sous vide (voir bibliographie de ce chapitre) à savoir : (i) par la réaction entre l'alliage de brasure et l'acier ; (ii) par formation d'oxydes volatiles ; (iii) par la réduction du film d'oxyde par le carbone résiduel.

Il est peu probable que les réactions interfaciales entre l'alliage eutectique cuivre-argent et les aciers soient à l'origine de la désoxydation. En effet, dans ces systèmes il n'y a pas de formation d'intermétalliques ni de forte dissolution du solide dans le liquide. Le fait que le contact entre l'alliage liquide cuivre-argent et l'acier n'affecte pas le processus de

désoxydation est clairement démontré par les expériences de goutte déposée à 820 °C (figure 2.26a). Selon les résultats, l'angle de contact formé par la première gouttelette après 30 minutes d'étalement à cette température est $(47 \pm 2)^\circ$. Cet angle est le même que l'angle de contact initial $\theta_0^* = (48 \pm 2)^\circ$ mesuré pour la deuxième gouttelette déposée sur un autre substrat 30 minutes après la première. Les substrats 1 à $t=30$ min et 2 à $t=0$ min ont donc la même histoire thermique (température et durée). Les résultats obtenus montrent que la chimie de surface de l'acier est déterminée par le temps de maintien à une température donnée et non pas par la durée du contact entre les phases solide et liquide.

La désoxydation peut également être produite par la formation de certains suboxydes métallique volatiles (voir bibliographie de ce chapitre), en particulier du MoO_2 . Les résultats de la figure 2.23 ne confirment pas cette hypothèse. En effet, il n'y a aucune corrélation entre les courbes de mouillage des différents aciers et la présence de molybdène dans ces aciers (tableau 2.3). Le chrome forme également un suboxyde volatil (CrO). Cependant, la pression partielle de cet oxyde en équilibre avec du chrome métallique à 850 °C est trop faible ($\approx 10^{-11}$ Pa) [14] pour qu'il joue un rôle quelconque dans le processus de désoxydation.

Le mécanisme le plus plausible de la désoxydation de l'acier sous vide secondaire est la réduction de l'oxyde de chrome du film passif par le carbone résiduel (voir bibliographie de ce chapitre) selon la réaction :



où les symboles utilisés pour $[\text{C}]$ et $[\text{Cr}]$ indiquent que ces éléments sont en solution dans l'acier, et le symbole (CO) indique une molécule gazeuse. Mais ce mécanisme semble être en contradiction avec les résultats de la figure 2.24, indiquant qu'une augmentation de la teneur en carbone dans l'acier n'a aucun effet sur la mouillabilité. En réalité le paramètre important pour la désoxydation suivant la réaction (2.7) n'est pas la concentration du carbone mais son activité thermodynamique. Or cette activité est fixée par l'équilibre $\text{Cr}/\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ pour les aciers 316L et 304L, et par l'équilibre Ti/TiC pour les aciers 321 et 316Ti. L'équilibre $\text{Cr}/\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ s'écrit :



Par conséquent l'activité du carbone dans l'acier est donnée par l'expression :

$$\ln a_{[C]} = \frac{\Delta G_{Cr_{23}C_6}^0}{6RT} - \frac{23}{6} \ln a_{[Cr]} \quad (2.9)$$

Les données thermodynamiques utilisées dans le calcul de l'activité du carbone (ainsi que pour le même calcul dans le cas de l'équilibre Ti/TiC) sont résumées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7. Grandeurs thermodynamiques utilisées pour les calculs de a_C et P_{CO} à 1100 K

Réaction	Valeur à 1100 K, J	Notation	Référence
$[C_{gr}] + 0,5(O_2) \rightarrow (CO)$	-208183	ΔG_{CO}^0	[15]
$2[Cr] + 1,5(O_2) \rightarrow <Cr_2O_3>$	-834657	$\Delta G_{Cr_{23}C_6}^0$	[15]
$[Ti] + (O_2) \rightarrow <TiO_2>$	-721938	$\Delta G_{TiO_2}^0$	[15]
$23 [Cr] + 6[C] \rightarrow Cr_{23}C_6$	-406108	$\Delta G_{Cr_{23}C_6}^0$	[15]
$[Ti] + [C] \rightarrow TiC$	-171999	ΔG_{TiC}^0	[15]
$[Cr^*] \rightarrow <<Cr>>_{Fe}$	-7095	ΔG_{Cr}	[16]
$[Ti] \rightarrow <<Ti>>_{Fe}$	-45384	$\Delta G_{Ti}^{XS\infty}$	[17]

* pour $x_{Cr}=0,19$

Notons que l'activité du chrome est prise égale à celle dans le fer pur, ce qui revient à négliger l'effet sur l'activité des éléments d'alliage, en particulier l'effet du nickel dans l'acier. Les valeurs obtenues de $a_{[C]}$ ainsi que celles de $a_{[Cr]}$ sont utilisées pour calculer la pression P_{CO} pour l'équilibre (2.7) :

$$\ln P_{CO} = \frac{\Delta G_{Cr_2O_3}^0 - 3\Delta G_{CO}^0}{3RT} - \frac{1}{3} \ln \frac{a_{Cr}^2}{a_C^3} \quad (2.10)$$

Les valeurs de $a_{[C]}$ et P_{CO} ainsi calculées sont données dans le tableau 2.8.

Pour obtenir la désoxydation, la pression P_{CO} doit être plus élevée, et de préférence beaucoup plus élevée, que la pression partielle de l'oxygène dans le four. Comme rapporté dans le paragraphe 2.3.2, cette condition est largement remplie pour tous les cas donnés dans le tableau 2.8. Comment les calculs ci-dessus peuvent-ils expliquer l'absence d'influence de la teneur en carbone sur le mouillage (figure 2.24), et le décalage vers des températures plus

élevées de la température du début d'étalement provoqué par présence du titane? Pour le premier cas, il est facile de montrer qu'étant donné que l'activité du carbone est fixée par l'équilibre $\text{Cr}/\text{Cr}_{23}\text{C}_6$, le changement du contenu en carbone dans l'acier n'affecte pas la valeur calculée de P_{CO} (tableau 2.8). Pour ce qui est de l'effet du titane, cet élément peut influencer la désoxydation de deux façons. D'abord, en diminuant l'activité du carbone (fixée par l'équilibre de Ti/TiC au lieu de $\text{Cr}/\text{Cr}_{23}\text{C}_6$) ce qui diminue de façon proportionnelle la pression P_{CO} (tableau 2.8). Puis, en augmentant la stabilité thermodynamique du film passif (En effet nous avons vu au paragraphe 2.5.2 que le Ti est présent dans le film passif de l'acier 321). A titre de comparaison, la pression P_{CO} a été recalculée pour un oxyde de surface supposé être TiO_2 pur. Malgré le fait que cette hypothèse ne soit pas réaliste, elle permet de montrer que la présence du titane dans la couche passive diminue P_{CO} et, par conséquent, augmente le temps de désoxydation t_{deox} . En effet ce temps est inversement proportionnel à P_{CO} [18]. Dans ces conditions, afin d'obtenir la désoxydation tout en gardant un temps de désoxydation constant, la température doit être décalée vers une température plus élevée. Un calcul effectué pour les aciers contenant du titane montre qu'une augmentation de la température de 50 °C provoque une augmentation de P_{CO} d'un facteur 10.

Tableau 2.8. Valeurs de P_{CO} calculées à l'équilibre de réaction (2.7) pour quatre aciers et deux oxydes à 827 °C (1100 K). La fraction molaire du carbone x_{C} et son activité a_{C} sont également données. L'activité de carbone est fixée par l'équilibre $\text{Cr}/\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ pour les aciers 316L, 316 et 304L et par l'équilibre Ti/TiC pour les aciers 321 et 316Ti

acier	oxyde	x_{C}	a_{C}	P_{CO} , Pa
316L, 304L 316	Cr_2O_3	0,0014 0,0042	$12,0 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-1}$
321, 316Ti	Cr_2O_3	0,0037	$0,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$
321, 316Ti	TiO_2	0,0037	$0,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$

2.8.3. Mouillage dissolutif

Ce mouillage est responsable de la diminution de l'angle de contact de $\theta = \theta_{\text{M}}$ à $\theta = \theta_{\text{F}}$ (figure 2.14 et 2.32). La dissolution peut influencer le mouillage en formant une interface

solide/liquide non plane à l'échelle de la goutte (voir chapitre 1, paragraphe 1.2.2.1). Cette situation ne s'est pas produite dans les couples cuivre-argent/aciers inoxydables pour lesquels la réactivité s'est limitée à une dissolution de l'ordre du micron ou moins. Mais la dissolution peut agir sur le mouillage en modifiant les énergies de surface du système. Ainsi on peut mentionner que la dissolution dans l'alliage cuivre-argent de très faibles quantités de soufre contenues dans l'acier peut diminuer de façon notable la tension superficielle du liquide [19]. De plus, il a été montré que le cuivre s'adsorbe fortement à l'interface argent liquide/fer solide en diminuant l'énergie interfaciale σ_{SL} [20]. Il est facile de montrer, en utilisant l'équation de Young (équation (1.1), chapitre 1), que les effets du soufre sur la tension de surface et du cuivre sur la tension interfaciale conduisent à une diminution de l'angle de contact. Enfin la dissolution peut augmenter notablement la rugosité de la surface du solide (voir figure 2.17). D'après l'équation de Wenzel (équation (1.7), chapitre 1) cet effet devrait diminuer l'angle de contact final θ_F .

2.8.4. Mouillage avec formation d'un composé

La précédente discussion a porté sur le mécanisme de mouillage des aciers inoxydables par l'alliage eutectique cuivre-argent. Dans le cas des alliages cuivre-argent et cuivre-argent-indium additionnés de titane, nous avons vu que dès leur fusion, ces alliages mouillent bien l'acier ($\theta_0 < 90^\circ$).

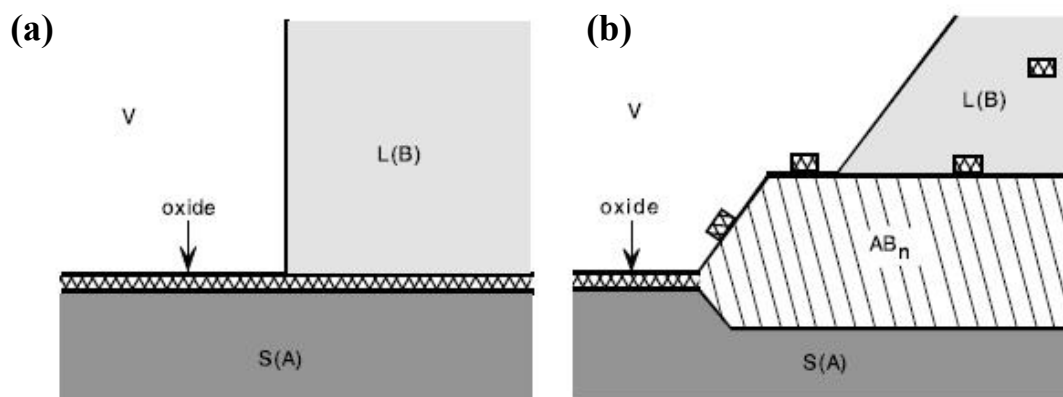


Figure 2.33. Représentation schématique de la région près de la ligne triple d'un métal oxydé :
(a) cas non réactif, métal liquide (B)/métal solide (A); (b) cas avec formation d'un intermétallique AB_n à l'interface. Les particules isolées viennent de la couche d'oxyde détruite

[21]

Pour ce type de couple solide/liquide à forte réactivité, la formation d'intermétallique à l'interface, qui est possible par diffusion à travers le film nanométrique d'oxyde, détruit le film et crée in situ une surface métallique propre (figure 2.33) [8, p.187, 21].

2.9. Conclusions du chapitre 2

Dans cette étude nous avons trouvé une grande différence dans les cinétiques d'étalement sur les aciers inoxydables des alliages non réactifs (CuAg, CuAgSn et CuAgNi) et des alliages réactifs (CuAg et CuAgIn contenant du Ti). Pour les alliages sans titane nous avons montré que l'étalement a lieu en trois étapes bien distinctes : (i) un étalement non réactif ramenant en quelques millisecondes l'angle de contact de 180° à sa valeur sur l'acier oxydé (130° - 140°) ; (ii) un étalement beaucoup plus lent (la vitesse d'étalement U de la ligne triple est de l'ordre de $10^2 \mu\text{m/s}$) contrôlé par la désoxydation de l'acier et conduisant à un angle de contact caractéristique de l'acier désoxydé $\theta_M \approx 50^\circ$. Un mécanisme de désoxydation par le carbone résiduel est susceptible d'expliquer l'ensemble de nos résultats expérimentaux ; (iii) un étalement encore plus lent (U est de l'ordre de quelques $\mu\text{m/s}$) correspondant à un mouillage dissolutif. Quant aux alliages contenant du titane nous avons trouvé que les réactions interfaciales particulièrement intenses provoquées par cet élément contribuent à détruire la couche d'oxyde. Pour cette raison, la mouillabilité des aciers inoxydables par ces alliages s'est avérée pas ou peu sensible à l'oxydation de l'acier.

Sur le plan pratique nous avons trouvé que l'ajout de Sn ou de Ni dans l'eutectique cuivre-argent n'a d'effet ni sur la cinétique d'étalement ni sur l'angle final du système. Par ailleurs pour les cinq aciers étudiés nous avons établi que la mouillabilité augmente (cinétique d'étalement rapide et angle final faible) dans le sens :

$$316\text{Ti} < 321 < 304\text{L} \leq 316 \approx 316\text{L}$$

Nous avons montré que ce classement était pour l'essentiel dû au rôle néfaste du *titane* contenu dans les aciers 316Ti et 321, élément qui diminue fortement l'activité du carbone dans l'acier. Enfin nous avons montré qu'un bon mouillage pouvait être obtenu avec l'alliage eutectique cuivre-argent sur tous les aciers (sauf le 316Ti) à 860°C . L'emploi pour le brasage d'une température de 820°C pouvait aussi être envisagé mais seulement sous un très bon vide secondaire (10^{-4} Pa ou mieux).

Chapitre 3 : Brasage cuivre/acier inox et acier inox/acier inox par des alliages à base de cuivre-argent

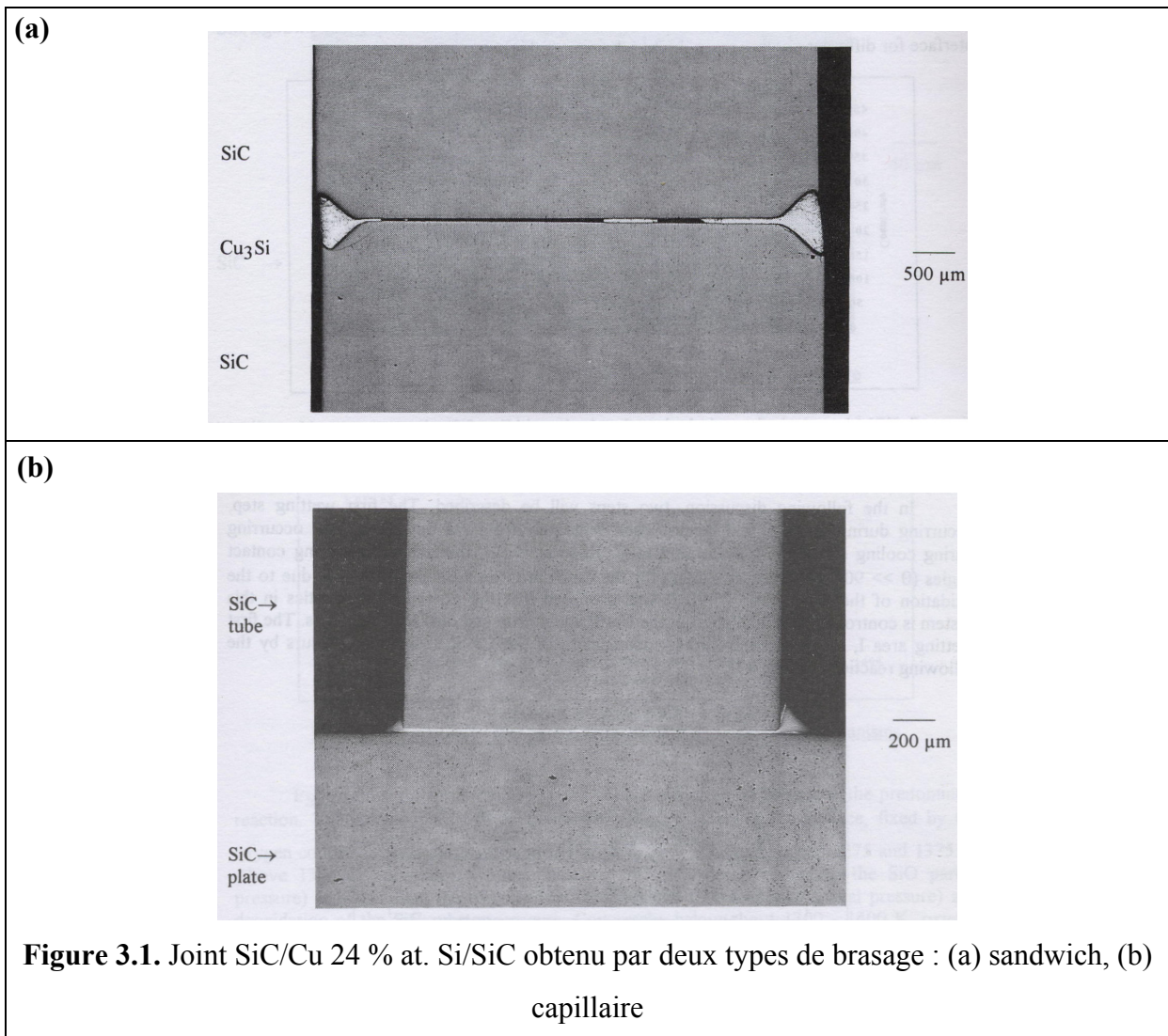
3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des assemblages cuivre/acier inoxydable et acier inoxydable/acier inoxydable obtenus essentiellement par brasage de type sandwich mais aussi, pour des raisons de comparaison, par brasage capillaire. Nous avons vu dans le chapitre précédent le rôle prédominant de la désoxydation des aciers, par formation de l'espèce volatile CO, sur leur mouillabilité par des alliages cuivre-argent. Or comme nous l'avons remarqué dans le chapitre 1 (paragraphe 1.5), la désoxydation d'un solide est, pour des raisons géométriques, bien plus difficile dans une opération de brasage (configuration plus ou moins confinée) que dans une expérience de mouillage. La désoxydation elle-même est plus difficile pour le brasage sandwich que pour le brasage capillaire. Ceci a été clairement démontré par Gasse et al. [22] pour le brasage homogène SiC/SiC réalisé par des alliages de silicium. De même que pour les aciers inoxydables, le carbure de silicium est couvert par un « film passif » de silice. La désoxydation de SiC a lieu à haute température par formation de l'espèce volatile SiO. La figure 3.1a montre un joint obtenu en plaçant entre les deux pièces de SiC l'alliage de brasure (un alliage cuivre-silicium contenant 24 % at. de Si). On constate que l'alliage dans le joint a demouillé et s'est principalement concentré sur les deux extrémités du joint où la désoxydation de SiC est par définition plus aisée. Par contre le brasage capillaire a conduit à un remplissage complet du joint sans formation de porosités (figure 3.1b).

3.1.1. Systèmes étudiés

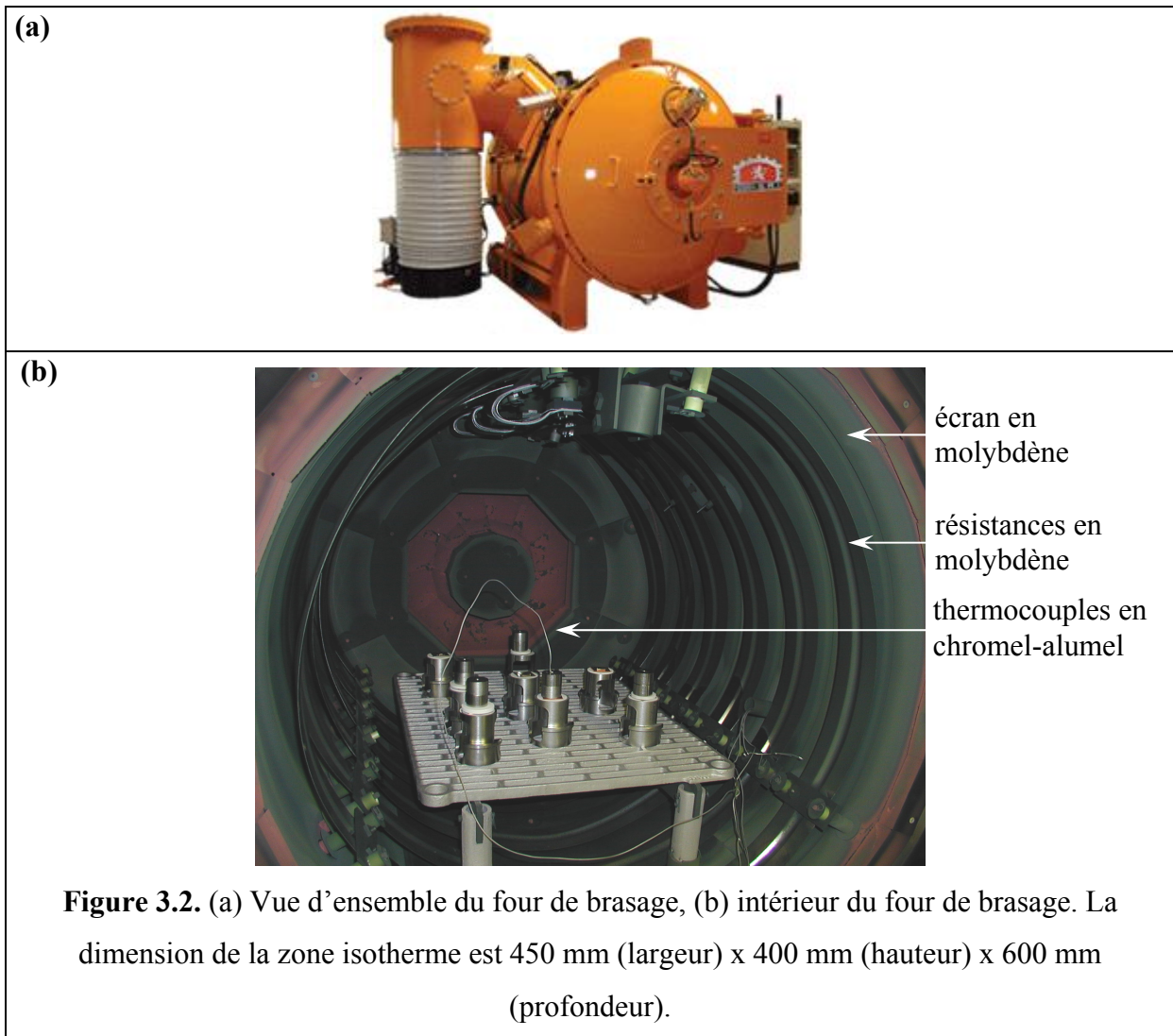
Les expériences de brasage ont été faites en utilisant trois types d'acier : 316L, 304L et 321. Nous avons éliminé l'acier 316Ti compte tenu de sa faible mouillabilité par les alliages cuivre-argent (voir figure 2.23 du chapitre 2). Par ailleurs, du fait de l'absence d'effet sur la mouillabilité des ajouts de nickel et d'étain dans le cuivre-argent, nous avons réalisé des brasages avec essentiellement des alliages cuivre-argent. Toutefois un nombre limité d'expériences a été fait avec les brasures réactives CuAgTi et CuAgInTi, en principe beaucoup moins sensibles à l'oxydation de l'acier. L'essentiel de nos expériences a été réalisé

en utilisant une configuration modèle constituée de deux plaquettes métalliques. Nous présentons aussi des expériences plus ponctuelles réalisées dans la configuration ampoule. Nous explorons les deux températures de brasage déterminées par nos expériences de mouillage : 860 °C et 820 °C.



3.2. Installation expérimentale

Les brasages ont été effectués dans un four de grande dimension de la société Schneider Electric situé sur le site de Varcès.



3.2.1. Four de brasage

Ce four est constitué d'une enceinte à double paroi en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau. La chambre de traitement est constituée par une armature légère en acier inoxydable supportant un ensemble d'écrans métalliques isolants (deux écrans molybdène, deux écrans Inconel 600 et un écran d'acier inoxydable). Le chauffage est assuré à l'intérieur de l'enceinte par des résistances en molybdène réparties également sur les faces de la chambre de traitement (figure 3.2). La température maximale d'utilisation est de 1250 °C. Le chauffage est contrôlé en PID. Quatre thermocouples en chromel-alumel permettent de mesurer la température au sein du four ainsi que directement sur les pièces avec une précision sur la mesure de ± 3 °C. Il faut remarquer que dans ce four il y a une différence de température de 10 °C entre le centre et l'extrémité de la zone « isotherme ». Ce four permet de travailler sous vide secondaire réalisé par un système constitué d'une pompe mécanique, d'une pompe roots

et d'une pompe à diffusion refroidie par azote liquide. On peut ainsi obtenir une pression limite de $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. La totalité du process du four est contrôlée par un ordinateur industriel doté d'un écran graphique. Un enregistreur 3 voies assure la lecture et l'enregistrement de la température.

3.3. Matériaux et procédure expérimentale

3.3.1. Configuration plan/plan

Pour les expériences de brasage quatre brasures ont été utilisées : la première est non réactive (cuivre-argent), tandis que les trois autres sont réactives du fait de la présence de titane (voir tableau 3.2). Les brasures des sociétés Wesgo et Brazetec ont été reçues sous forme de bandes, de largeur 12 cm et d'épaisseur 100 μm . A partir de ces bandes nous avons découpé des brasures de dimensions 15 mm x 15 mm. Les brasures n'ont subi aucune préparation particulière.

Pour les expériences de brasage nous avons employé les mêmes substrats métalliques utilisés pour les expériences de mouillage et décrits dans le paragraphe 2.5 du chapitre 2 (acier 1 de la figure 3.3 a pour dimensions 15 mm x 15 mm). Les substrats d'aciers 304L, 316L et de cuivre avaient des dimensions de 30 mm x 30 mm et une épaisseur de 1,0 à 1,5 mm (acier 2 de la figure 3.3). Tous les substrats ont subi la préparation suivante : décapage à la soude pendant 10 minutes, rinçage à l'eau déminéralisée, décapage à l'acide chlorhydrique HCl 50 % pendant 10 minutes, rinçage à l'eau déminéralisée, séchage à l'azote. La rugosité R_a de surface avant et après traitement des plaquettes d'aciers et du cuivre sur l'ensemble de l'échantillon (~ 10 mm) est présentée dans le tableau 3.1. Ce traitement n'affecte pas notablement la valeur de R_a .

Le montage des assemblages utilisé pour les expériences de brasage sandwich en configuration plan/plan est présenté sur la figure 3.3. Un poids en acier inoxydable pesant 200 g a été utilisé afin d'assurer le contact entre l'alliage de brasure et les substrats. Le poids applique sur l'assemblage une pression de 8,6 kPa. Pour éviter toute réaction entre l'acier et le poids une plaquette en alumine a été intercalée entre le substrat d'acier et le poids. Les assemblages ont été placés sur une plaque en alumine. Pour le brasage capillaire aucun poids n'est utilisé. La brasure (fil ou feuille enroulé) est placée le long d'un des quatre côtés de la plaquette supérieure (figure 3.4).

Tableau 3.1. Rugosité moyenne des plaquettes d'aciers et du cuivre mesurée dans deux directions perpendiculaires avant et après traitement

substrats	avant traitement		après traitement	
	R_a verticale, nm	R_a horizontale, nm	R_a verticale, nm	R_a horizontale, nm
316L	40	50	50	70
304L	110	120	135	140
321	270	280	290	370
Cu	210	270	180	260

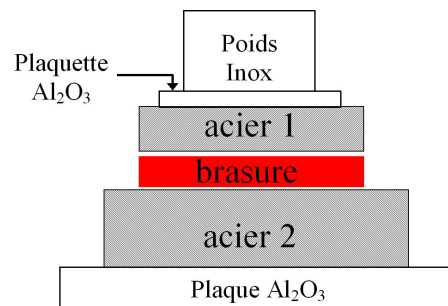


Figure 3.3. Montage des assemblages en configuration plan/plan

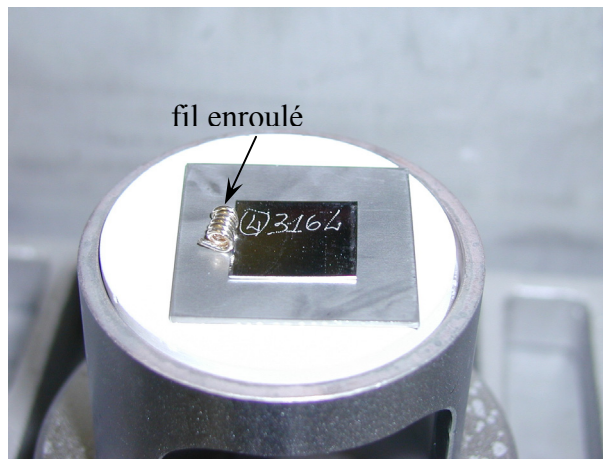


Figure 3.4. Brasage capillaire avec un fil enroulé de brasure eutectique cuivre-argent

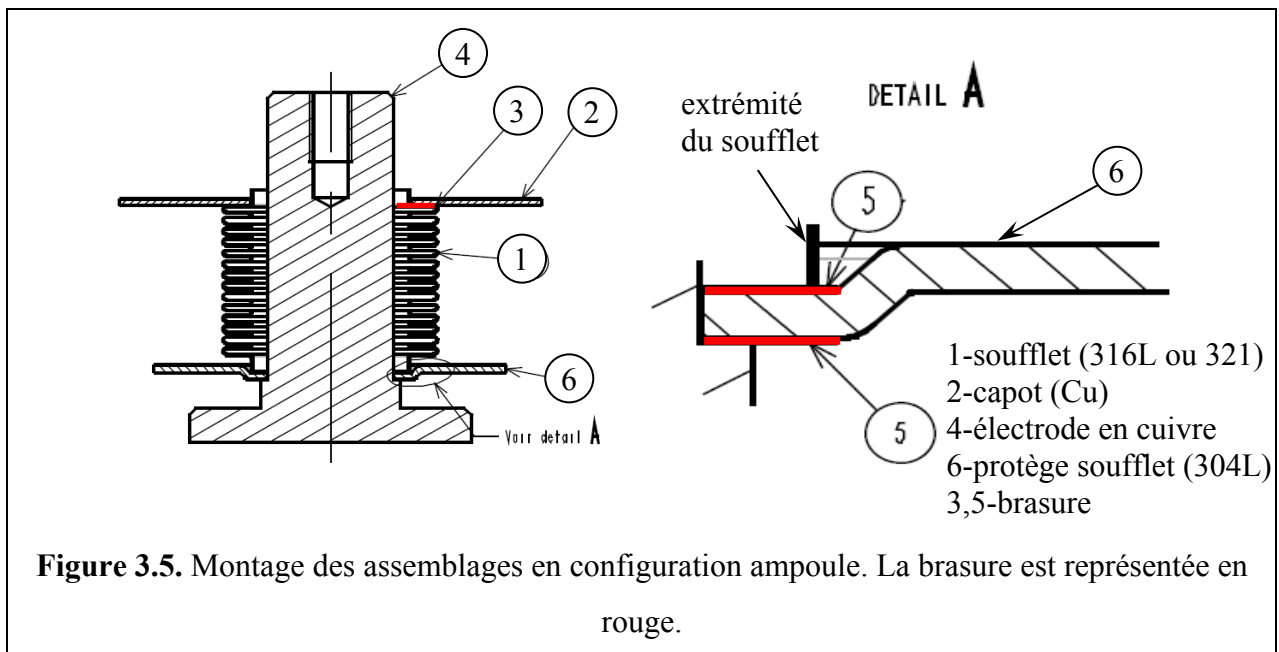
3.3.2. Configuration ampoule

Le brasage dans cette configuration consiste à assembler plusieurs constituants de sous ensembles fixe et mobile de l'ampoule. Pour cela les brasures sous forme d'anneaux avec des

diamètres extérieur et intérieur de 23 mm et 18,3 mm ont été découpées à partir de bandes décrites ci-dessus. Ces anneaux de brasure n'ont subi aucune préparation avant l'expérience. Pour les besoins de notre étude les pièces métalliques telles que l'électrode en cuivre, le soufflet (aciers 316L et 321) et le protège soufflet (acier 304 L) ont été fabriquées suivant les plans donnés en Annexe 1. Avant l'expérience de brasage ces pièces sont nettoyées par les traitements décrits au paragraphe précédent. La figure 3.5 présente une vue d'ensemble du montage réalisé pour les assemblages en configuration ampoule. On peut voir qu'il y a trois zones de brasage :

- capot (Cu) – soufflet (316L/321);
- soufflet (316L/321) – protège soufflet (304L);
- protège soufflet (304L) – électrode en cuivre.

Nous avons utilisé un poids en acier inoxydable pesant 180 g afin d'assurer un contact entre l'alliage de brasure et les pièces d'assemblage ainsi que le centrage de ces dernières. Les assemblages ont été placés sur une plaque en alumine pour éviter toute interaction indésirable entre les pièces et le poids.



La figure 3.6 illustre le cycle utilisé pour les expériences de brasage : une montée à la température de dégazage T_d avec une vitesse de 20 °C/min, puis un palier pendant un temps t_d et enfin une montée à la température de brasage T_{br} . Notons que tous les assemblages ont été

faits avec un temps de brasage de 20 minutes. La température de brasage T_{br} a été déterminée à partir des expériences de mouillage. Le refroidissement est contrôlé avec une vitesse de 20 °C/min jusqu'à 400 °C, puis il se fait naturellement jusqu'à la température ambiante. Le tableau 3.2 résume les conditions (température et durée) des paliers de dégazage et de brasage utilisés pour chacune de brasure.

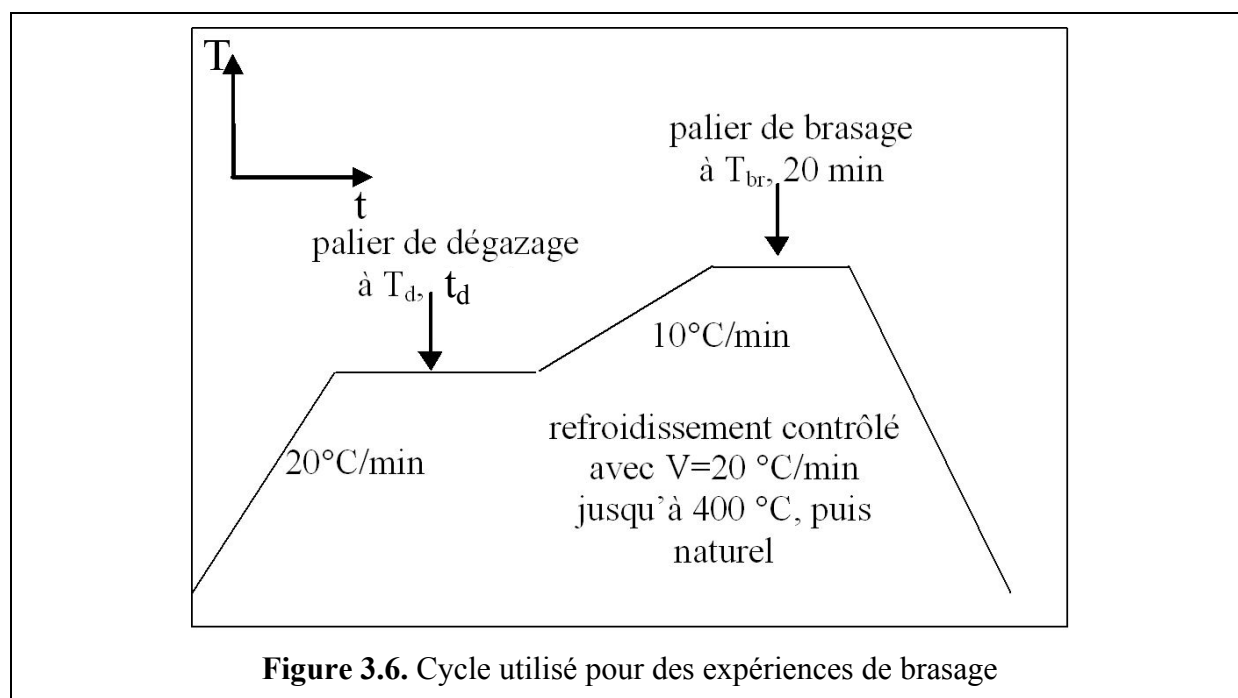


Tableau 3.2. Conditions (température et durée) des paliers de dégazage et de brasage utilisés pour chacune des brasures. La composition complète des brasures est donnée dans le tableau 2.2 du chapitre 2, p.68

Nom commercial	x_{Ti} , % en poids	Palier de dégazage		Palier de brasage	
		T_d , °C	t_d , min	T_{br} , °C	temps, min
Cusil	-	650	20	820	20
		750	40	860	
Cusil ABA	1,75	750	40	860	20
CB4	3,00				
Incusil ABA	1,25	590	60	760	20

3.4. Résultats et discussion

3.4.1. Brasage capillaire : temps de remplissage

Nous présentons tout d'abord des expériences de brasage capillaire en principe plus simples du point de vue de la désoxydation des aciers. Nous rappelons que dans ce type de brasage la brasure est placée à l'extérieur du joint. Une fois fondue, celle-ci doit pénétrer et remplir l'ensemble du joint. Si l'on suppose que les deux partenaires métalliques à assembler sont désoxydés, la distance parcourue par l'alliage liquide dans le joint est donnée par la loi de pénétration parabolique de Washburn (équation (1.20), chapitre 1). Nous avons appliqué cette loi en prenant $t=10^3$ s, $\sigma=1$ N/m, $\theta=45^\circ$, $\eta=5\cdot 10^{-3}$ Pa·s [23] et $e\approx 1\text{ }\mu\text{m}=10^{-6}$ m. Cette valeur de e correspond à la rugosité totale des substrats utilisés (voir paragraphe 3.3). L'erreur sur cette valeur peut être élevée (jusqu'à 50 %) mais ceci n'est pas important dans un calcul en ordre de grandeur. Nous obtenons $z(t=10^3\text{ s})\approx 200$ mm, distance qui est supérieure d'un ordre de grandeur à la largeur du joint (15 mm, figure 3.4). Par conséquent le temps de 20 minutes choisi pour ces expériences est largement suffisant pour permettre le remplissage complet du joint si les deux surfaces métalliques sont vraiment désoxydées. La question est donc de savoir si le temps choisi est suffisant pour obtenir cette désoxydation dans une configuration bien plus confinée que la configuration de goutte posée.

3.4.2. Brasage capillaire 316L/cuivre

La figure 3.7a présente une section du joint brasé dans son ensemble et les figures 3.7b et 3.7c des agrandissements des ménisques à gauche et à droite. Dans cette expérience la brasure (eutectique cuivre-argent) était placée à droite. Le joint est complètement rempli sans porosités ou autres défauts de remplissage. Dans le ménisque de droite on distingue des dendrites de cuivre contenant en solution de l'argent, conformément au diagramme de phase (figure 3.8) [10]. En fait lors de la fusion de l'eutectique, la dissolution du cuivre dans l'alliage liquide déplace la composition du liquide du point A au point B. Lors de la solidification, le cuivre en excès par rapport à la composition eutectique précipite essentiellement sous forme dendritique.

Sur la figure 3.9a on présente une position intermédiaire du liquide lors de sa pénétration dans le joint. La pénétration est faite sous l'effet de la différence des pressions capillaires aux positions 2 et 1. La pression capillaire au point 2 est donnée par l'expression :

$$P_c^{(2)} = \frac{\sigma(\cos \theta_A + \cos \theta_B)}{e} \quad (3.1)$$

où θ_A et θ_B sont les angles de contact sur les solides supérieur et inférieur respectivement (dans l'exemple traité on a pris $\theta_A < 45^\circ$, $\theta_B < 45^\circ$ avec $\theta_B < \theta_A$, ce qui correspond au cas B=Cu et A=acier 316L), e l'épaisseur du joint à l'endroit considéré et σ la tension de surface du liquide. En prenant $e=10\mu\text{m}=10^{-5}\text{ m}$, $\sigma=1\text{ N/m}$ et $\cos\theta_A \approx \cos\theta_B=1$, l'ordre de grandeur de $P_c^{(2)}$ est de 10^5 Pa . En observant le ménisque de droite sur la figure 3.7a il est facile de montrer que le rayon de courbure de ce ménisque est de l'ordre du millimètre ce qui correspond à une valeur de $P_c^{(1)}$ inférieure de deux ordres de grandeur à la valeur de $P_c^{(2)}$. Notons que la pression exercée sur le liquide par le poids de la plaquette supérieure est de l'ordre de 30 Pa, donc négligeable devant $P_c^{(2)}$.

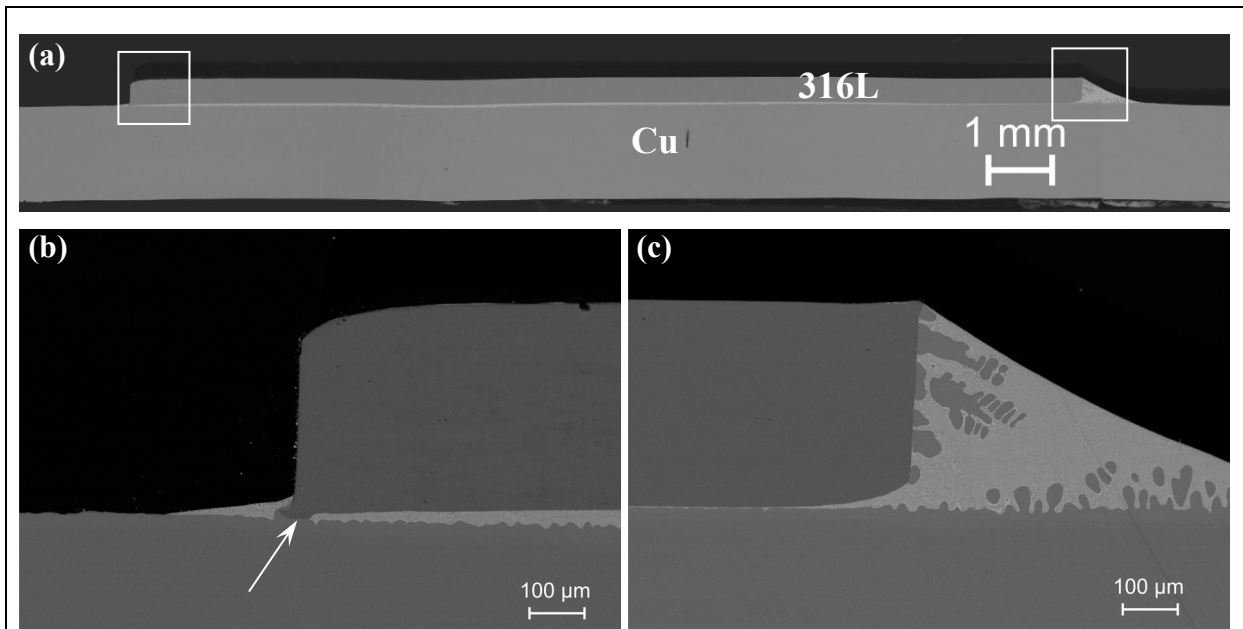


Figure 3.7. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage de l'acier 316L et du cuivre brasé en « capillaire » à l'aide de la brasure CuAg, $T=860^\circ\text{C}$, $t=20\text{ min}$. La brasure était placée du côté droit du joint. La flèche indique un défaut produit sur l'acier 316L lors de sa découpe. Ce défaut n'a pas affecté la forme du ménisque.

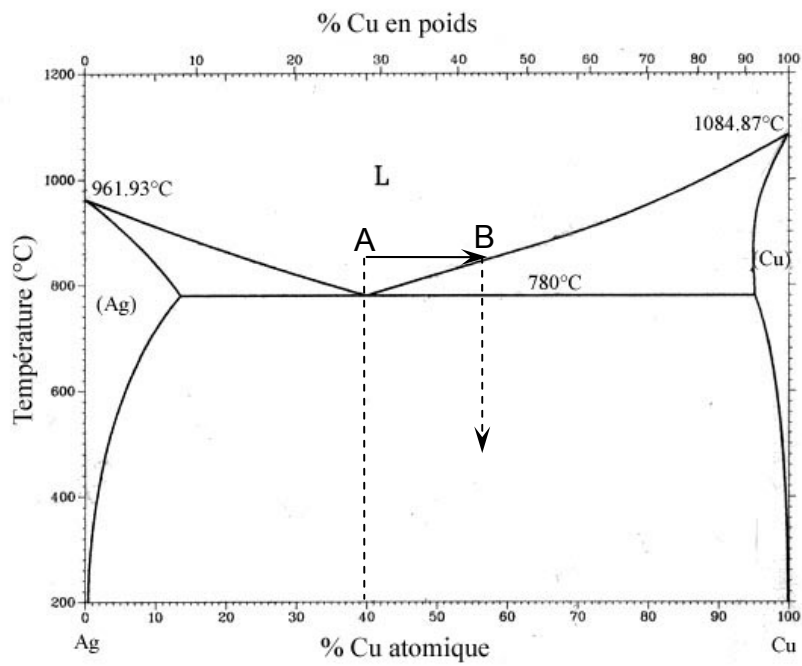


Figure 3.8. Diagramme de phases Cu-Ag. Le point A est défini par $x_{\text{Cu}}=40$ at. %, $T=860^\circ\text{C}$

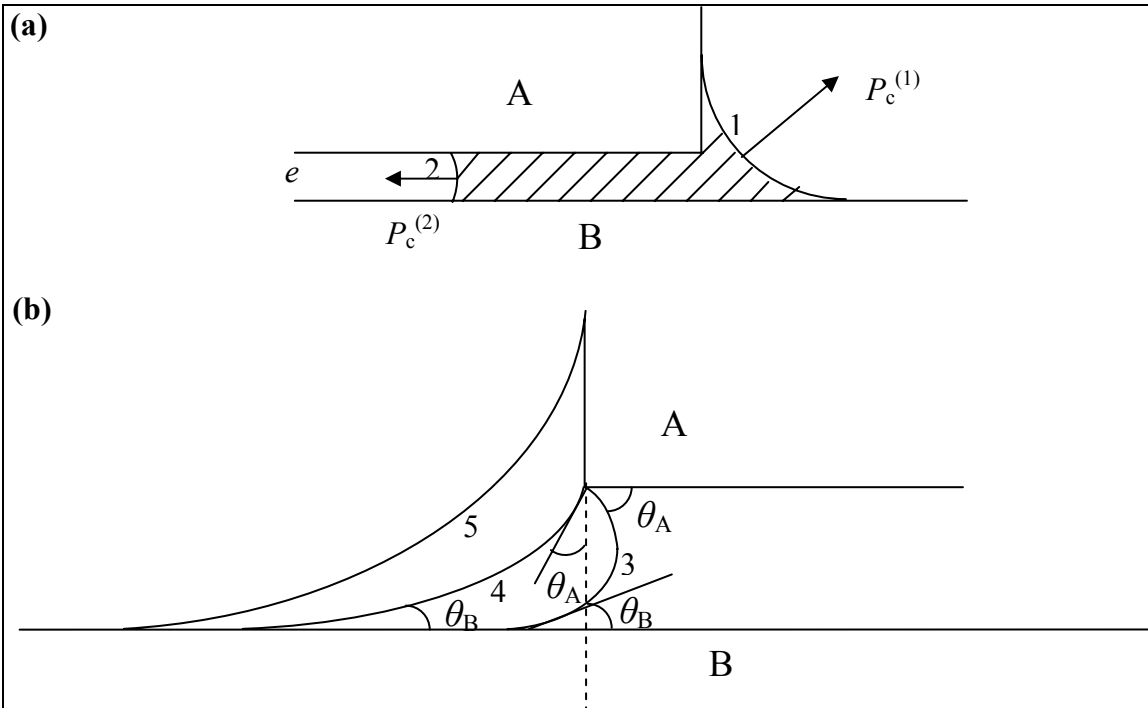


Figure 3.9. (a) Représentation schématique du brasage capillaire, (b) positions successives du ménisque de gauche à la sortie du joint

Sur la figure 3.9b nous avons présenté les positions successives du liquide dans la partie gauche du joint. La position 3 correspond à la dernière position du liquide respectant les équilibres de mouillage sur les solides supérieur et inférieur. Entre les positions 3 et 4 le ménisque reste accroché sur l'angle vif formé par l'arrête du solide A mais il peut avancer sur la surface du solide B en formant l'angle d'équilibre θ_B . Le décrochement du ménisque et son étalement sur la surface horizontale du solide B et sur la surface verticale du solide A a lieu lorsque l'angle de contact sur la face verticale du solide A devient égal à θ_A . La croissance ultérieure de ce ménisque aura lieu jusqu'à ce que son rayon de courbure devienne égal au rayon de courbure du ménisque droit (le temps de brasage utilisé dans cette expérience était de toute évidence trop court pour obtenir cette égalité des rayons de courbure des ménisques de droite et de gauche).

Une dernière remarque concerne la forme dissymétrique du ménisque de gauche. Celle-ci n'est pas due à la gravité mais au fait que l'angle de contact sur le cuivre est presque 0° , plus faible que l'angle de contact sur l'acier 316L. En effet la « longueur capillaire »

$\left(\frac{2 \cdot \sigma}{\rho \cdot g}\right)^{1/2}$ pour l'alliage eutectique cuivre-argent est 4 mm, soit supérieure de deux ordres de grandeur à la hauteur du ménisque de gauche : pour des ménisques de si faibles dimensions les forces de pesanteur sont négligeables devant les forces capillaires.

3.4.3. Brasage capillaire acier inoxydable/acier inoxydable

Un deuxième brasage capillaire a été fait en associant deux aciers inoxydables. Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'assemblage acier inoxydable/cuivre : remplissage complet du joint sans défauts de porosité, et formation d'un ménisque à l'extérieur du joint à l'opposé de l'endroit où on a placé la brasure (figure 3.10). Comme nous l'attendions, les deux expériences de brasage capillaire ont montré que lors de ce type de brasage la désoxydation de l'acier inoxydable a lieu de façon satisfaisante.

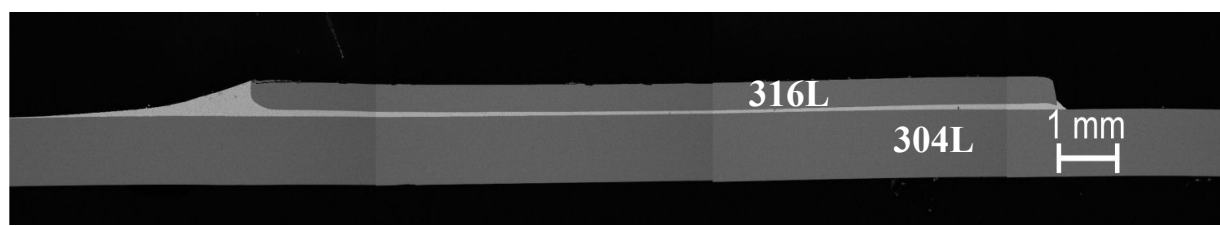


Figure 3.10. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage d'aciers 316L et 304L assemblé par brasage capillaire à l'aide de la brasure CuAg. La brasure a été placée du côté gauche du joint. $T=860^{\circ}\text{C}$, $t=20$ min.

3.4.4. Brasage sandwich 304L/Cu

Nous rappelons que tous les brasages du type sandwich ont été réalisés en appliquant un poids de 200 g correspondant à $P_{\text{ext}}=8600$ Pa. Cette pression n'est plus négligeable devant la pression capillaire dont la valeur initiale est de l'ordre de $\frac{2\sigma}{e_0}$ (où e_0 est l'épaisseur de la feuille de brasure utilisée égale à $100\text{ }\mu\text{m}$), soit ~ 20000 Pa. Malgré le confinement caractérisant le brasage sandwich, nous avons obtenu un excellent brasage à savoir sans porosités ni zones demouillées (figure 3.11). Sous l'effet de la pression capillaire mais aussi de la pression extérieure qui n'est plus négligeable devant P_c (figure 3.12), le liquide est sorti du joint en formant des ménisques de forme et de dimension très proches (figure 3.11). Dans la pratique du brasage, si on souhaite pour une raison quelconque (par exemple pour des raisons liées au comportement mécanique du joint) maîtriser les dimensions du ménisque, on peut y parvenir en jouant sur la pression extérieure appliquée au système.

3.4.5. Brasage sandwich 321/304L

Deux combinaisons d'aciers testées en employant le brasage sandwich, 316L/304L et 321/304L, ont conduit à des résultats similaires. Nous présentons ici uniquement les résultats pour le couple 321/304L. Notons que pour ce brasage les deux plaquettes avaient la même largeur ce qui ne nous a pas permis d'analyser la forme des ménisques. Malgré le mouillage relativement médiocre de l'acier 321 (figure 2.23 du chapitre 2), un joint complètement rempli a été obtenu (figure 3.13) sans porosités ni zones demouillées.

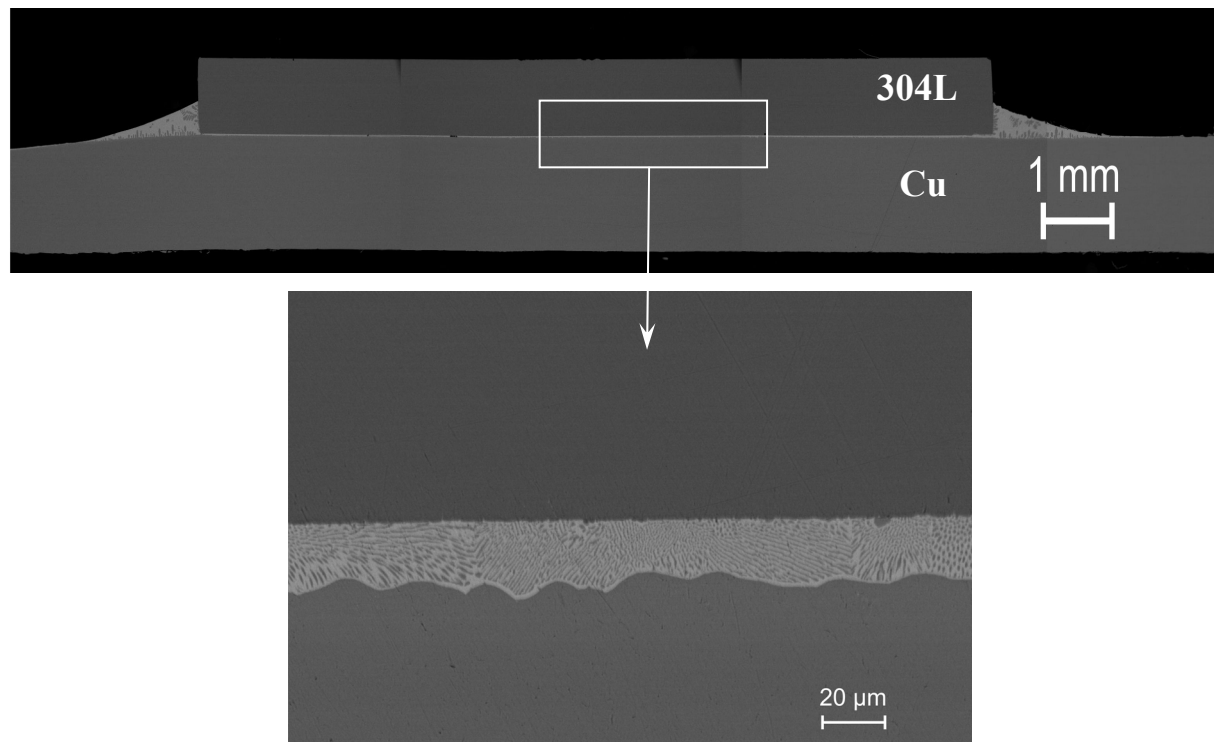


Figure 3.11. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage 304L/Cu brasé en sandwich avec l'alliage eutectique cuivre-argent ($T=860\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=20\text{ min}$, $P=1\cdot 10^{-4}\text{ Pa}$, poids de 200 g)

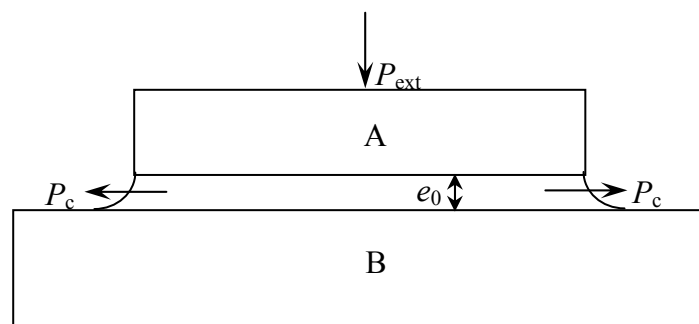


Figure 3.12. Représentation schématique du brasage sandwich au moment de la fusion de la brasure. Dans ce cas P_{ext} et P_c agissent dans le même sens à savoir vers la diminution de l'épaisseur du joint.

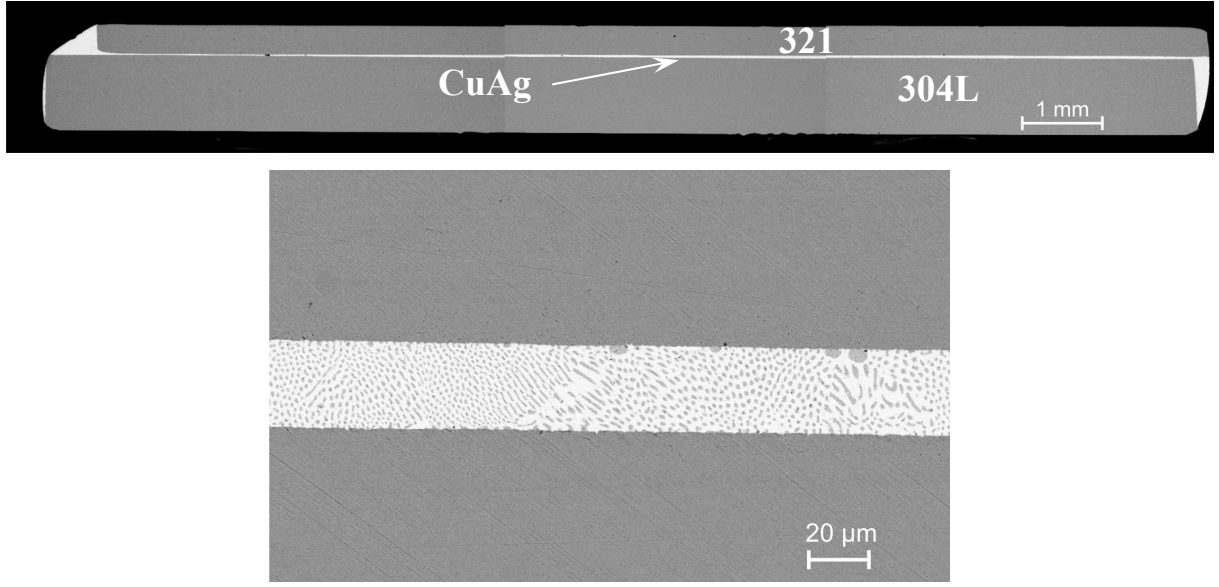


Figure 3.13. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage des aciers 321/304L brasés en sandwich avec l'alliage eutectique CuAg ($T=860\text{ °C}$, $t=20\text{ min}$, $P=1\cdot 10^{-4}\text{ Pa}$, poids de 200 g)

3.4.6. Brasage sandwich : effet de la température

Nous avons réalisé quatre assemblages à 820 °C avec l'eutectique cuivre-argent pour les couples : 316L/304L, 321/304L, 304L/Cu et 316L/Cu. Dans tous les cas nous avons obtenu un brasage satisfaisant en terme de remplissage du joint (figure 3.14). Toutefois un examen des ménisques met en évidence un inversement de courbure ainsi qu'un angle de contact inférieur à 90° mais supérieur à 45° .

Dans ce cas la pression extérieure exercée par le poids et la pression capillaire à la sortie du joint agissent dans un sens opposé (figure 3.15). La sortie du liquide aura lieu si la pression extérieure est supérieure à une valeur seuil de P_c^* correspondant à la position critique du ménisque définie sur la figure 3.15 (à cette position l'angle formé par le ménisque sur la face latérale du solide A est égal à l'angle de contact θ_A). P_c^* peut être facilement calculée en fonction des paramètres σ , θ_A , θ_B et e_0 :

$$P_c^* = \frac{2\sigma}{e_0} \cdot \cos\left(\frac{\theta_A - \theta_B}{2} + 45\right) \cdot \sin(\theta_A - 45) = \frac{\sigma(\sin \theta_A - \cos \theta_B)}{e_0} \quad (3.2)$$

L'application numérique avec $e_0=10^{-4}$ m et $\theta_A \approx \theta_B \approx 60^\circ$ donne $P_c^*=3600$ Pa. Cette pression est inférieure à la pression appliquée de 8600 Pa. De ce fait le liquide peut sortir du joint (voir l'extrémité gauche du joint sur la figure 3.14) ou alors rester dans le joint en fonction de la géométrie locale (à droite).

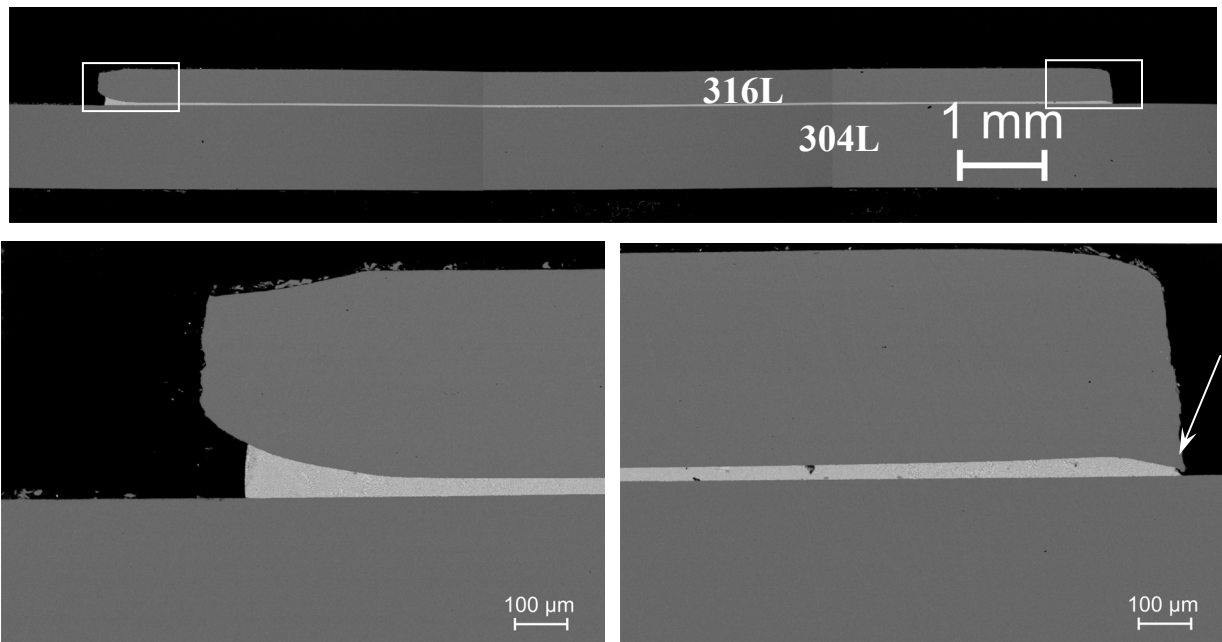


Figure 3.14. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage des aciers 316L/304L brasé en sandwich avec l'alliage eutectique Cu-Ag ($T=820^\circ\text{C}$, $t=20$ min, $P=1\cdot 10^{-4}$ Pa). La forme du solide indiquée par la flèche est due à la découpe.

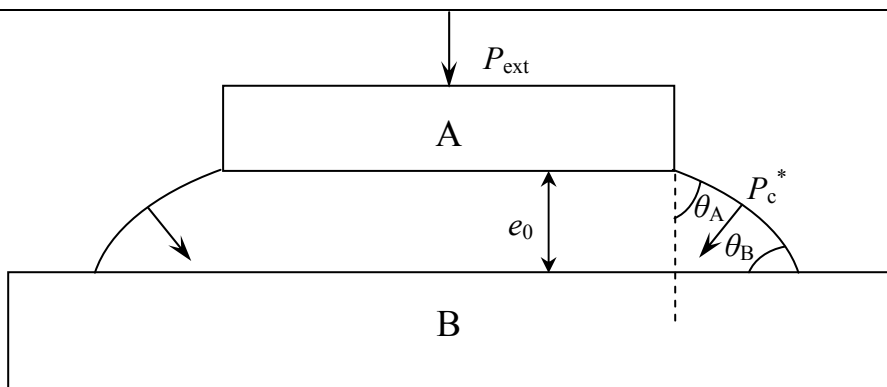


Figure 3.15. Représentation schématique du brasage sandwich avec $45^\circ < \theta_A, \theta_B < 90^\circ$.

Dans ce cas P_{ext} et P_c agissent dans un sens opposé.

En conclusion, bien que l'on ait réussi à braser les aciers inoxydables à 820 °C, la forme des ménisques obtenus indique un mouillage médiocre à cette température pour les conditions de vide et de temps de brasage utilisés.

3.4.7. Brasage sandwich : mécanisme de désoxydation

Nous rappelons que lors du brasage SiC/SiC, un système pour lequel la désoxydation se produit en formant des espèces gazeuses, le remplissage complet du joint a été obtenu seulement par brasage capillaire [22] (voir l'introduction de ce chapitre). Ceci diffère des résultats obtenus dans la présente étude qui montrent un remplissage complet quel que soit le type de brasage (capillaire ou sandwich). Une explication possible de ces résultats apparemment contradictoires est basée sur les conditions de formation d'une interface composite en partie solide/liquide et en partie solide/vapeur (figure 1.7 du chapitre 1). On sait qu'une telle interface peut être formée si $\theta \gg 90^\circ$ et si la surface du solide est rugueuse. Dans le système CuAg/acier inoxydable étudié dans ce travail, ces deux conditions sont remplies. En effet, au moment de la fusion de l'alliage eutectique cuivre-argent, θ_0 est de l'ordre de 130° à 140° (chapitre 2, figures 2.15 et 2.23), tandis que la rugosité moyenne des aciers est proche de 200 nm et la rugosité totale de 1 à 2 μm . (tableau 3.1). Une interface composite contribue à l'évacuation du CO par des canaux communicants, favorisant de ce fait la désoxydation et le mouillage. Il est important de noter que la condition $\theta \gg 90^\circ$ n'était pas remplie dans les expériences de Gasse et al. citées dans l'introduction. En effet les angles θ_0 formés par les alliages de silicium sur SiC oxydé sont proches de 90° .

3.4.8. Brasage réactif

Nous rappelons que les alliages de brasure contenant du titane, du fait de la forte réactivité du titane avec le fer, mouillent bien les aciers dès leur fusion. La figure 3.16 présente un joint assemblé 304L/316L brasé en sandwich avec l'alliage de brasure CB4 (alliage cuivre-argent contenant 3 % en poids de titane). Nous constatons un très bon brasage avec toutefois un défaut de remplissage. Mais ce défaut est très limité puisqu'il ne représente que 2 % de l'aire brasée. De même que pour les expériences de mouillage, on observe une forte réactivité indiquée par la présence de couches d'intermétalliques aussi bien sur l'acier 316 L que sur l'acier 304 L. En fait sur l'acier 304L on observe deux couches

d'intermétalliques séparées par une lisière d'alliage cuivre-argent. Ceci suggère la suite d'événements suivante : (i) épaissement pendant le brasage d'une première couche d'intermétalliques ; (ii) détachement de cette couche sous l'effet de contraintes dues à la réaction ; (iii) formation d'une seconde couche d'intermétalliques par réaction entre le titane de l'alliage et la surface fraîche du substrat. La formation d'intermétalliques est sans doute à l'origine d'une fissure développée à l'interface intermétallique/acier 304L sous l'effet de contraintes thermomécaniques (figure 3.16b). Pour éviter la fissuration il faut diminuer la réactivité. Comme nous l'avons vérifié par une expérience de mouillabilité (figure 2.22), ceci est possible en utilisant la brasure Incusil ABA contenant moins de titane (1,25 % en poids contre 3 %), permettant aussi de braser à plus basse température (760 °C contre 860 °C). La figure 3.17 permet de vérifier qu'un remplissage complet du joint a été obtenu malgré la faible température de brasage. Par ailleurs aucune fissuration du joint n'a été observée à la sortie du four.

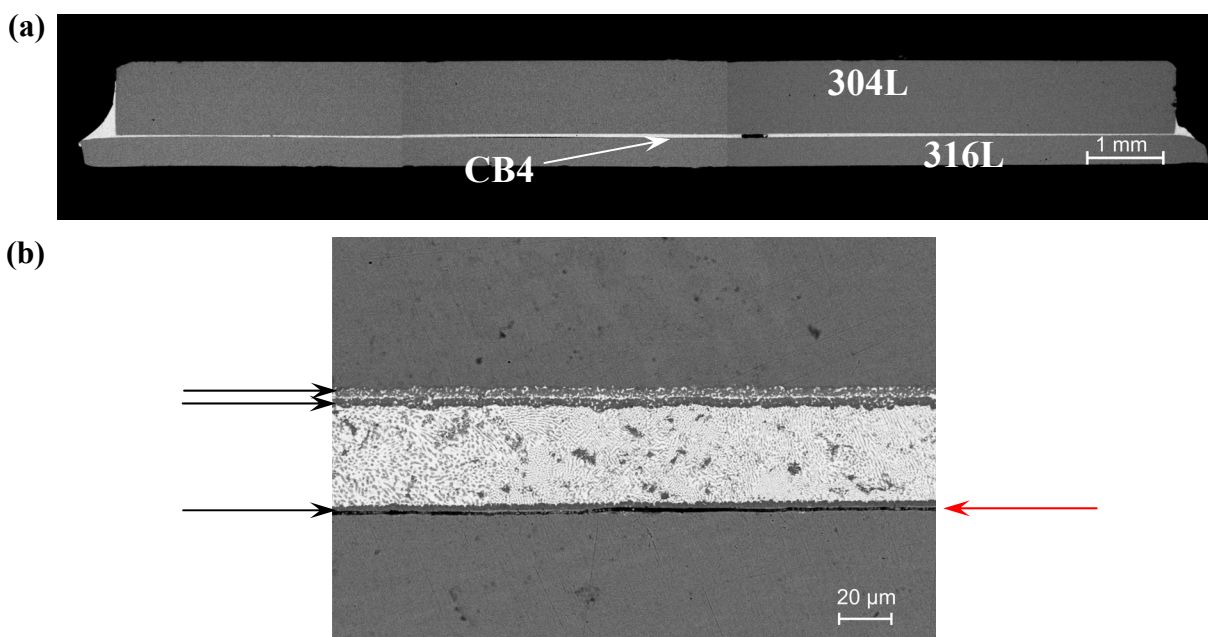


Figure 3.16. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage des aciers 304L/316L brasé en « sandwich » avec l'alliage de brasure CB4 contenant 3 % en poids de Ti ($T=860\text{ °C}$, $t=20\text{ min}$, $P=10^{-4}\text{ Pa}$). La flèche rouge indique la fissure, les flèches noires indiquent les couches d'intermétalliques.

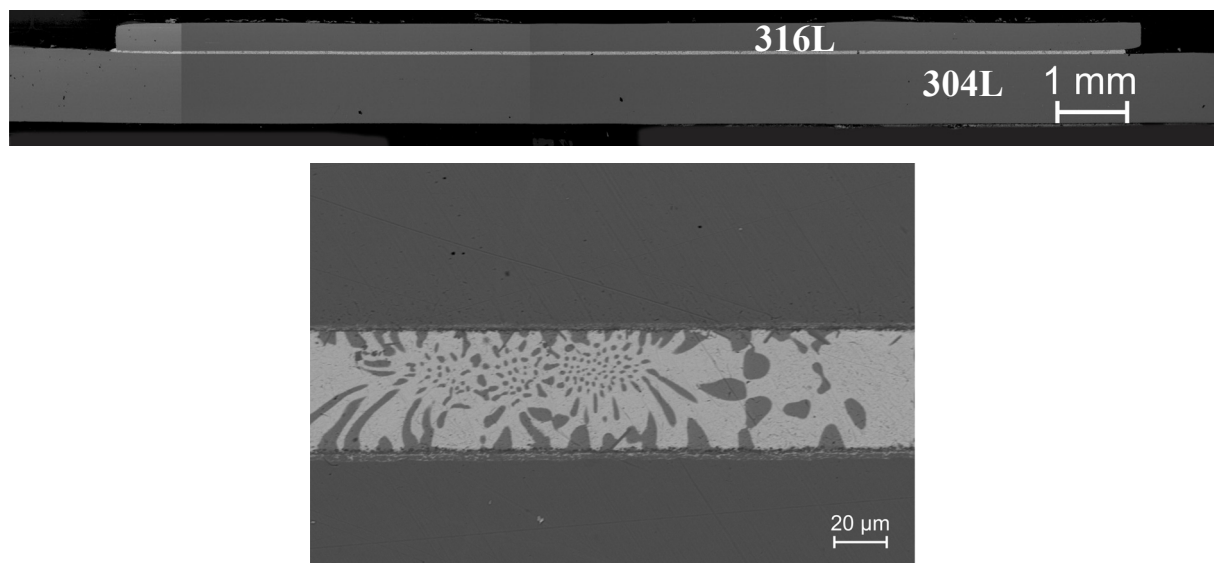


Figure 3.17. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage des aciers 316L/304L brasé en « sandwich » avec l'alliage de brasure Incusil ABA contenant 1,25 % en poids de Ti ($T=760\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=20\text{ min}$, $P=1\cdot 10^{-4}\text{ Pa}$).

3.4.9. Brasage dans la configuration ampoule

Nous avons réalisé plusieurs assemblages de différents constituants des ampoules par brasage à $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 minutes. La figure 3.5 montre les régions brasées de la partie mobile de l'ampoule et les positions où nous avons placé les feuilles de brasure. La figure 3.18 montre une section de cette partie observée au MEB. Sur cette figure nous indiquons les différents types de matériaux impliqués à savoir l'électrode en cuivre, l'acier 304L pour le protège soufflet, l'acier 321 pour le soufflet. Les deux joints brasés ont été trouvés étanches par le test de microfuites à l'hélium. Toutefois nous remarquons un ménisque convexe formé entre le soufflet et le protège soufflet. Ceci est lié au mouillage de l'acier 321 par l'alliage cuivre-argent. Ce mouillage est médiocre même à $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 2.23) et il sera sans doute moins bon à la température de $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilisée pour cette expérience. Ceci pourrait expliquer pourquoi dans certains cas [24] un léger déplacement de l'extrémité du soufflet, dû à des problèmes de centrage, a conduit à un joint non étanche.

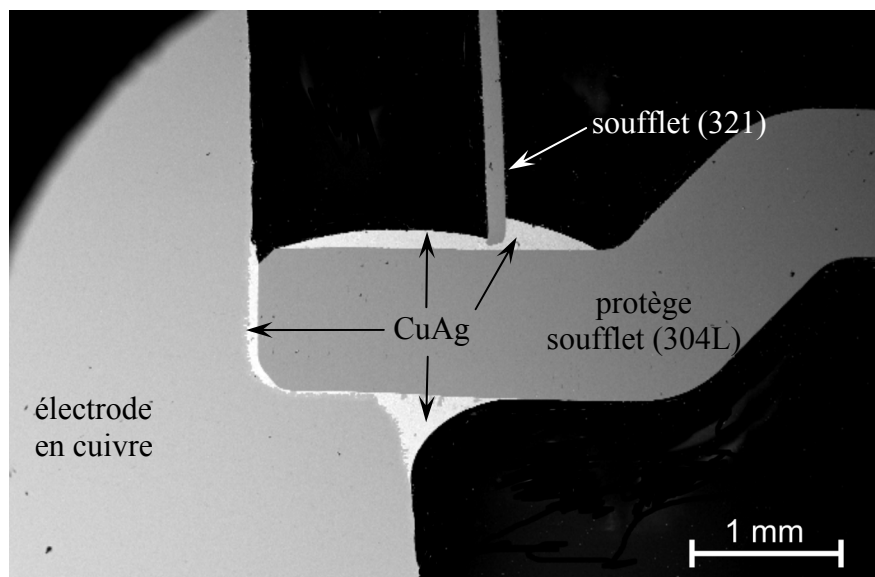


Figure 3.18. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage de la partie mobile d'une ampoule brasée avec l'alliage cuivre-argent ($T=820\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=20\text{ min}$, $P=1\cdot 10^{-4}\text{ Pa}$). Le poids appliqué sur l'ensemble de la partie brasée est 180 g.

3.5. Conclusions du chapitre 3

Malgré les difficultés présumées pour désoxyder les aciers inoxydables à une température inférieure à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans la configuration de brasage du type sandwich, nous avons montré que la désoxydation avait bien lieu permettant de braser avec l'alliage eutectique cuivre-argent à $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ voire même à $820\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous avons proposé une explication de ce résultat basée sur la formation d'une interface composite par l'alliage cuivre-argent au moment de sa fusion sur l'acier oxydé. Concernant les brasages par des alliages réactifs contenant du titane, nous avons montré que la brasabilité a été bonne même à une température aussi basse que $760\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mais l'obtention d'un joint mécaniquement sain nécessite la maîtrise de la réactivité et nous avons montré que ceci est possible en jouant sur deux paramètres : la teneur en titane et la température de brasage. Enfin nous avons montré que nos conclusions, obtenues sur des systèmes modèles plan/plan, étaient également valables dans la configuration ampoule. Bien que des brasages des parties mobiles des ampoules aient été réalisés avec succès à $820\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous pensons qu'une température de brasage de $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ voire de $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ est préférable pour obtenir des joints étanches, en particulier si on choisit l'acier 321 pour remplacer l'acier 316L comme matériaux de soufflet.

Références de la partie II

- [1] McGurran B., Nicholas M.G., *Brazing and Soldering*, 1985, 8, p.43.
- [2] Keller D.L., McDonald M.M., Heiple C.R., Johns W.L., Hofmann W.E., *Welding Journal*, 1990, 69, 10, p.31.
- [3] Arata Y., Ohmori A., Cai H.F., *Transactions of JWRI*, 1983, 12, 1, p.27.
- [4] Lugscheider E., Zhuang H., *Schweissen & Schneiden*, 1982, 34, 10, p.490.
- [5] Ambrose J.C., Nicholas M.G., *Materials Science and Technology*, 1996, 12, p.72.
- [6] Wall A.J., Milner D.R., *J. Institute of Metals*, 1962, 90, p.394.
- [7] Feduska W., *Welding Journal*, 1959, 38, 3, p.122.
- [8] Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B., *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series, v.3, Oxford. : Pergamon, 1999.
- [9] Khilya G.P., *Melts adhesion and soldering of materials*, 1980, 5, p.11 (in Russian).
- [10] *Binary Alloy Phase Diagrams* // Massalski T.B. (Ed), 2nd ed. Materials Park, Ohio : ASM International, 1990.
- [11] Khan M.G., Zakharov A.M., Zakharov M.V., *Izv. VUZ Tsvetn. Metall.*, 1970, 1, p.104.
- [12] Fiche technique, *Alloys by Mechanical & Physical Properties*, Wesgo Metals.
- [13] Fiche technique, *Aciers inoxydables austénitiques*, UGINE & ALZ Groupe Arcelor.
- [14] Ricci E., Castello P., *Journal of Materials Science Letters* 14, 1995, 13, p.190.
- [15] Kubaschewski O., Alcock C.B., *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1979.
- [16] Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973
- [17] *The SGTE Casebook : Thermodynamics at Work*, Materials Modelling Series, Hack K. (Ed), The Institute of Materials, London, UK, 1996.
- [18] Laurent V., Chatain D., Chatillon C., Eustathopoulos N., *Acta Met.*, 1988, 36, 7, p.1797.
- [19] Allen B.C., *Surface tension of liquid metals in Liquid Metals Chemistry and Physics*, Beer S.Z. (Ed.), Dekker, New York, 1972, ch. 4, pp.161
- [20] Pique D., Coudurier L., Eustathopoulos N., *Scripta Metall.*, 1981, 15, 2, p.165.
- [21] Protsenko P., Terlain A., Traskine V., Eustathopoulos N., *Scripta Materialia*, 2001, 45, p.1439.

- [22] Gasse A., Chaumat G., Rado C., Eustathopoulos N., Fourth Euro Ceramics, Coatings and Joinings, B.S. Tranchina, A. Bellosi (Eds.), 1995, 9, p.117.
- [23] Battezzati L. and Greer A.L., Acta Metallurgica, 1989, 37, 7, p.1791.
- [24] Kozlova O., «Mouillage et brasage des aciers inox par des alliages à base de cuivre-argent», Rapport de projet de fin d'études, INP Grenoble, France, 2005.

Partie III : Liaison Cu/Al₂O₃ – Aspects physicochimiques

Chapitre 4 : Dynamique d'étalement des alliages cuivre-argent-titane sur l'alumine.....	124
4.1. Introduction.....	124
4.2. Méthode expérimentale et matériaux.....	127
4.2.1. Formation et détachement des gouttelettes.....	127
4.3. Résultats.....	129
4.3.1. Caractérisation.....	133
4.4. Discussion.....	138
4.4.1. Angles de contact caractéristiques.....	138
4.4.2. Cinétique de l'étalement par adsorption.....	140
4.4.3. Etalement avec formation d'un composé.....	143
4.5. Conclusions du chapitre 4.....	146
Chapitre 5: Physicochimie du brasage réactif cuivre/alumine.....	147
5.1. Synthèse bibliographique.....	147
5.2. Méthodologie suivie.....	150
5.3. Méthode expérimentale et matériaux.....	151
5.3.1. Encre de titane.....	153
5.3.1.1. Composition.....	153
5.3.1.2. Déliantage sous vide.....	153
5.3.1.3. Déliantage sous air.....	155
5.3.2. Cycle.....	157
5.4. Brasage homogène.....	158
5.4.1. Résultats.....	158
5.4.2. Discussion.....	164
5.4.2.1. Homogénéisation du liquide.....	165
5.4.2.2. Microstructure des joints brasés.....	165
5.4.2.3. Réactivité aux interfaces.....	169
5.5. Brasage hétérogène.....	171
5.5.1. Résultats.....	172
5.5.1.1. Effet de la teneur en titane.....	172

5.5.1.2. Effet du temps.....	176
5.5.1.3. Effet de la température.....	177
5.5.2. Discussion.....	178
5.5.2.1. Microstructure du joint.....	179
5.5.2.2. Réactivité aux interfaces.....	182
5.6. Conclusions du chapitre 5.....	186
Références de la partie III.....	187

Partie III

Liaison Cu/Al₂O₃ – Aspects physicochimiques

Dans cette partie du manuscrit, nous exposons nos résultats sur le mouillage réactif de l'alumine par des alliages CuAgTi (chapitre 4), puis sur la physicochimie du brasage réactif cuivre/alumine (chapitre 5).

Chapitre 4 : Dynamique d'étalement des alliages cuivre-argent-titane sur l'alumine

4.1. Introduction

Les aspects thermodynamiques de la mouillabilité de l'alumine par des alliages réactifs CuAgTi, ont été étudiés par plusieurs auteurs [1-3] et sont relativement bien compris. L'effet du titane sur la mouillabilité est bien illustré par l'expérience décrite sur la figure 4.1.

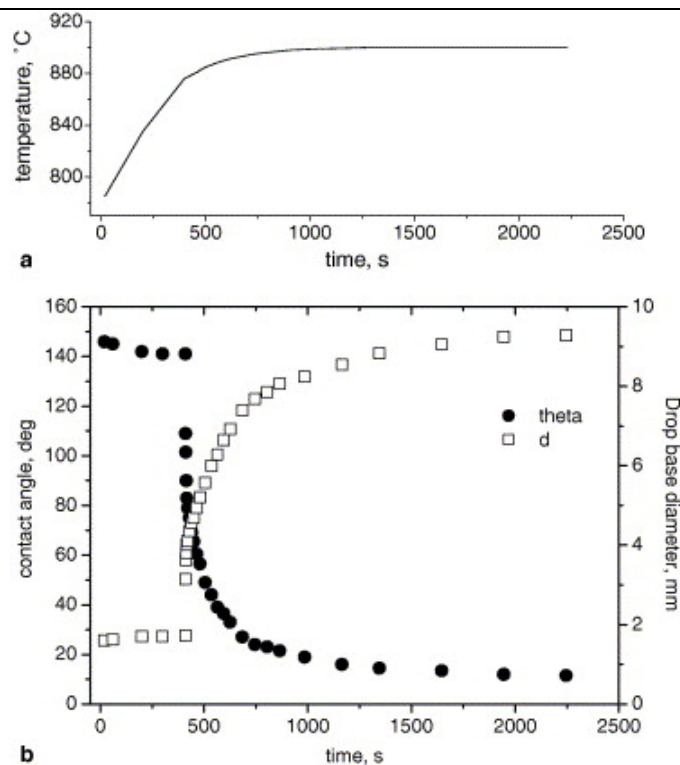


Figure 4.1. Angle de contact, diamètre de la goutte à sa base, température en fonction du temps pour un alliage formé in situ CuAgTi avec $x_{Ti} = 2,9\%$ en poids de Ti [3]

Lors de cette expérience, réalisée par Voytovych et al. [3], un morceau de titane a été placé sur une pièce d'eutectique cuivre-argent et l'ensemble a été porté à 900 °C. L'angle de contact formé à la fusion de l'alliage, proche de 140°, est de toute évidence l'angle de contact de l'alliage eutectique cuivre-argent sur l'alumine. Cet angle ne varie pratiquement pas en fonction du temps pendant les 500 premières secondes, temps nécessaire pour que le titane se dissolve dans le liquide et diffuse vers l'interface. Par la suite l'angle de contact diminue

rapidement et tend vers une valeur de 20°, indiquant un excellent mouillage. Cet effet du titane a été attribué à la formation à l'interface d'une couche d'épaisseur micrométrique du composé de caractère métallique Ti₃Cu₃O mis en évidence en premier lieu par Carim [4]. La diminution de la concentration de titane dans l'alliage vers des valeurs inférieures à 1 % at. provoque une augmentation de l'angle de contact vers $\theta \approx 60^\circ$ -65°, expliquée par la formation à l'interface d'un oxyde du type Ti₂O au lieu du composé Ti₃Cu₃O.

Les aspects dynamiques de l'étalement des alliages CuAgTi sur l'alumine sont moins bien compris. En effet, compte tenu de la forte réactivité du titane avec pratiquement tous les creusets, les auteurs ont privilégié l'élaboration de l'alliage in situ, au cours de l'expérience de mouillage comme dans l'expérience présentée sur la figure 4.1. Dans ces conditions, la cinétique d'étalement fait intervenir à la fois la dissolution du titane dans l'alliage et sa diffusion à partir du sommet de la goutte vers l'interface. Elle n'est donc pas représentative de la cinétique d'étalement d'un alliage CuAgTi homogène. Dans certains cas, des morceaux de brasures commerciales (en principe homogènes) sont pliés et posés sur le substrat [3]. Mais l'emploi de la technique classique de goutte posée n'a pas permis dans ce cas de maîtriser le processus de fusion de la brasure et pour cette raison une partie importante de la cinétique d'étalement n'a pas pu être déterminée. Ceci est illustré par l'expérience décrite sur la figure 4.2. Comme nous l'avons déjà constaté lors de nos expériences sur des substrats d'aciers (figures 2.21 et 2.22 du chapitre 2), l'angle de contact initial est un angle de recul. Cette façon de procéder ne permet d'étudier l'étalement de la goutte que dans le domaine $20^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$. De plus une partie du phénomène se déroule lors de la montée vers la température de palier (900 °C). Nicholas et Peteves [5] ont aussi utilisé des brasures commerciales mais sans les plier. Ils ont découpé de petits disques de diamètre millimétrique et d'épaisseur 0,05 mm qu'ils ont posé sur des substrats d'alumine, placés sur la platine chauffante d'un microscope optique sous vide. Ils ont ainsi mesuré la variation en fonction du temps du diamètre du disque à 950 °C (figure 4.3). Cette façon de procéder présente les mêmes inconvénients que la méthode des brasures pliées et sans doute amplifie ces inconvénients. En effet le rapport hauteur/diamètre pour la « goutte » étant de l'ordre de 0,05, il est certain que le domaine étudié par ces auteurs couvre une fenêtre très étroite d'angles de contact proches de l'angle de contact d'équilibre. Un inconvénient supplémentaire du faible rapport hauteur/diamètre est que la teneur en titane varie fortement pendant l'étalement (voir aussi le chapitre 5).

Pour faire face à ces difficultés nous avons décidé d'étudier la cinétique d'étalement des alliages CuAgTi à l'aide de la technique de « goutte déposée » consistant, comme nous

l'avons vu au paragraphe 2.2.2 du chapitre 2, à déposer sur le substrat une goutte à partir d'un « introducteur ». Avec cette technique, les processus de fusion et d'étalement de la goutte sont parfaitement séparés.

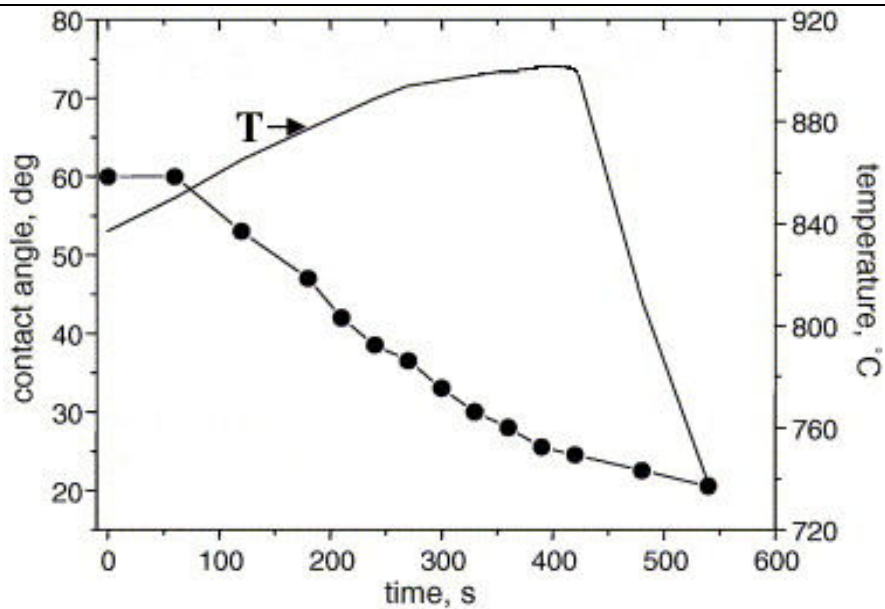


Figure 4.2. Angle de contact et température en fonction du temps pour un alliage CuAgTi (3,1 % at. de Ti) apporté sous forme de brasure pliée lors d'une montée continue à 900 °C à 5 °C/min sous He [3]

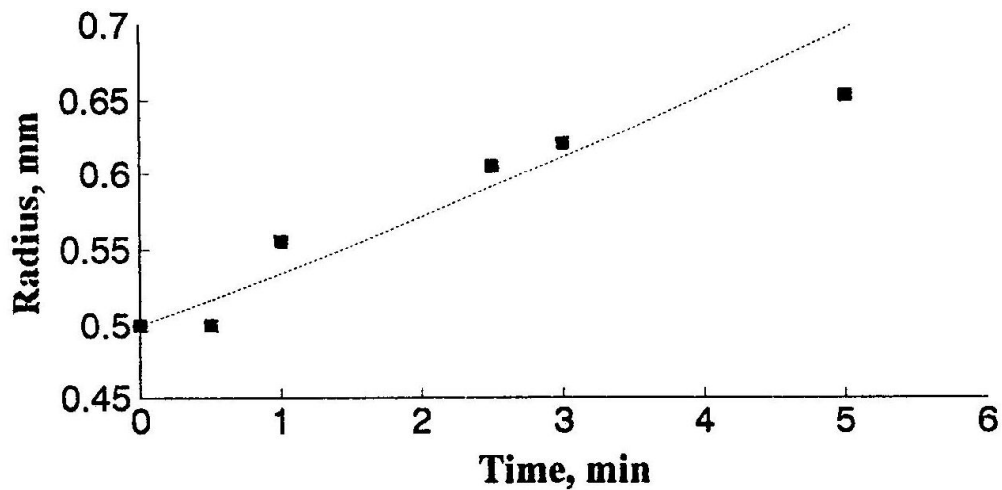


Figure 4.3. Variation du rayon d'une goutte CuAgTi (3,7 % en poids de Ti) lors de son étalement sur l'alumine à 950 °C [5]

La difficulté majeure dans ce cas est la consommation de titane due à sa réaction avec les matériaux de l'introducteur, ce qui fait que la composition d'une goutte déposée n'est pas égale à la composition nominale. Dans ces conditions nous évaluerons la composition de l'alliage dans la goutte *a posteriori*, en mesurant par EDXS la teneur en Ti dans la goutte solidifiée.

4.2. Méthode expérimentale et matériaux

Les expériences de goutte déposée ont été effectuées à 850 °C dans le four métallique sous vide de $6 \cdot 10^{-5}$ Pa décrit dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 2. Tous les composants de l'introducteur, à savoir le piston, le creuset et le capillaire (diamètre extérieur égal à 1 mm, diamètre intérieur égal à 0,6 mm et d'environ 4 mm de longueur) sont en alumine 99,99 %. Les expériences ont été réalisées sur des substrats de saphir (pureté 99,993 % en poids) présentant une rugosité de surface R_a de quelques nanomètres. Pour ces expériences, des feuilles de la brasure Cusil ABA (63 % d'Ag, 35,25 % de Cu et 1,75 % de Ti (% en poids)) ont été fondues dans le creuset. Chaque substrat est pesé avant et après l'expérience, ce qui permet de calculer précisément la masse de la goutte.

4.2.1. Formation et détachement des gouttelettes

Les photographies présentées sur la figure 4.4 montrent la goutte juste avant et après dépôt (figures 4.4a, 4.4b et 4.4c). Notons que sur la figure 4.4b on distingue sur le même cliché à la fois la goutte au moment où elle entre en contact avec le substrat et 20 ms après cet instant. Dans ce système, contrairement à l'alliage cuivre-argent ne contenant pas de titane (figure 2.25), nous n'avons pas observé un détachement spontané de la goutte du capillaire. Cette différence est due au fait que l'alliage cuivre-argent sans titane ne mouille pas le capillaire en alumine et son adhésion sur le capillaire est faible. L'attraction capillaire du liquide par l'acier désoxydé était alors suffisante pour provoquer le détachement du liquide du capillaire. Ce processus n'est pas possible pour l'alliage CuAgTi qui mouille bien le capillaire en alumine et adhère fortement sur celui-ci. Pour provoquer le détachement de la goutte, nous sommes amenés à remonter l'ensemble de l'introducteur, ce qui provoque l'allongement de la goutte qui abouti à son détachement. Le détachement s'est fait en laissant

une petite gouttelette sur le bout du capillaire et une grosse gouttelette sur le substrat qui continue à s'étaler jusqu'à l'équilibre du mouillage.

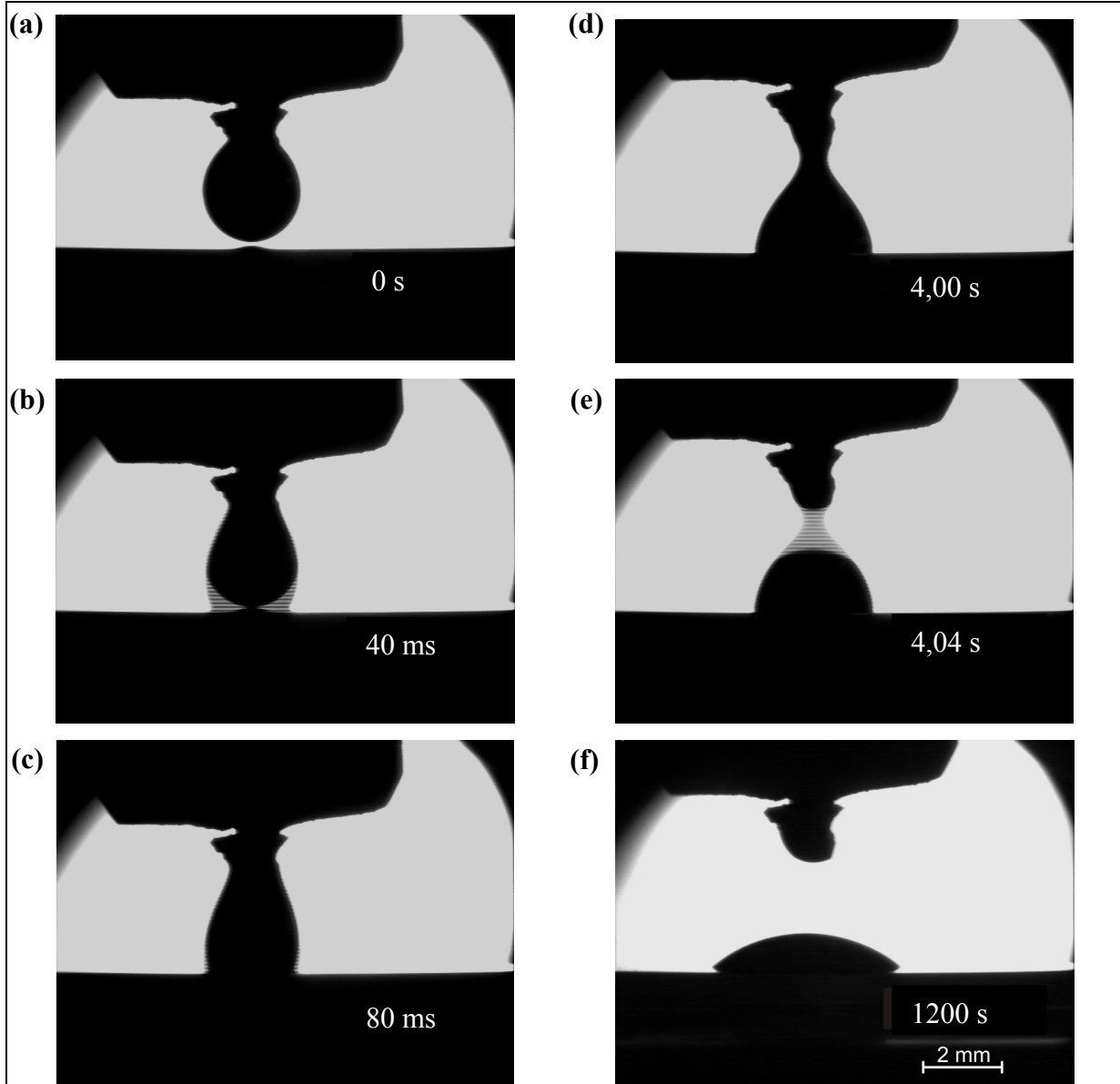
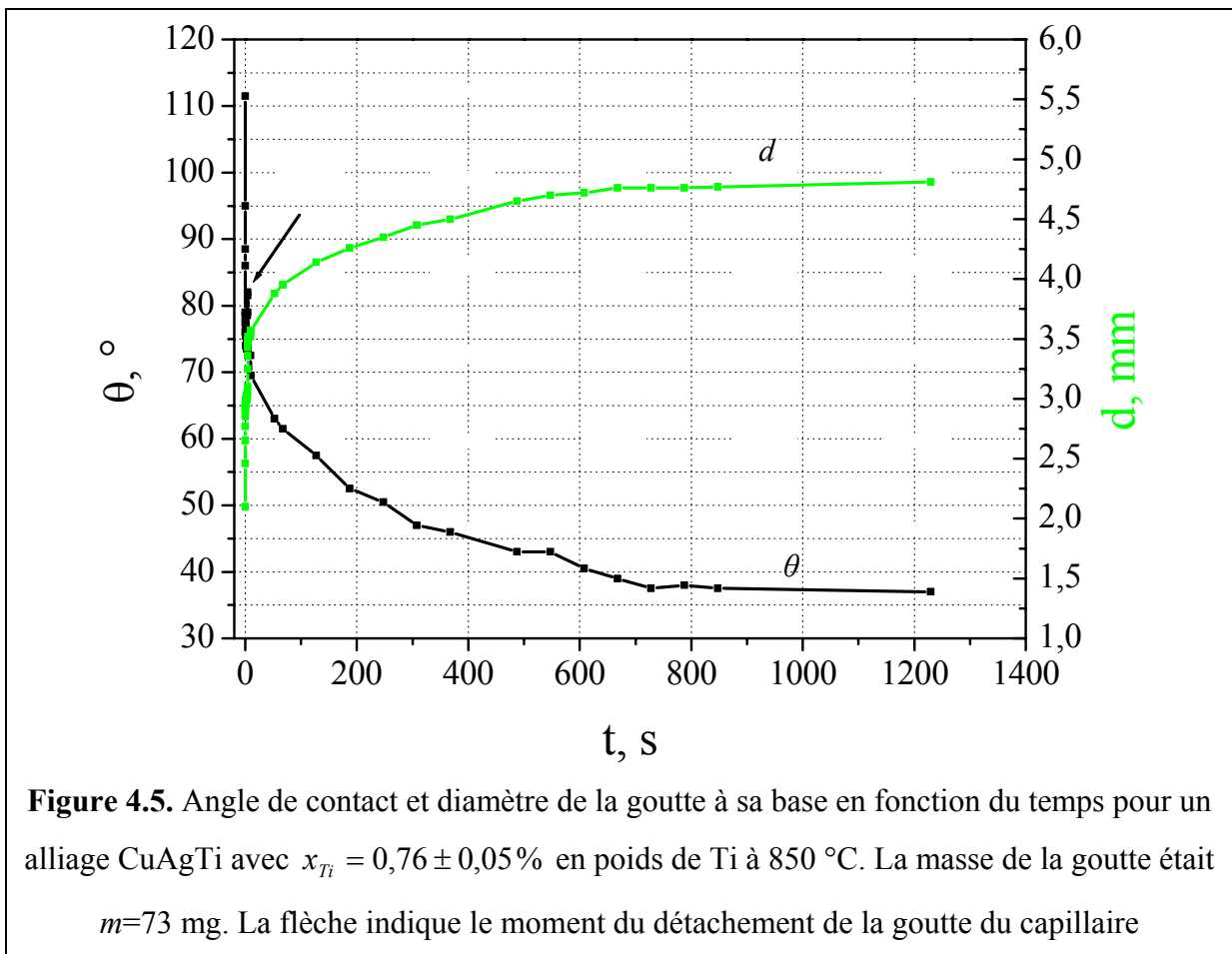


Figure 4.4. Différentes étapes du dépôt d'une goutte à l'aide d'un introducteur capillaire à 850 °C : (a) extrusion d'une goutte à travers le capillaire; (b) mise en contact de la goutte avec le substrat; (c) étalement de la goutte accrochée sur le capillaire; (d) allongement de la goutte lors de la remontée de l'ensemble de l'introducteur; (e) goutte au moment de son détachement du capillaire; (f) goutte à l'équilibre de mouillage

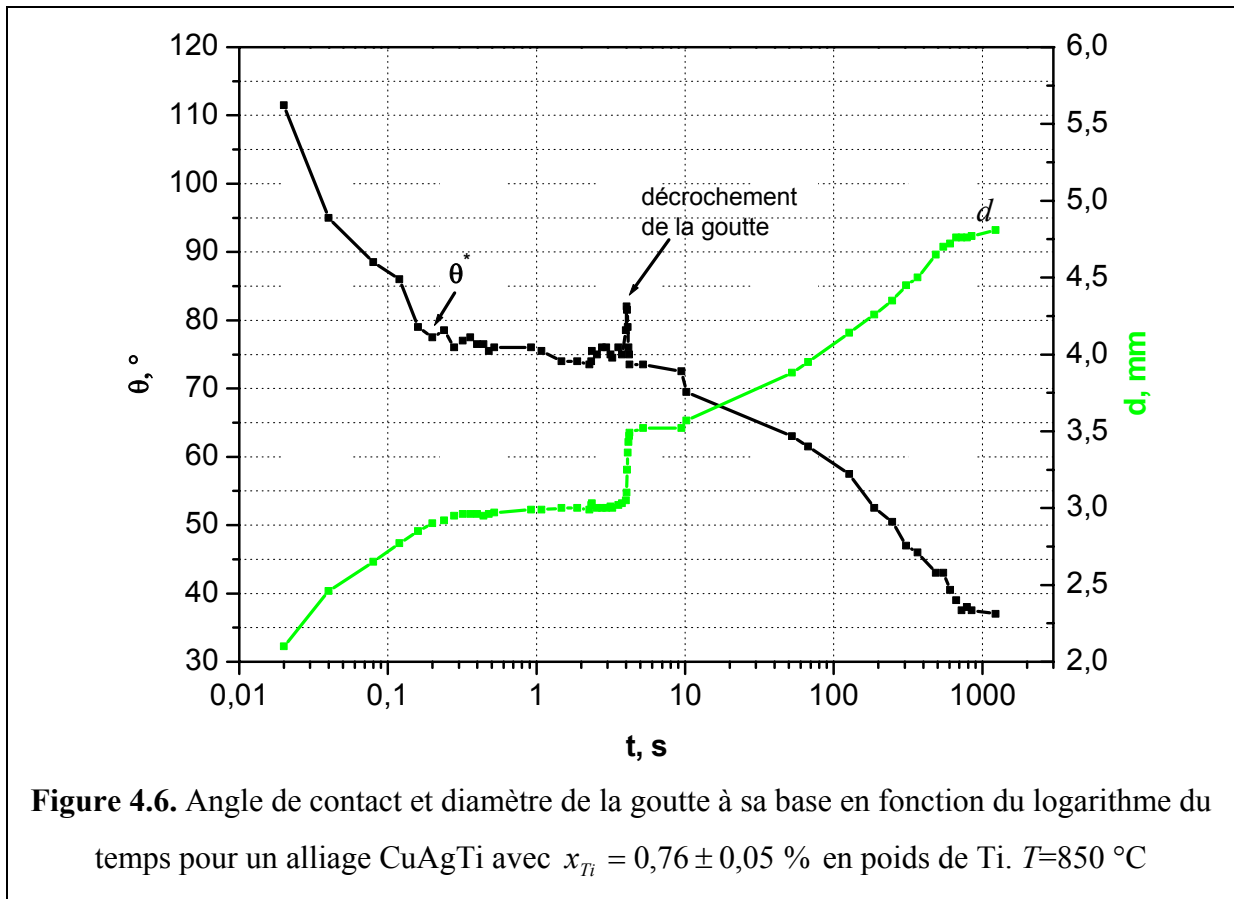
4.3. Résultats

La figure 4.5 présente la variation de l'angle de contact et du diamètre de la goutte à sa base en fonction du temps pour un alliage CuAgTi avec $x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05\%$ en poids de Ti (l'évaluation de cette composition est donnée dans le paragraphe suivant). La flèche indique l'instant où la goutte s'est détachée du capillaire. Nous constatons une variation très rapide de θ et d aux temps courts suivie d'une variation beaucoup plus lente jusqu'à $t=700$ s où ces grandeurs deviennent constantes.



La figure 4.6 présente le même résultat mais en utilisant pour le temps une échelle logarithmique, ce qui permet de dilater les courbes aux temps courts. Nous observons une variation très rapide de θ et d pendant les premières deux cent millisecondes suivie d'une variation beaucoup plus lente. La transition entre ces deux régimes d'étalement a lieu autour d'une valeur θ^* voisine de 78° observée à $t^* \approx 150$ ms. A gauche de θ^* , la vitesse d'étalement

$U = \frac{dR}{dt}$ est de l'ordre de 2-3 mm/s, tandis qu'à droite de θ^* elle est tout d'abord de quelques dizaines de $\mu\text{m/s}$ (figure 4.7) puis de quelques $\mu\text{m/s}$. La variation quasi instantanée de l'angle de contact θ de 75° à 82° (figure 4.7) correspond au décrochement de la goutte. Ce décrochement est accompagné d'une augmentation du volume de la goutte qui est responsable de l'augmentation de θ . La valeur de 82° est supérieure à la valeur de $\theta^*=78^\circ$ séparant le régime d'étalement rapide du régime d'étalement lent. Il est intéressant de remarquer que l'angle de contact θ et le diamètre d après détachement varient de nouveau très rapidement avant de retrouver leur vitesse de variation en régime d'étalement lent (figure 4.7).



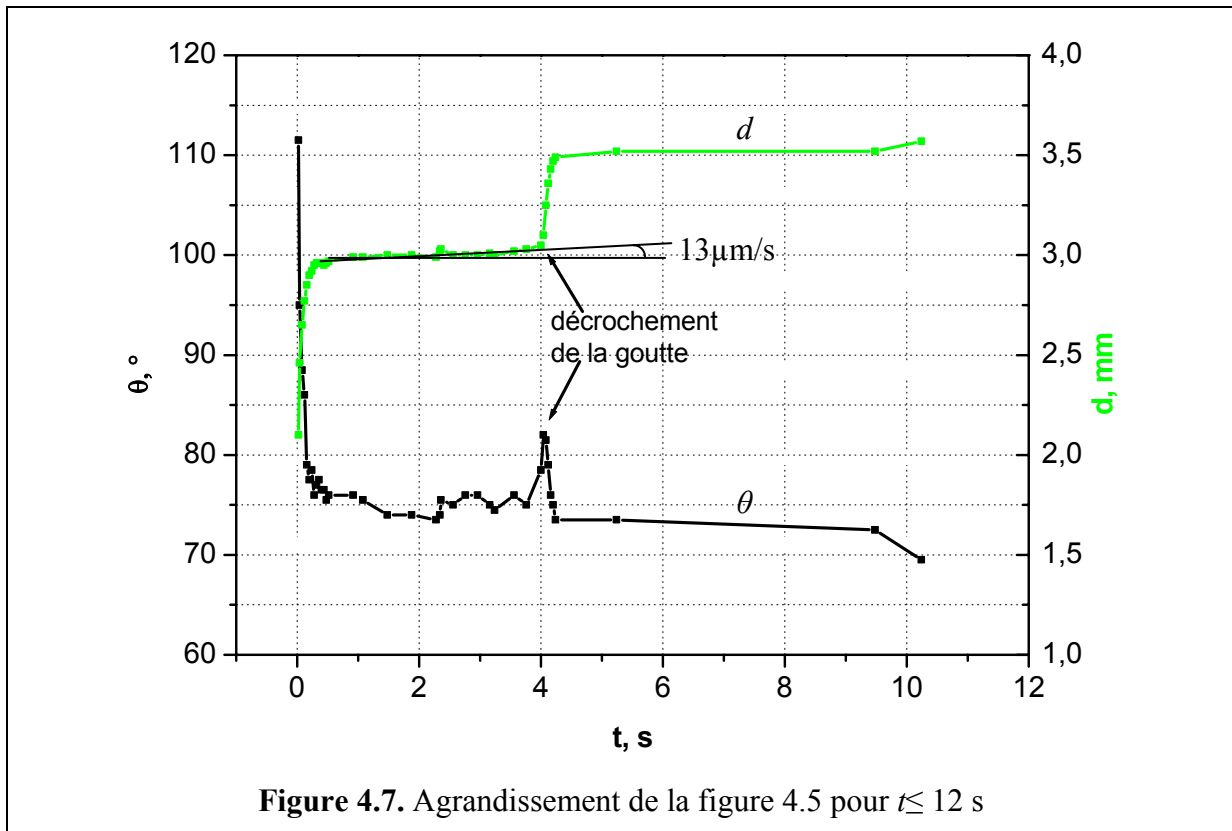


Figure 4.7. Agrandissement de la figure 4.5 pour $t \leq 12$ s

Sur la figure 4.8 nous présentons la variation temporelle de θ et d aux temps courts pour deux gouttes déposées lors d'une même expérience. Nous retrouvons pour la goutte G_2 les mêmes résultats que pour la goutte G_1 , à savoir deux régimes cinétiques très différents : la transition entre ces régimes a lieu à un angle $\theta^* \approx 84^\circ$ et à un temps $t^* \approx 110$ ms proches de ceux observés pour la goutte G_1 (78° et $t^* \approx 150$ ms).

Sur la figure 4.9 nous comparons les courbes de mouillage obtenues lors de deux expériences réalisées à 850°C et 900°C . Ces courbes ont la même allure à savoir une variation très rapide de θ et d aux temps courts et une approche lente des valeurs stationnaires de l'angle de contact et du diamètre de la goutte à sa base.

Dans le tableau 4.1 nous donnons pour les différents alliages étudiés les valeurs de l'angle de transition θ^* et de l'angle de contact final θ_f . Le symbole < utilisé pour certains θ_f signifie que l'expérience a été interrompue avant qu'un angle de contact stationnaire soit atteint.

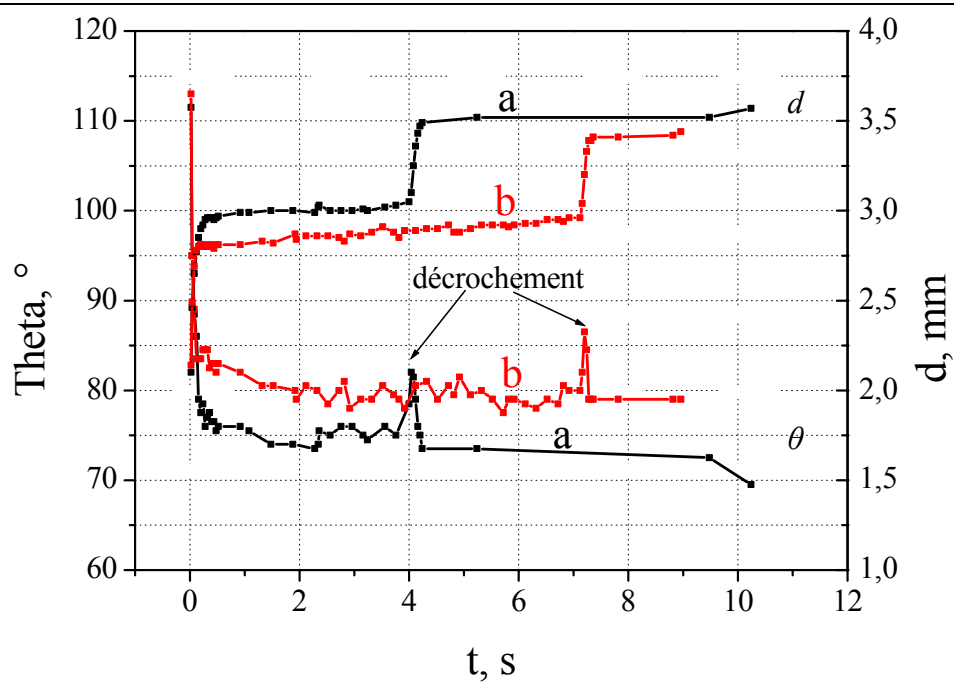


Figure 4.8. Courbes de mouillage aux temps courts pour deux gouttes déposées lors d'une même expérience à $T=850\text{ °C}$. a. $x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05\%$, b. $x_{Ti} = 0,97 \pm 0,15\%$

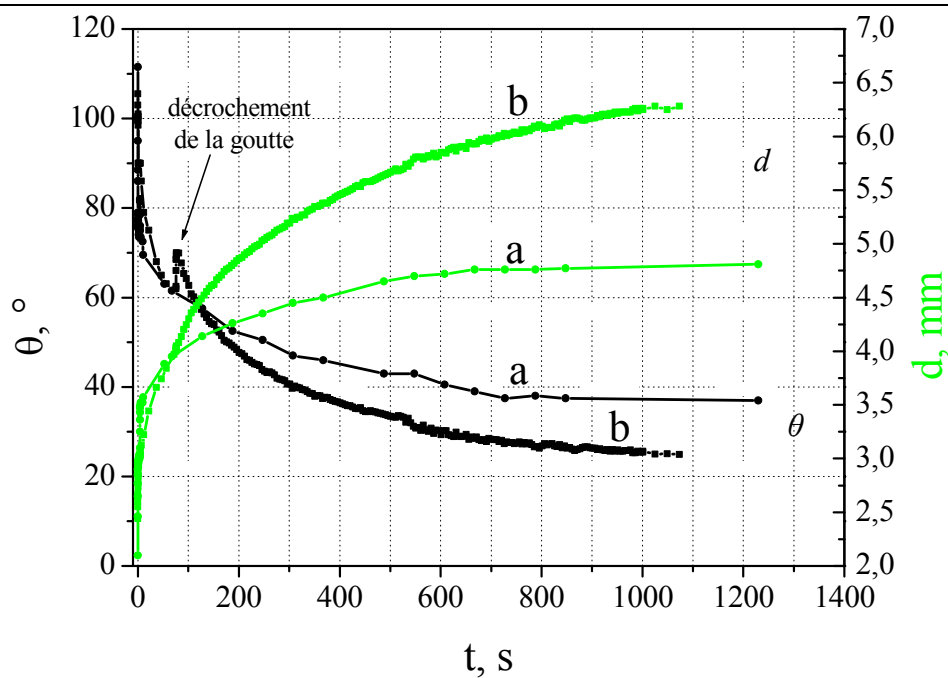


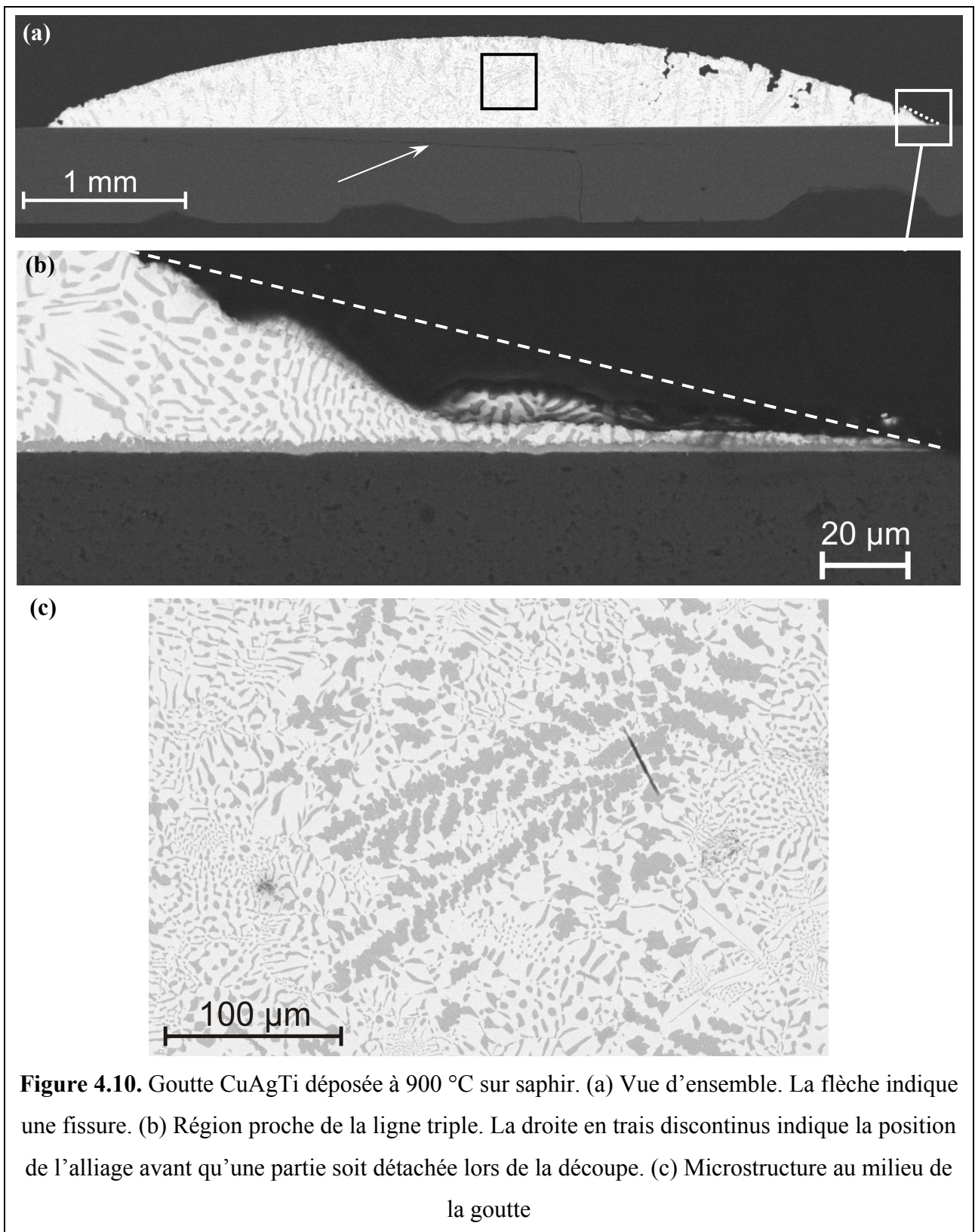
Figure 4.9. Courbes de mouillage pour deux gouttes déposées lors de deux expériences différentes. a. $T=850\text{ °C}$, $x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05\%$, b. $T=900\text{ °C}$, $x_{Ti} = 0,95 \pm 0,05\%$

Tableau 4.1. Angle de contact θ^* et angle de contact final θ_f pour les différents alliages. La masse est pour toutes les gouttes $m=75\pm 4$ mg.

$T, ^\circ\text{C}$	goutte	Composition, % en pds		$\theta^*, ^\circ$	$\theta_f, ^\circ$	t_i, s	$e_p, \mu\text{m}$
		goutte	capillaire				
850	G_1	$x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05$	-	78	38	1200	$3,6 \pm 1,2$
	G_2	$x_{Ti} = 0,97 \pm 0,15$	$x_{Ti} = 1,2$	84	<38	300	$2 \pm 0,4$
900	G	$x_{Ti} = 0,95 \pm 0,05$	$x_{Ti} = 1,1$	90	25	1200	$4,0 \pm 1,2$

4.3.1. Caractérisation

La figure 4.10a présente la section d'une goutte solidifiée (c'est la goutte notée G au tableau 4.1). On constate que les contraintes mécaniques développées au cours du refroidissement ($\alpha_{CuAg} \approx 19,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{Al_2O_3} \approx 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, voir tableau du chapitre 5) conduisent à la fissuration du substrat. Sur l'agrandissement de la partie droite on remarque la présence d'une couche réactionnelle à l'interface qui s'étale jusqu'à la ligne triple : l'angle de contact final est sur ce produit de réaction (figure 4.10b). Sur la figure 4.10c on distingue la microstructure de l'alliage solidifié constituée de l'eutectique cuivre-argent et de dendrites de cuivre contenant un peu de titane (4,7 % en poids). En effet l'alliage Cusil ABA fondu dans le creuset est hypereutectique. Pour estimer la concentration du titane dans la goutte nous avons choisi des fenêtres de dimensions $300 \times 600 \mu\text{m}$ et dans lesquelles nous avons dosé le titane en EDXS. La taille de ces fenêtres a été choisie pour qu'elle soit bien supérieure à la taille des dendrites. Nous effectuons deux analyses par goutte. Les valeurs moyennes de x_{Ti} obtenues pour les différentes gouttes sont résumées dans le tableau 4.1. Dans ce tableau nous donnons également à titre indicatif les teneurs en titane mesurées dans l'alliage solidifié dans le capillaire (figure 4.11).



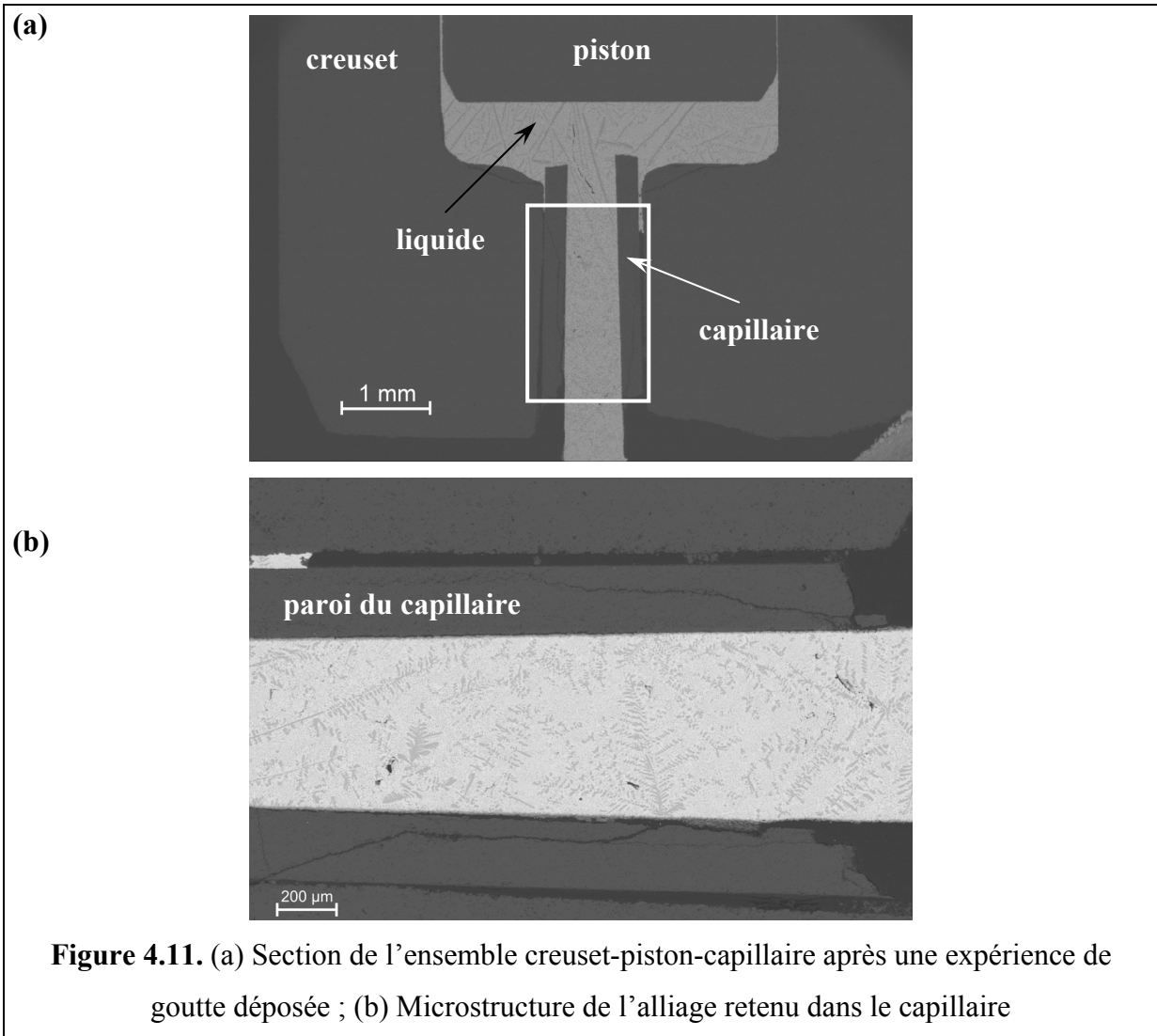


Figure 4.11. (a) Section de l'ensemble creuset-piston-capillaire après une expérience de goutte déposée ; (b) Microstructure de l'alliage retenu dans le capillaire

Dans ce même tableau nous donnons l'épaisseur e_p de la zone réactionnelle et le temps de réaction correspondant. Dans tous les cas cette zone est constituée de deux couches (figure 4.12) : une couche mince ($e < 0,5 \mu\text{m}$) formée du côté de la céramique, qui est une couche enrichie en titane comme nous le verrons plus loin (chapitre 5). La composition de cette couche a pu être déterminée par Voytovych et trouvée proche de celle du sous oxyde de titane Ti_2O . La deuxième couche, très majoritaire, formée du côté de l'alliage est un composé contenant pour l'essentiel les éléments Cu, Ti, Al, O. Nous l'identifions au composé $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ (voir introduction de ce chapitre). En réalité la concentration nominale d'oxygène de ce composé est de 14,3 %, soit inférieure à celles trouvées par l'analyse (tableau 4.2). Nous attribuons cette différence à la pollution de la surface de l'échantillon en oxygène lors de l'analyse. Nous avons vérifié à plusieurs reprises cette pollution en analysant les constituants métalliques ne contenant pratiquement pas d'oxygène. Ainsi lors de l'analyse des dendrites du

cuivre, nous avons systématiquement trouvé des concentrations apparentes d'oxygène de quelques pour cent.

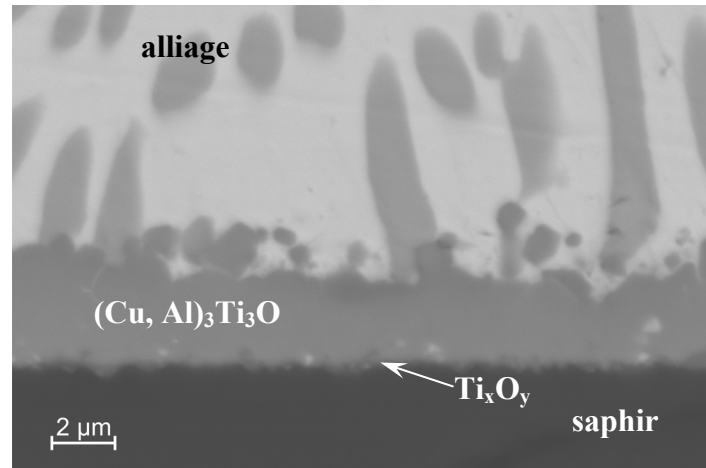


Figure 4.12. Cliché MEB en électrons retrodiffusés de l'interface alliage CuAgTi/saphir après 20 min de maintien à 850 °C, $x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05 \%$

Tableau 4.2. Composition chimique du composé interfacial alliage CuAgTi/saphir (analyse EDXS)

$T, ^\circ\text{C}$	O, at. %	Al, at. %	Ag, at. %	Ti, at. %	Cu, at. %	$\frac{x_{Ti}}{x_{Cu} + x_{Al}}$
850	17,5	3,0	2,3	40,0	37,1	0,99
900	16,4	3,2	0,4	42,0	38,0	1,02

La couche réactionnelle est présente partout à l'interface y compris à la ligne triple. Ceci est vrai pour la goutte qui a été arrêtée après que le liquide ait atteint l'équilibre de mouillage (figures 4.13a). C'est aussi vrai pour une goutte refroidie avant que l'équilibre de mouillage ne soit atteint (figure 4.13b). La figure 4.13b présente la région proche de la ligne triple vue par-dessus. Le recul de la ligne triple produit lors de la solidification nous a permis de réaliser une analyse EDXS de la zone démouillée. Les résultats des analyses du tableau 4.3, en particulier la valeur du rapport Cu/Ti, permettent de dire que la zone démouillée est le composé $Ti_3(Cu,Al)_3O$.

Tableau 4.3. Analyses EDXS faites par dessus des zones démouillées. Zone A pour une expérience interrompue pendant l'étalement et zone B pour une expérience menée jusqu'à l'équilibre capillaire (figure 4.13)

Zone d'analyse	O, at. %	Al, at. %	Ag, at. %	Ti, at. %	Cu, at. %
A	30,1	3,2	0,9	33,9	32,1
B	27,2	8,9	0,9	32,1	31,0

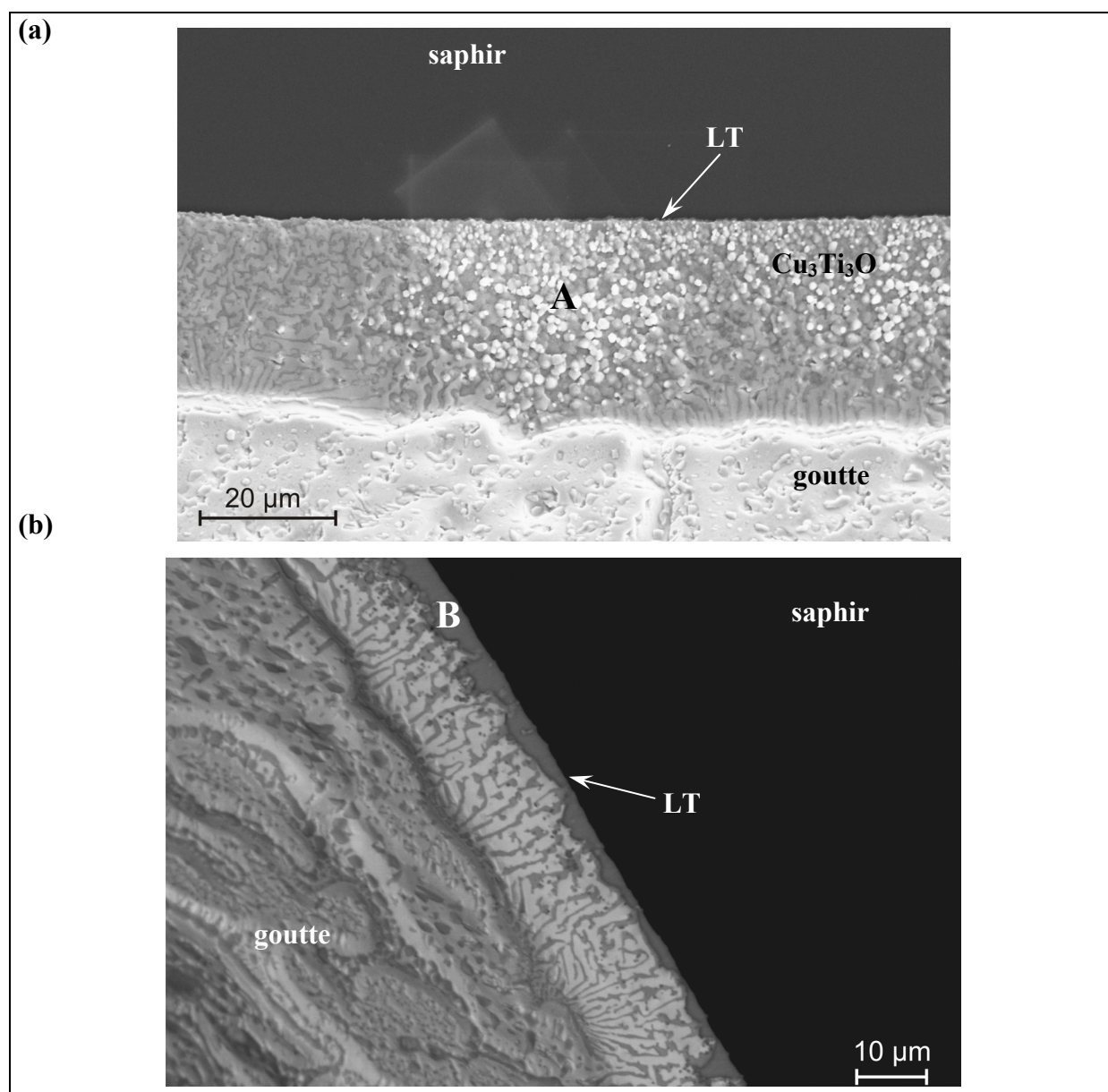


Figure 4.13. Vue de dessus des zones proches de la ligne triple (électrons secondaires). LT indique la position de la ligne triple avant démouillage ($T=850\text{ °C}$). (a) expérience interrompue pendant l'étalement ; (b) expérience menée jusqu'à l'équilibre capillaire. A, B indiquent les zones dans lesquelles les analyses EDXS ont été effectuées.

4.4. Discussion

4.4.1. Angles de contact caractéristiques

Les vitesses d'étalement à droite de θ^* , c'est-à-dire aux temps longs, sont typiques d'un étalement contrôlé par la formation à l'interface d'un produit de réaction mieux mouillé que la céramique initiale [chapitre 1, paragraphe 1.2.2.2]. Dans notre cas, en accord avec la référence [3], ce produit de réaction est le composé $Ti_3(Cu,Al)_3O$.

Pour déterminer l'origine du régime d'étalement rapide observé aux angles $\theta > \theta^*$ (c'est-à-dire aux temps très courts) nous rappelons que l'angle de contact d'un alliage eutectique CuAg sur l'alumine n'est pas égal à $\sim 85^\circ$ (tableau 4.1) mais à une valeur proche de 135° [6,7]. Dans le système CuAg/ Al_2O_3 l'angle de contact d'équilibre est atteint par un *étalement non réactif* dont le temps caractéristique, pour des gouttes millimétriques, est de l'ordre de 1 ms [chapitre 1, paragraphe 1.2.1]. Par conséquent la différence entre l'angle de 135° observé pour l'alliage CuAg et l'angle $\theta^* \approx 85^\circ$ observé pour les alliages CuAgTi est due à la présence de Ti. Nous l'attribuons à un phénomène d'adsorption du Ti à l'interface CuAg/alumine et nous appellerons l'étalement correspondant *étalement par adsorption*.

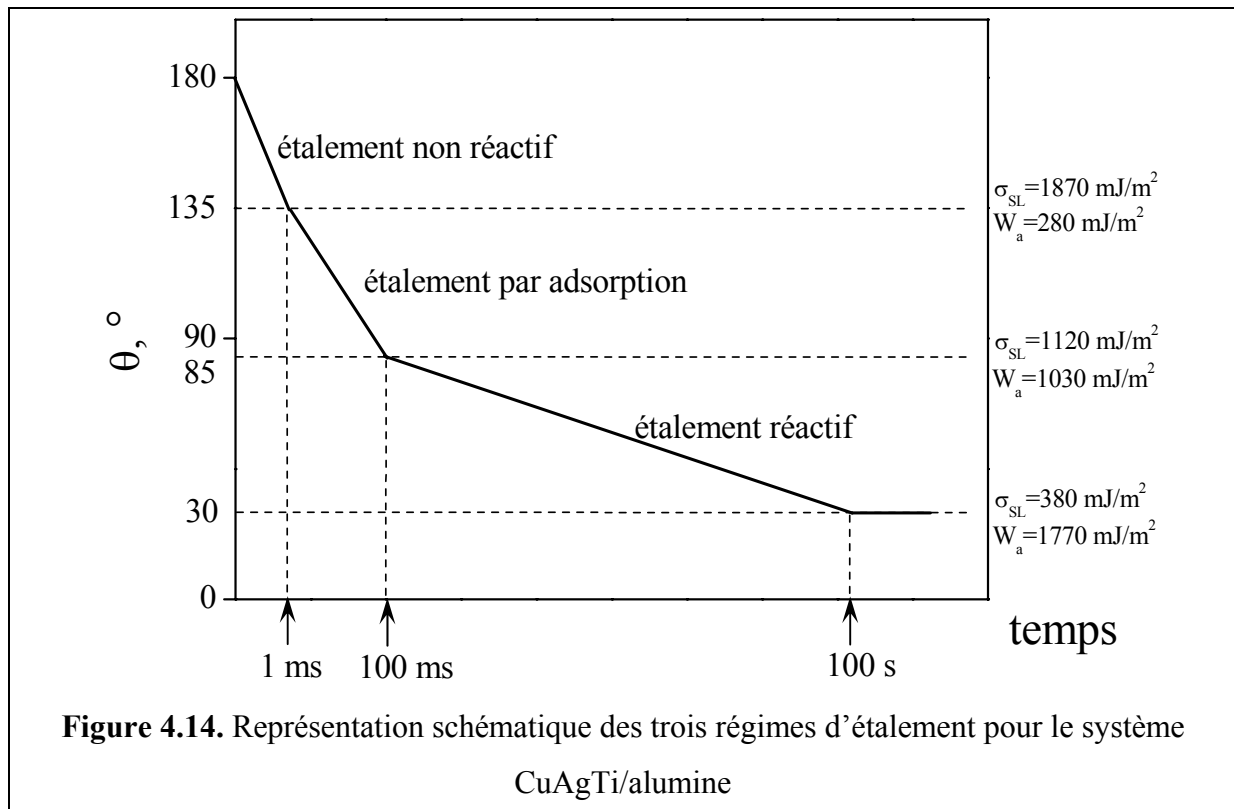
Pour quelle raison supposons-nous que cet effet du Ti est du à l'adsorption de Ti ? Nous avons deux arguments, l'un est d'ordre cinétique, l'autre est d'ordre thermodynamique. L'argument cinétique est que le temps d'étalement de ce régime est très inférieur (d'un facteur 1000) au temps d'étalement réactif, associé à la formation à l'interface d'une phase *tridimensionnelle*. L'argument d'ordre thermodynamique est obtenu en comparant l'effet du Ti avec l'effet des solutés non réactifs mais à forte affinité pour l'oxygène s'adsorbant aux interfaces métal/oxyde tels que Al dans Cu ou Zr dans AgIn (voir tableau 4.4 et le paragraphe 1.4 du chapitre 1). Nous constatons que la réduction de l'angle de contact de $\theta_{NR} \approx 135^\circ$ à $\theta^* \approx 85^\circ$, provoquée par le titane en moins de 150 ms, est comparable à l'effet de ces solutés : effet significatif (la valeur $\Delta\theta$ est de plusieurs dizaines de degrés) mais limité. Cette discussion suggère fortement que l'étalement intermédiaire, situé entre les étalements non réactif et réactif, est dû à la formation d'une couche *bidimensionnelle* riche en Ti c'est-à-dire d'une couche d'adsorption. Les trois régimes d'étalement identifiés pour le système CuAgTi/ Al_2O_3 sont schématisés sur la figure 4.14. Sur cette figure nous donnons les temps caractéristiques d'étalement des trois régimes ainsi que les valeurs de l'énergie interfaciale σ_{SL} et du travail d'adhésion W_a calculées à partir des équations (1.1) et (1.5) en prenant pour

énergie de surface de l'alliage eutectique cuivre-argent $\sigma_{LV} = 950 \text{ mJ/m}^2$ [8] et pour énergie de surface de l'alumine $\sigma_{SV} = 1200 \text{ mJ/m}^2$ [9, p.169]. On remarque que l'addition du titane conduit à une augmentation de W_a de pratiquement un ordre de grandeur. Ainsi W_a passe d'une valeur typique des interactions faibles, du type Van der Waals, à une valeur reflétant des interactions fortes, c'est-à-dire chimiques.

Tableau 4.4. Effet sur la mouillabilité des oxydes ionocovalents de solutés non réactifs à forte affinité pour l'oxygène

$T, ^\circ\text{C}$	Substrat	Alliage	$\theta, ^\circ$	Références
902	ZrO ₂	AgIn	150	[10]
		AgIn-4.8 at.% Zr	60	
1150	Al ₂ O ₃	Cu	125	[11]
		Cu-2 at.% Al	105	
850	Al ₂ O ₃	CuAg	135	ce travail
		CuAg-1,4 at.% Ti	85 ⁺	

⁺ angle de contact θ^*

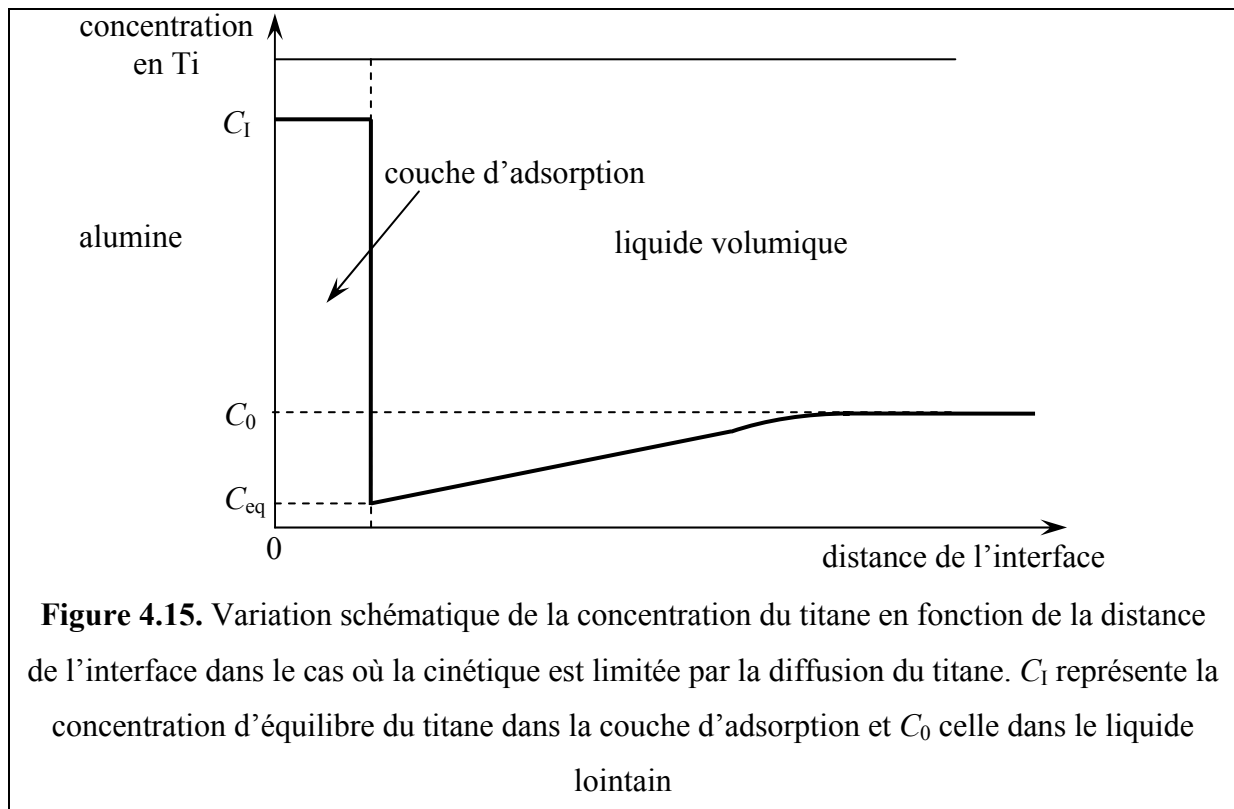


4.4.2. Cinétique de l'étalement par adsorption

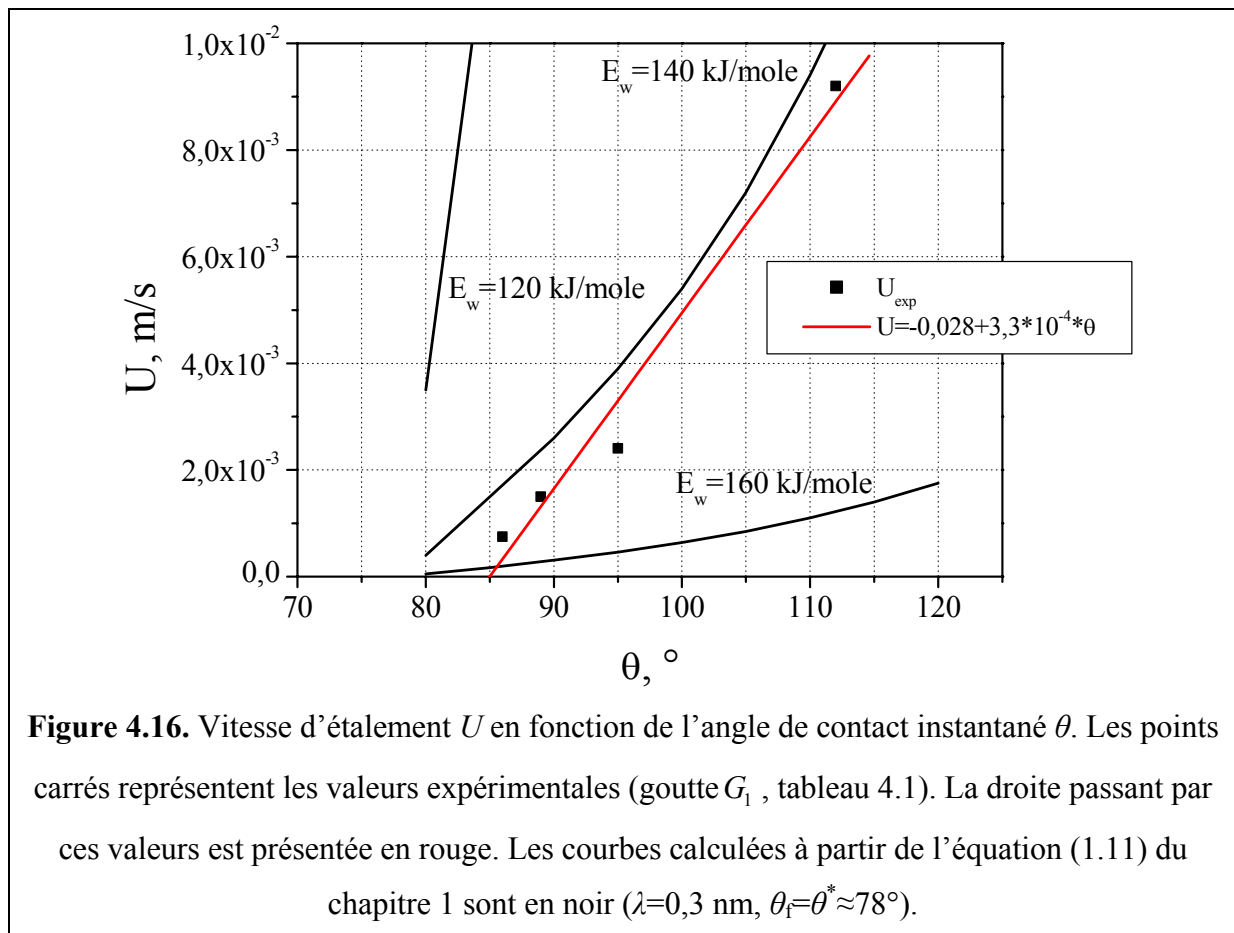
A notre connaissance il n'existe pas de modèle spécifique proposé pour décrire l'étalement d'une goutte causé par adsorption d'un soluté à l'interface solide/liquide. Une première hypothèse est un contrôle par la résistance visqueuse dans la goutte (voir paragraphe 1.2.1). Mais l'application de l'équation (1.10) pour par exemple $\theta=100^\circ$ conduit à $U_{\text{cal}} \approx 5,5$ m/s soit supérieur de quatre ordres de grandeur à la valeur expérimentale (0,75 mm/s). Par la suite, pour interpréter les résultats de $r(t)$, nous allons découper le processus global en deux étapes :

- Le transport diffusif du soluté actif de l'intérieur du liquide vers le liquide situé au voisinage immédiat du liquide interfacial.
- Le processus d'adsorption, consistant au saut des atomes du liquide dans la couche d'adsorption (figure 4.15).

Nous allons alors considérer deux possibilités : (i) l'étalement est contrôlé par la diffusion du titane ce qui suppose que le processus d'adsorption est infiniment rapide et (ii) inversement l'étalement est contrôlé par le processus d'adsorption interfaciale à la ligne triple ce qui suppose que la diffusion est infiniment rapide.



Comme décrit dans le paragraphe 1.2.2.2 du chapitre 1, Mortensen et al. ont proposé un modèle pour décrire la cinétique d'étalement contrôlée par la diffusion dans le cas de formation à l'interface d'une couche réactionnelle d'épaisseur e_p (équation (1.17) donnée à la page 33). Pour notre part nous supposons que ce modèle reste valable dans le cas où le produit de réaction $3D$ se réduit à une couche d'adsorption $2D$ et nous prendrons pour e_p une valeur typique d'une couche d'adsorption $e_a=0,5$ nm. D'après le modèle de Mortensen la vitesse d'étalement $U = \frac{dr}{dt}$ à l'instant t varie proportionnellement à l'angle de contact à cet instant $\theta(t)$. Sur la figure 4.16 nous avons porté les valeurs expérimentales de U en fonction de θ . Nous constatons que la linéarité prévue par l'équation (1.17) est bien vérifiée (le carré du coefficient de corrélation linéaire R^2 est 0,97563).



Le modèle permet donc d'interpréter au moins *qualitativement* la cinétique expérimentale avec un « angle mort » $\theta'=85^\circ$. L'existence d'un « angle mort » signifie qu'une partie importante du soluté (Ti) dirigée vers la ligne triple, est en fait déviée vers l'interface située derrière cette ligne (figure 1.17, chapitre 1). Une telle déviation est plausible si pendant

l'étalement la couche d'adsorption à l'interface substrat/liquide n'est pas encore saturée en Ti et continue de ce fait à se remplir en cet élément. Pour savoir si l'équation (1.17) peut interpréter nos résultats expérimentaux *quantitativement* nous avons utilisé la valeur de la pente de la droite de la figure 4.16 et les valeurs des paramètres C_0 , n_a du tableau 4.3 pour calculer le coefficient de diffusion D en prenant $e_a=0,5$ nm et $F(\tau)=0,04$. Quant à la grandeur C_{eq} , elle représente la concentration du titane dans le liquide immédiat adjacent à la couche d'adsorption (figure 4.15). La valeur minimale de C_{eq} en régime stationnaire est $C_{eq}=0$ ce qui conduira à une estimation du coefficient D par défaut. Nous trouvons $D=1,4 \cdot 10^{-6}$ cm²/s qui est dans la limite inférieure des valeurs généralement acceptées pour le coefficient de diffusion dans les liquides métalliques. Par conséquent on peut conclure que l'hypothèse d'un contrôle diffusionnel pris en compte par le modèle de Mortensen et al. permet d'interpréter nos résultats qualitativement (loi de variation $U(\theta)$) et semiquantitativement (ordre de grandeur du coefficient de diffusion D).

Tableau 4.5. Paramètres utilisés pour le calcul de coefficient de diffusion D

Paramètre	Symbole et unité	Valeur
Concentration du Ti dans l'alliage	C_0 , mole/cm ³	$1,37 \cdot 10^{-3}$
Nombre de moles du Ti dans la couche d'adsorption par unité de volume	n_a , mole/cm ³	$9,5 \cdot 10^{-2}$

La deuxième hypothèse que nous considérerons est que la diffusion n'est pas limitante, l'étalement étant alors contrôlé par le processus d'adsorption. Dans le cadre de cette hypothèse nous allons utiliser le modèle de Blake et al. exposé dans le paragraphe 1.2.1 du chapitre 1 décrivant le mouvement de la ligne triple par un processus d'adsorption-désorption. L'expression $U(\theta)$ issue de ce modèle contient trois paramètres : la distance entre sites d'adsorption λ ($\lambda \approx 0,3$ nm), l'angle de contact d'équilibre θ_f (pour l'expérience de la figure 4.6, l'angle θ_f correspond à l'angle du pseudopalier $\theta^* \approx 78^\circ$) et l'énergie d'activation E_w pour le processus d'adsorption-désorption. Cette dernière grandeur sera utilisée comme un paramètre ajustable. La courbe déduite de ce modèle portée sur la figure 4.16 a été calculée en prenant $E_w=140$ kJ/mole. Nous obtenons alors un excellent accord entre les valeurs expérimentales et calculées aussi bien en valeur absolue que sous la forme de la fonction $U(\theta)$. Toutefois il faut

remarquer que les valeurs calculées et la forme de la courbe sont extrêmement sensibles à la valeur choisie de E_w . Ainsi, pour $\theta=100^\circ$ avec $E_w=140$ kJ/mole nous trouvons $U_{\text{cal}}=5,4\cdot 10^{-3}$ m/s et avec $E_w=120$ kJ/mole nous obtenons $U_{\text{cal}}=4,6\cdot 10^{-2}$ m/s, soit dix fois plus. La question clé ici est donc dans quelle mesure la valeur $E_w=140$ kJ/mole est physiquement plausible. Dans sa revue des valeurs expérimentales d'énergie d'activation de diffusion superficielle pour l'alumine, Nikolopoulos et al. donne des valeurs de 250 kJ/mole à 550 kJ/mole [12]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la valeur $E_w=140$ kJ/mole, néanmoins bien supérieures à celle-ci.

En conclusion chacun des deux modèles précédemment utilisés, permet de reproduire de façon relativement satisfaisante l'allure des courbes expérimentales de mouillage dans le domaine d'adsorption. Mais les valeurs des paramètres qui ajustent les courbes expérimentales, soit le coefficient de diffusion (hypothèse d'un contrôle par la diffusion) ou l'énergie d'activation de mouillage (hypothèse d'un contrôle par le processus d'adsorption-désorption à la ligne triple), ne sont pas suffisamment convaincantes pour valider l'un ou l'autre de ces modèles.

4.4.3. Etalement avec formation d'un composé

Nous rappelons que cet étalement a été observé pour $\theta < 80^\circ$ avec des vitesses U typiquement de quelques $\mu\text{m/s}$ soit de 100 à 1000 fois plus faibles que les vitesses d'étalement par adsorption. Une première hypothèse est un contrôle par diffusion (e_p est alors l'épaisseur du produit de réaction à la ligne triple). Cependant les résultats expérimentaux ne vérifient pas la linéarité de la fonction $U(\theta)$ (figure 4.17) prévue par les équations (1.16) et (1.17). Une explication possible de la variation de U est que pendant l'étalement une partie du titane contenu dans la goutte est consommée par la réaction interfaciale. Or, connaissant l'épaisseur de la couche interfaciale $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ nous avons évalué cette consommation (Annexe 2) et trouvé que celle-ci correspond à une variation de x_{Ti} entre le début et la fin de l'étalement réactif de 20 %. Cette variation étant très inférieure à celle observée pour la vitesse U elle ne peut pas être le responsable principal de la non linéarité de la fonction $U(\theta)$. Nous concluons que le processus limitant n'est pas la diffusion.

La deuxième hypothèse explorée est celle d'un contrôle par le processus localisé à la ligne triple (équations (1.13) et (1.15)). Pour tester cette hypothèse nous avons porté sur la figure 4.18 en fonction du temps t , le logarithme népérien de la différence $\cos\theta_f - \cos\theta(t)$ pour

$\theta > 70^\circ$. La linéarité prévue par le modèle de Dezellus et al. est bien vérifiée jusqu'à $t \approx 600$ s ($\theta(t=600 \text{ s}) = 40^\circ$). Pour $t > 600$ s, θ tend vers θ_f et, comme attendu, le logarithme de la différence $\cos\theta_f - \cos\theta(t)$ diverge.

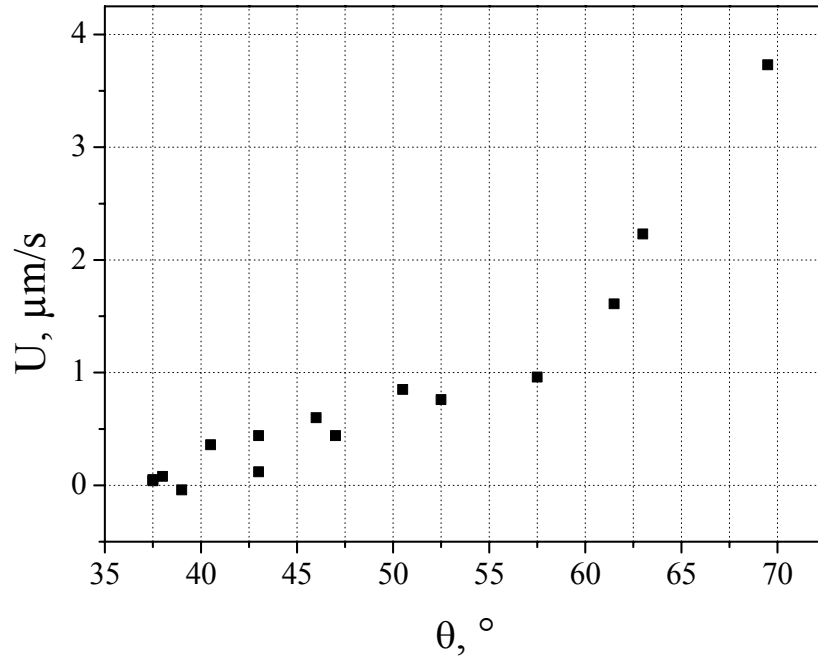


Figure 4.17. Valeur expérimentale de la vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané θ dans la partie d'étalement réactif (goutte G_1 , tableau 4.1)

Sur la figure 4.19 nous donnons la même représentation des résultats de l'expérience à 900°C (tableau 4.1). Le point angulaire observé à $t \approx 450$ s n'est pas réel mais du à un problème optique. La linéarité prévue par le modèle est globalement bien vérifiée sauf pour $t < 100$ s (une tendance similaire mais moins visible a été observée pour l'expérience de la figure 4.18). Une raison possible pour cette déviation est la diminution de la teneur en titane de l'alliage due à la réaction interfaciale, diminution particulièrement rapide au début de l'étalement réactif. Une dernière remarque concerne la valeur de la constante cinétique k . Celle-ci est une constante liée au processus de dissolution du substrat céramique dans l'alliage (équations (1.13) et (1.15), chapitre 1) [13]. La valeur de k calculée à partir de la pente des droites des figures 4.18 et 4.19 est $k = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour l'expérience à $T = 900^\circ\text{C}$, proche mais supérieure de 20 % à la valeur $k = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ obtenue pour l'expérience à 850°C . Notons que Dezellus a obtenu pour le système CuSi/C_v (dans ce système l'étalement est contrôlé par la

réaction de dissolution du carbone à la ligne triple) des valeurs de k allant de 10^{-2} s^{-1} à $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ suivant la température.

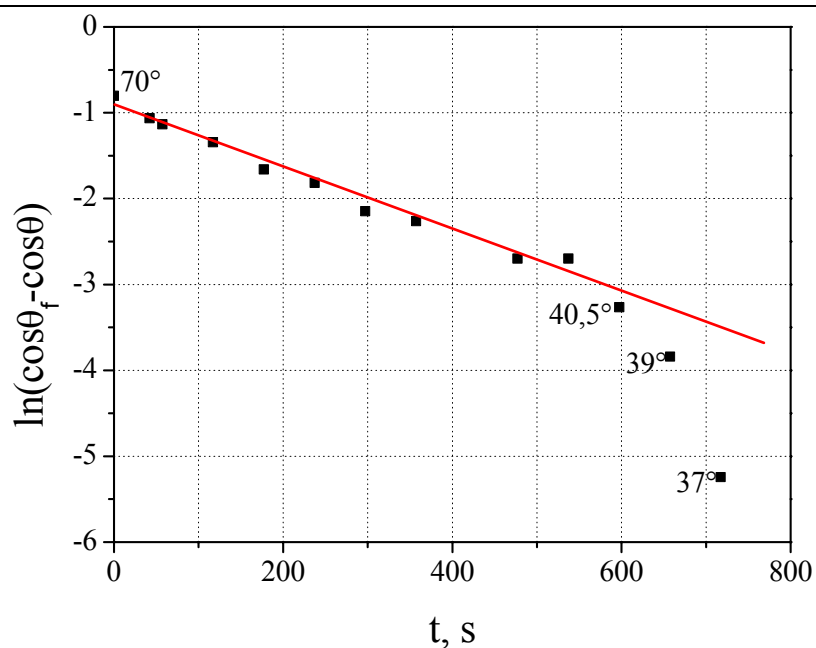


Figure 4.18. Logarithme népérien de $(\cos\theta_F - \cos\theta(t))$ en fonction du temps t pour la partie de la courbe $\theta(t)$ correspondant à l'étalement réactif, goutte G_1 , tableau 4.1

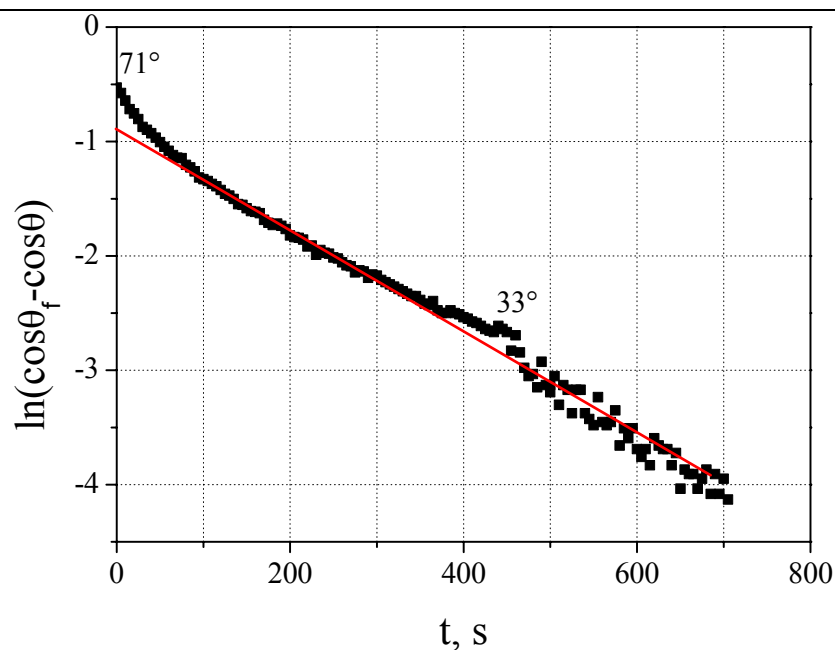


Figure 4.19. Logarithme népérien de $(\cos\theta_F - \cos\theta(t))$ en fonction du temps t pour la partie de la courbe $\theta(t)$ correspondant à l'étalement réactif, goutte G , tableau 4.1

4.5. Conclusions du chapitre 4

L'addition de titane dans l'alliage cuivre-argent conduit à une diminution spectaculaire de l'angle de contact de près de 100° , correspondant à une augmentation du travail d'adhésion d'un ordre de grandeur. Cet effet du titane est réalisé par deux processus bien distincts. Par un étalement par chimisorption ramenant l'angle de contact de 135° à $80-90^\circ$, puis par un étalement réactif dû à la formation à l'interface du composé de caractère métallique $Ti_3(Cu,Al)_3O$ responsable de l'obtention d'angles proches de 30° . Les temps d'étalement de ces deux étapes sont très différents, en effet le temps d'étalement par adsorption est de l'ordre de 10^{-1} s. tandis que le temps d'étalement réactif est proche de 10^2 s. Concernant l'étape par adsorption nous avons confronté nos résultats avec deux modèles cinétiques. Le premier est basé sur l'hypothèse d'un contrôle de l'étalement par la diffusion tandis que le deuxième suppose que l'étalement est limité par un processus d'adsorption-désorption localisé à la ligne triple. Nous montrons que chacun de ces modèles permet d'interpréter les résultats expérimentaux qualitativement. Toutefois, les valeurs des paramètres nécessaires à introduire dans les équations issues de ces modèles pour obtenir un accord quantitatif (coefficient de diffusion du titane dans l'alliage liquide ou énergie d'activation de mouillage) ne sont pas satisfaisantes sans pour autant qu'elles soient irréalistes.

Quant à l'étape réactive, les résultats expérimentaux sont interprétés de façon satisfaisante par une équation proposée par Dezellus et al. pour un mouillage réactif contrôlé par la dissolution du substrat à la ligne triple.

Chapitre 5 : Physicochimie du brasage réactif cuivre/alumine

Dans ce chapitre nous présentons l'étude physico-chimique du brasage hétérogène cuivre/alumine. Avant d'exposer nos résultats, nous présentons dans un premier paragraphe de façon succincte les résultats de la littérature concernant le brasage de l'alumine avec elle-même ou avec un partenaire métallique. Nous décrivons aussi brièvement la méthodologie suivie dans ce travail afin de prendre en compte les deux spécificités de la configuration du brasage par rapport à celle du mouillage, à savoir la petite taille du système et le rôle du partenaire métallique sur la microstructure du joint et les réactions aux interfaces.

5.1. Synthèse bibliographique

Dans le tableau 5.1 on résume les publications portant sur le brasage réactif de l'alumine, publications parues essentiellement depuis 1990. Santella et al. [14] ont étudié le brasage homogène alumine/alumine par microscopie électronique à transmission (MET). Ce travail a porté uniquement sur la chimie de l'interface brasure/alumine décrite par une couche de 100 nm à 200 nm d'épaisseur de l'oxyde TiO_{1-x} formé au contact de l'alumine et par une couche de 3 µm du composé Ti₃(Cu,Al,Sn)₃O formé au contact de la brasure. Barbier et al. [15] ont utilisé la MET couplée à la microanalyse X pour étudier le joint alumine/alliage de titane. Du fait de l'activité élevée du titane dans l'alliage liquide, imposée par le composant métallique de la jonction, ces auteurs ont trouvé une forte réactivité avec formation à l'interface d'une seule couche réactionnelle identifiée au composé Ti₄Cu₂O. Dans le joint plusieurs intermétalliques ont été aussi trouvés : (Ti,Al)₃Cu, Ti₂Cu, TiCu, Ti₃Cu₄, Ti(Cu,Al)₄. L'étude par Byun et Kim [16] de la chimie interfaciale a conduit pratiquement aux mêmes résultats que ceux de Santella et al. Quant à Paulasto et Kivilahti [17], ces auteurs ont étudié le rôle du rapport Ag/Cu sur la chimie interfaciale alliage/alumine d'un joint alumine/titane. Ils ont trouvé que parmi les quatre alliages de brasure utilisés, seul l'alliage 84Ag-16Cu conduit à la formation d'une couche d'oxyde Ti_xO entre l'alumine et la couche du composé (Ti,Al)₄Cu₂O. Un travail particulièrement intéressant a été réalisé par Shuie et al. [18] prenant en compte l'évolution de la chimie interfaciale à 900 °C entre 0 et 300 secondes. Ces auteurs ont mis en évidence la présence d'une bicouche réactionnelle (oxyde de titane + Ti₃(Cu,Al)₃O) formée en moins de 5 secondes de contact entre l'alliage de brasure et l'alumine.

Tableau 5.1. Travaux de la littérature sur le brasage de l'alumine avec elle-même ou avec un composant métallique

Système brasé (% en poids)	Brasure (% en poids)	T (°C), t_{br}	Atmosphère du four	Premier auteur, année, référence
Al_2O_3/Al_2O_3	56Ag-36Cu-6Sn-2Ti	900, 20 min	10^{-3} Pa	Santella (1990) [14]
Al_2O_3/Ti -6Al-4V	Cu-40Ag-5Ti	850-890, 2-10 min	$4 \cdot 10^{-3}$ Pa	Barbier (1990) [15]
Al_2O_3/Al_2O_3	70,7Ag-27,8Cu-1,5Ti	950-1100, 1-10 min	$3 \cdot 10^{-3}$ Pa	Byun (1994) [16]
Al_2O_3/Ti	84Ag-16Cu 72Ag-28Cu 63Ag-37Cu 36Ag-64Cu	850-950, 10-25 min	10^{-3} Pa	Paulasto (1998) [17]
$Al_2O_3/42Ni$ -58Fe	68,8Ag-26,7Cu-4,5Ti	900, 0-300 s	$5 \cdot 10^{-3}$ Pa	Shuie (2000) [18]
Al_2O_3/Fe -29Ni-17Co	63,3Ag-35,1Cu-1,6Ti	850, 5 min	133-200 Pa de Ar	Vianco (2003) [19]
Al_2O_3/Al_2O_3	Ag-28Cu-3Ti Ag-40Cu-3Ti Ag-50Cu-3Ti Ag-70Cu-3Ti	800-1200, 15 min	5 Pa	Mandal (2004) [20]
Al_2O_3/Al_2O_3 $Al_2O_3/CuNi$	63Ag-35,25Cu-1,75Ti	900, 15 min	10^{-4} Pa	Valette (2005) [21]
$Al_2O_3/acier$ 304	97(Ag-28Cu)-3Ti	900-1000, 15 min	5 Pa	Kar (2007) [22]
$Al_2O_3/acier$ 316	Ag-26,5Cu-3Ti Ag-34,5Cu-1,5Ti	850-950, 20 min	10^{-2} Pa	Paiva (2008) [23]
Al_2O_3/Al_2O_3 Al_2O_3/Ti $Al_2O_3/superalliage$ à base de Ni	63Ag-35,25Cu-1,75Ti 68,8Ag-26,7Cu-4,5Ti	830-920	10^{-4} Pa	Asthana (2008) [24]
$Al_2O_3/cuivre$	Ag-Cu-1,8Ti Ag-Cu-4,5Ti	790-860, 10 min	$1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa	Oyama (1998) [25]

Entre 120 et 300 secondes la croissance de la zone réactionnelle était du type parabolique. (Notons que Voytovych et al. [26] ont également trouvé une croissance parabolique pour un alliage à 3,1 at. % de titane jusqu'à $t=600$ min). Au temps le plus long exploité par ces auteurs (300 secondes), le Ni et le Fe provenant de la dissolution du partenaire métallique de la

jonction, commençaient à affecter la chimie de l'interface brasure/alumine. Ces auteurs, ainsi que Vianco et al. [19], qui ont étudié un couple similaire, ont constaté la formation dans le joint de « lacets » constitués d'un intermétallique de titane avec du nickel, du fer et éventuellement du cobalt. La formation de ces « lacets » provoque une diminution de la concentration en titane et affecte ainsi la chimie interfaciale. La présence de ces phases fragiles affecte également les propriétés mécaniques du joint [19]. Mandal et al. [20] ont étudié l'effet du rapport Ag/Cu sur la chimie interfaciale et les propriétés mécaniques des joints alumine/alumine quantifiées par des essais de microdureté. Valette et al. [21] ont étudié le brasage homogène alumine/alumine et hétérogène CuNi/alumine. Les conclusions sont similaires à celles obtenues par Vianco et al. : la formation d'intermétalliques Ti-Ni diminue fortement l'activité du titane en affectant ainsi la chimie interfaciale et l'intégrité mécanique du joint brasé lors du refroidissement. Kar et al. [22] ont brasé l'alumine avec l'acier 304 et déterminé par diffraction X et MET les composés formés aux deux interfaces réactives, acier/brasure et brasure/alumine. Paiva et Barbosa [23] ont aussi réalisé des brasages alumine/acier inoxydable (acier 316) et ont montré que l'on obtient des joints avec de bonnes propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion quand on brase à 850 °C avec des brasures CuAgTi à 3 % en poids de titane. Enfin, récemment, Asthana et Singh ont élaboré des joints mettant en œuvre de l'alumine avec différents taux de porosité et étudié en particulier l'infiltration des brasures réactives dans les porosités [24].

Nous avons laissé en dernier le travail relatif au couple cuivre/alumine parce qu'il concerne le couple de notre étude. Ce couple, étudié par une équipe de la société Wesgo, a été brasé à 860 °C pendant 10 min à l'aide de deux brasures commerciales contenant 1,8 et 4,5 % en poids de titane [25]. Du côté de l'alumine, ces auteurs ont observé la formation à l'interface alliage de brasure/alumine d'une couche réactionnelle mais aucune précision sur la composition de la couche n'a été donnée. L'épaisseur de cette couche est égale à 1 µm pour la brasure à 1,8 % en poids de titane tandis qu'elle atteint 3,5 µm pour la brasure la plus riche en titane. Cette augmentation semble influencer le comportement mécanique du joint brasé en terme de valeurs de force obtenues à partir d'un essai de pelage réalisé dans ce travail : plus la couche est épaisse moins le joint serait résistant. Du côté du cuivre, les auteurs ont noté la formation d'une « couche de diffusion » de titane dans le cuivre solide conduisant jusqu'à 20 % en poids de titane. L'épaisseur élevée de cette couche (jusqu'à 100 µm) n'est pas compatible avec l'hypothèse implicite de ces auteurs d'une diffusion de titane dans le cuivre solide, compte tenu du temps de brasage très court utilisé. De plus la solubilité maximale du

titane dans le cuivre solide à 860 °C est, d'après le diagramme de phases Cu-Ti (voir figure 1.26, page 44) de l'ordre de 5 % en poids, bien inférieur à la valeur annoncée par ces auteurs. Les résultats présentés dans ce travail ne sont donc pas clairs.

Les publications du tableau 5.1 portent toutes sur des alliages de brasure contenant du titane. Récemment l'équipe de Sandia National Laboratory a publié des articles [27-29] montrant qu'il est possible d'obtenir des joints hermétiques alumine/Kovar avec des alliages cuivre-argent contenant 2 % en poids de Zr. Toutefois, ces publications ne contiennent pas d'informations sur les réactions aux interfaces alliage de brasure/alumine.

En résumé, les travaux publiés précédemment sur le brasage réactif de l'alumine, brasage homogène et brasage hétérogène, ont surtout porté sur les réactions aux interfaces alliage de brasure/alumine et beaucoup moins sur la microstructure et la chimie du joint brasé. Par ailleurs aucune de ces études n'a été réalisée en faisant varier de façon systématique la teneur en titane dans le joint. Toutefois, les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence le rôle important du partenaire métallique non seulement sur le comportement mécanique du système, mais aussi sur l'activité du soluté réactif et par voie de conséquences sur la réactivité aux interfaces.

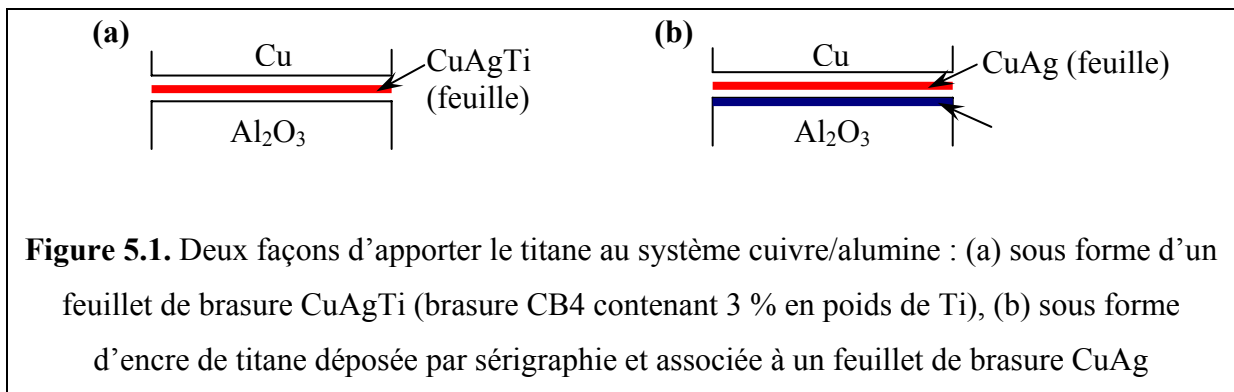
5.2. Méthodologie suivie

Le travail présenté par la suite concerne en dernier lieu le couple cuivre/alumine. Le choix du cuivre, indiqué déjà dans l'introduction générale, trouve son origine dans la conclusion de l'article de Vallette et al. [21] cité dans le paragraphe précédent. Pour concevoir une méthode d'approche des phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans le joint brasé, nous avons pris comme base les expériences de goutte posée réalisées pour des alliages CuAgTi sur l'alumine par Voytovych et al. [3] et par nous même (chapitre précédent). Par rapport à ces expériences la configuration de brasage cuivre/alumine présente deux différences majeures :

- la taille du système est faible conduisant à un rapport surface/volume du liquide supérieur de 2 à 3 ordres de grandeur à ce rapport dans la configuration d'une goutte posée,
- comme nous l'avons vu dans la synthèse bibliographique, le partenaire métallique peut affecter l'activité de l'élément réactif et donc la réactivité aux interfaces.

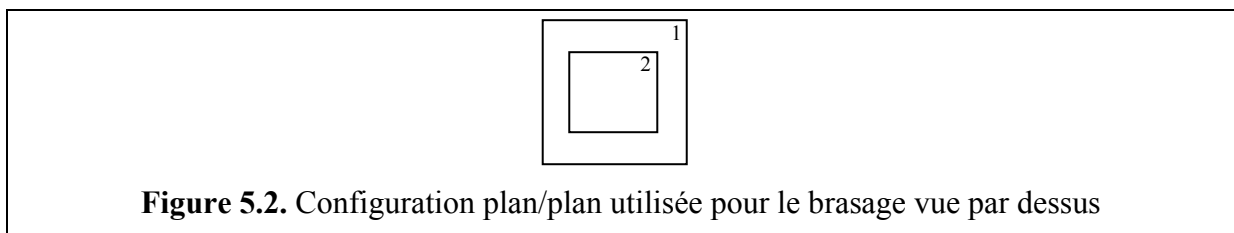
Pour pouvoir séparer ces deux effets, nous étudierons le brasage homogène alumine/alumine avant d'aborder l'étude du couple cuivre/alumine.

Le titane sera apporté au système de deux façons différentes. Tout d'abord sous la forme de la brasure commerciale CB4 contenant 3 % en poids de titane (figure 5.1a). Mais comme nous l'avons vu dans l'introduction générale cette brasure est chère ce qui nous a amenée à explorer une autre possibilité : apporter le titane sous forme « d'encre de titane » déposée par sérigraphie (figure 5.1b). Outre son intérêt économique, l'encre de titane nous permettra aussi d'explorer l'effet de la teneur en titane entre 1 et 10 % en poids sur la microstructure et la chimie interfaciale. Le travail est fait en utilisant la configuration plan/plan. Le brasage en configuration ampoule est présenté dans le chapitre suivant consacré aux propriétés mécaniques en traction des ampoules brasées.



5.3. Méthode expérimentale et matériaux

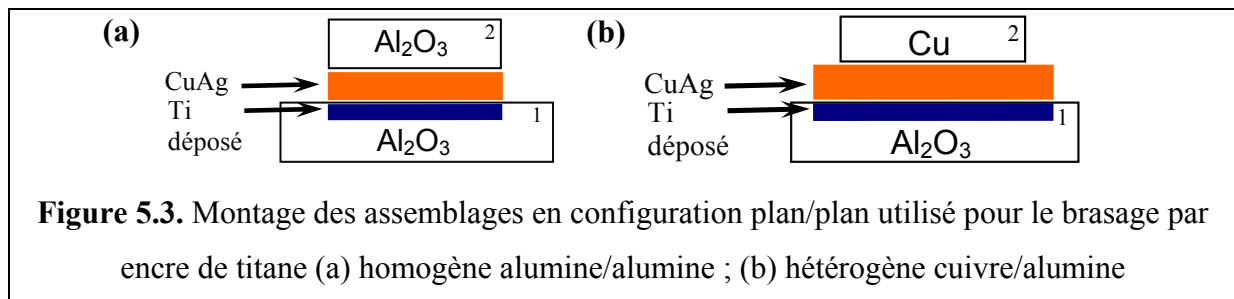
Les expériences de brasage homogène sont réalisées en utilisant deux plaquettes d'alumine (notées 1 et 2 sur le schéma de la figure 5.2) livrées par la société Coorstek de pureté 99,5 % et de rugosité moyenne $R_a=0,4 \mu\text{m}$. Les dimensions de la plaquette 1 sont 25,4 mm x 25,4 mm x 1,0 mm et de la plaquette 2 20 mm x 20 mm x 1,0 mm. Pour le brasage hétérogène nous avons remplacé la plaquette 2 en alumine par une plaquette en cuivre de pureté 99,99 % et de dimensions 15 mm x 15 mm x 1,5 mm fournie par la société Vignon Choquit.



Les expériences ont été effectuées sous vide secondaire dans le four de brasage décrit dans le chapitre 3.

Les assemblages ont été obtenus en utilisant deux types de brasure. La première est la brasure réactive CB4 sous forme de feuillet, de 100 μm d'épaisseur (alliage cuivre-argent contenant 3 % en poids de Ti, voir le tableau 2.2, chapitre 2). La deuxième brasure utilisée est composée d'une encre de titane (fournie par la société Lucas-Milhaupt) associée à une brasure cuivre-argent de composition eutectique, fournie par la société Wesgo. Pour réaliser ce type de brasage, on dépose tout d'abord par sérigraphie l'encre de titane sur l'alumine. La zone de dépôt de l'encre de titane a pour dimensions 20 mm x 20 mm, ce qui correspond aux dimensions de la plaquette supérieure d'alumine. On vient ensuite rajouter la brasure cuivre-argent en feuillet de composition eutectique 72 % en poids d'Ag et 28 % en poids de Cu. Le dépôt de l'encre de titane ainsi que le dosage de la brasure en titane seront expliqués ultérieurement dans la description du procédé de sérigraphie (Annexe 3). Dans ce procédé, il est important de noter que la masse de titane et l'épaisseur du feuillet cuivre-argent définissent la teneur en titane de la brasure. Les feuillets des brasures CB4 et CuAg avaient pour dimensions 20 mm x 20 mm.

Le montage des assemblages utilisé pour les expériences de brasage homogène en configuration plan/plan est présenté sur la figure 5.3a. Dans le cas d'un brasage hétérogène (figure 5.3b), la seule différence par rapport à la configuration indiquée sur la figure 5.3a est que la largeur de la plaquette de cuivre est légèrement inférieure à celle de la zone de Ti déposée sur l'alumine, ce qui permet d'obtenir des congés symétriques. Tout le reste est identique au cas du brasage homogène.



5.3.1. Encre de titane

5.3.1.1. Composition

L'encre de titane contient une poudre de titane (42 % en poids, valeur annoncée par le fournisseur) avec des particules de dimension de 1 à 20 μm , un solvant organique et un liant. La concentration en titane a été confirmée par pesée d'une quantité d'encre de titane avant et après élimination du solvant et du liant.

La surface de l'encre de titane après séchage ainsi qu'une coupe transversale sont présentées sur la figure 5.4.

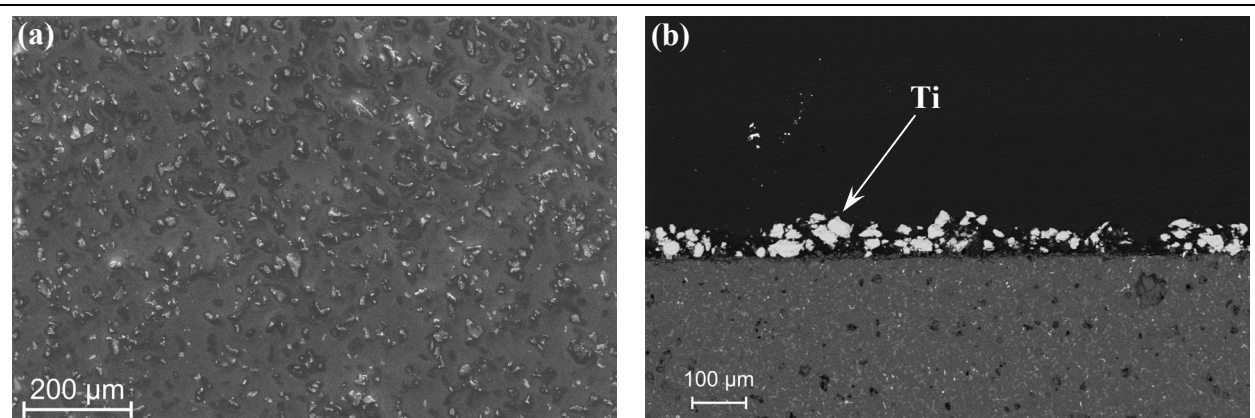


Figure 5.4. Observation MEB de l'encre de titane après séchage à $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 minutes : (a) vue par dessus : les points noirs et blancs représentant des particules de titane sur la surface, la zone grise est le liant (b) coupe transversale : dans la couche on distingue bien le titane (particules blanches), mais le liant n'est pas visible avec ce mode d'observation

5.3.1.2. Délantage sous vide

Pour étudier le délantage, nous avons suivi la variation de la pression du four au cours d'une montée à $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide secondaire d'une plaquette d'alumine recouverte d'une couche d'encre séchée.

Sur la figure 5.5, on compare les résultats de cette expérience (courbe noire) avec ceux d'une expérience classique sans liant (courbe rouge). On peut voir sur la courbe noire, un pic de pression proche de la température ambiante attribué à l'élimination complète du solvant

organique ; puis de nouveau une augmentation de la pression liée au processus de déliantage, c'est-à-dire à la décomposition du liant.

Le déliantage est susceptible de conduire à la formation de carbone libre qui peut contaminer la surface des particules de titane et affecter ainsi leur mouillabilité par l'alliage CuAg. De plus, comme le titane est un getter puissant d'oxygène, les particules de titane peuvent, après déliantage, être oxydées par l'oxygène du four. Pour vérifier ces points très importants pour la brasabilité, l'expérience a été menée en plaçant sur la couche déposée un morceau d'alliage CuAg et en observant sa fusion et son étalement sur la couche déliantée.

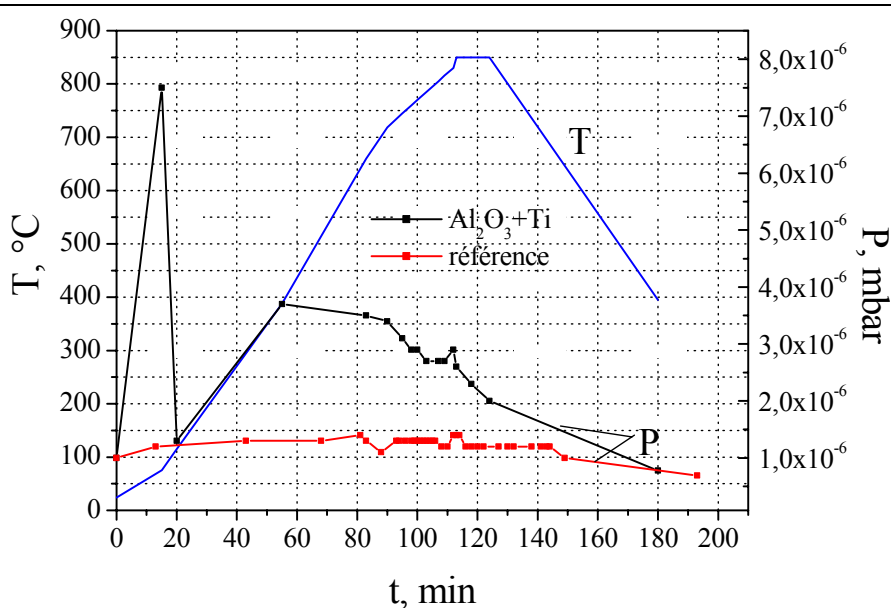
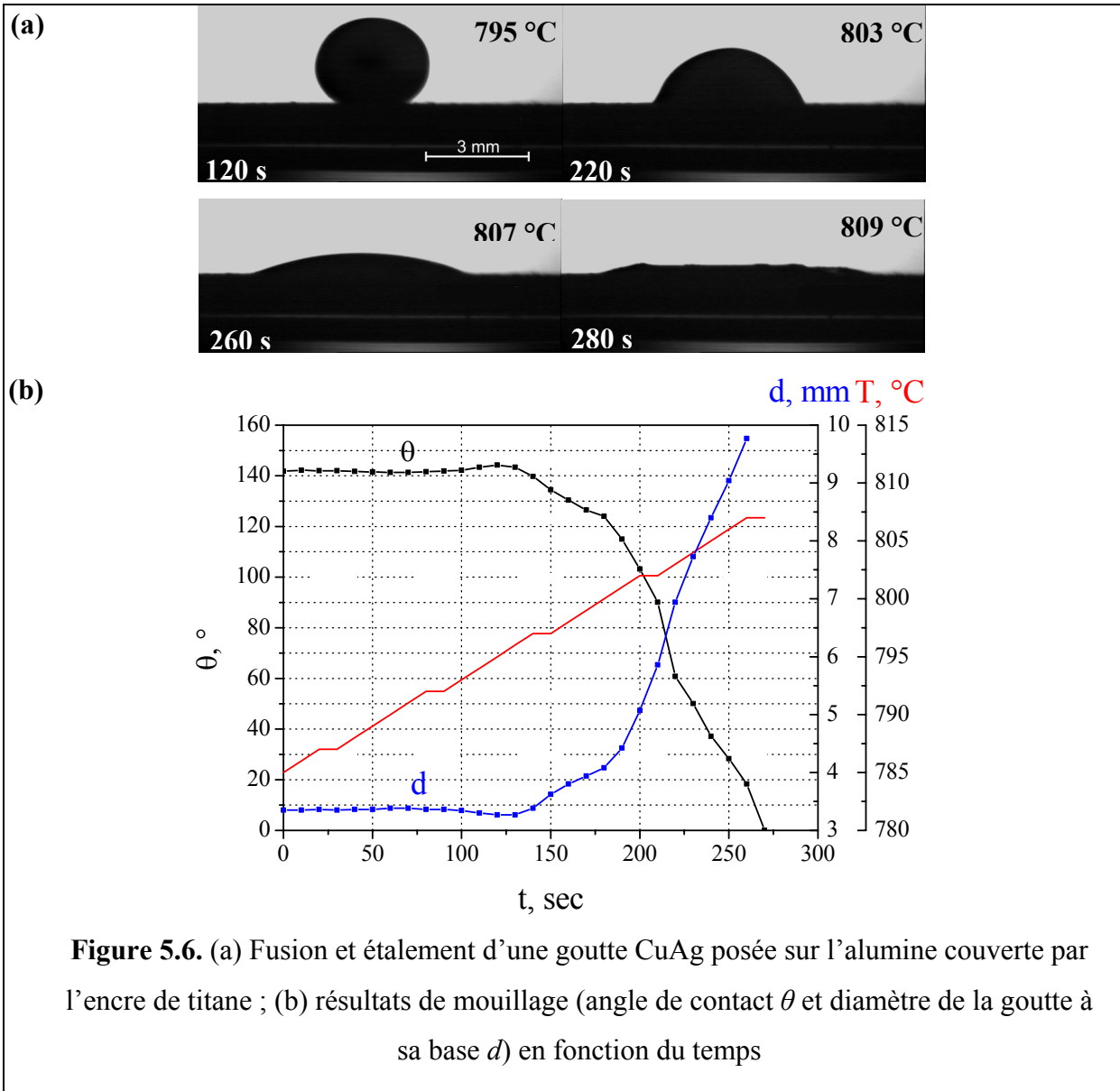


Figure 5.5. Pression du four de mouillage en fonction du temps et de la température pour deux expériences : une avec le déliantage de l'encre de titane (noire) et l'autre sans pollution du four (rouge)

Sur les courbes de mouillage (figure. 5.6), on constate qu'il n'y a pas d'étalement immédiat, même après fusion complète de la goutte CuAg. Ceci indique que la surface du titane est à cet instant polluée soit par le carbone soit par l'oxygène. Mais la cinétique d'étalement est rapide puisqu'on atteint le mouillage total avant d'arriver au palier de 850 °C. Ceci voudrait dire que le carbone et l'oxygène présents sur la surface du titane sont éliminés, très probablement, par diffusion de ces éléments vers l'intérieur du titane (en effet le titane solide dissout des quantités importantes d'oxygène et de carbone (voir par exemple figure 1.30, p.46, paragraphe 1.7 du chapitre 1)).



5.3.1.3. Déliaantage sous air

Le déliaantage sous vide conduit à une certaine pollution du four. Pour cette raison nous avons exploré la possibilité de déliantier sous air. Pour cela, nous avons chauffé un substrat d'alumine couvert par l'encre de titane à 450 °C pendant 30 min dans un four sous air. Ces conditions ont été choisies en fonction de nos résultats obtenus précédemment (figure 5.5). A la sortie du four nous avons observé un changement de couleur de l'encre et l'absence d'éclat métallique indiquant une oxydation des particules du titane. Il faut remarquer que l'encre de titane n'était plus adhérente sur l'alumine. La microanalyse MEB a confirmé un enrichissement du titane en oxygène (tableau 5.2). Une tentative a été faite pour identifier par

diffraction X l'oxyde ou les oxydes de titane formés, mais sans succès. Ceci montre que l'épaisseur de ces oxydes était trop faible (inférieure à 1 μm) pour qu'ils soient détectés par cette technique.

Une expérience de mouillage d'un alliage CuAg sur l'alumine couverte par le titane préalablement délianté sous air a été effectuée sous vide secondaire. Les courbes de l'angle de contact en fonction de la température pour le titane délianté sous vide et sous air (figures 5.5 et 5.8) sont assez similaires. Une différence essentielle réside dans le fait que la durée du palier a été augmentée d'un facteur deux pour l'expérience décrite dans la figure 5.8. L'allure générale de ces deux courbes suggère qu'elles ont la même origine, à savoir la désoxydation du titane par diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du métal. Les résultats de cette expérience suggèrent que l'on peut braser même si on réalise le déliantage sous air.

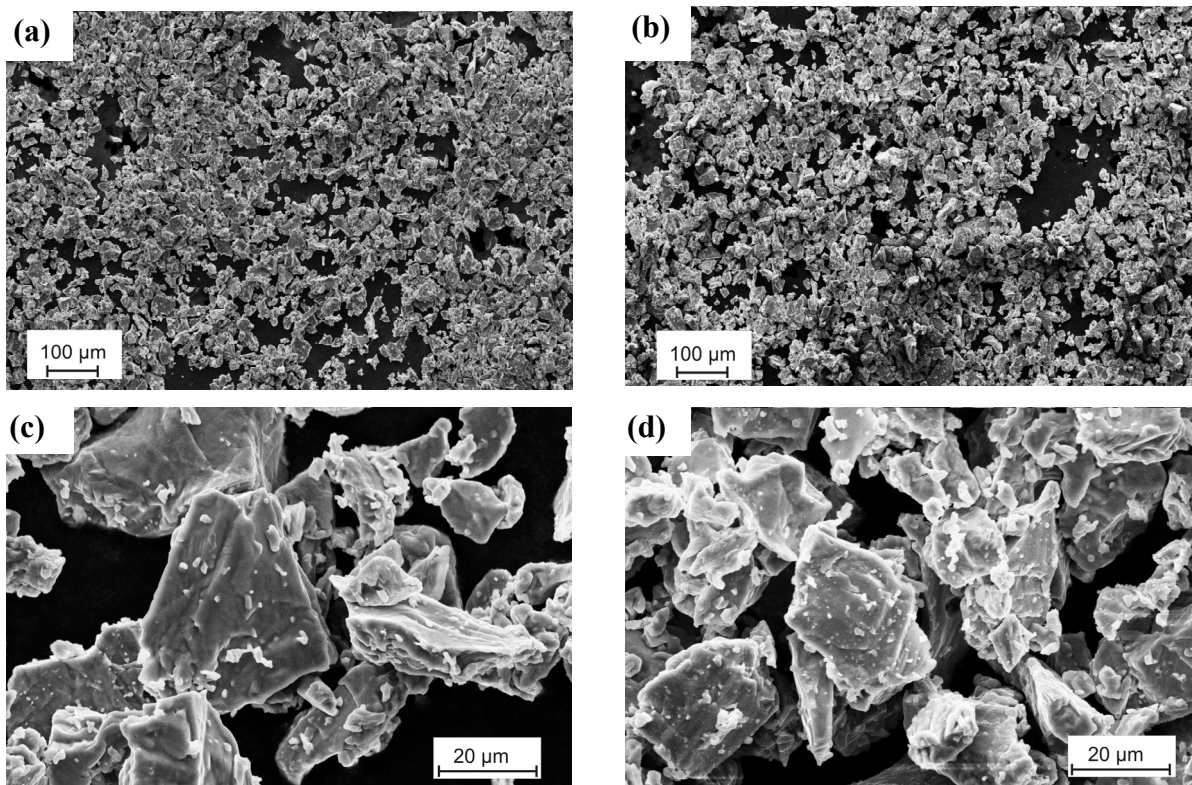


Figure 5.7. Observation MEB de particules de titane déliantées sous vide (a, c) et sous air à 450 °C pendant 30 min (b, d)

Tableau 5.2. Composition chimique des particules de Ti présentées sur la figure 5.7 obtenue par microanalyse X

Déliantage	C, at. %	O, at. %	Ti, at. %
sous vide	35,3	3,6	61,1
sous air	18,1	22,7	59,2

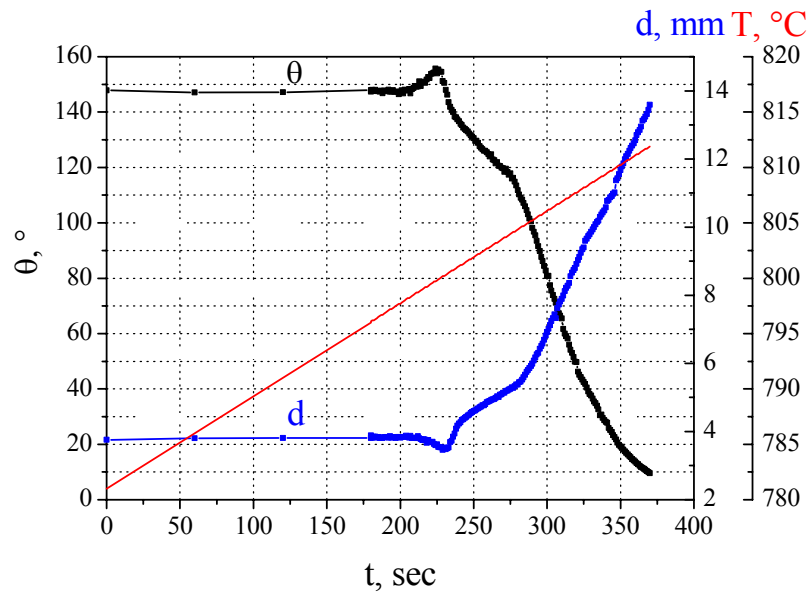


Figure 5.8. Angle de contact et diamètre de la goutte à sa base en fonction du temps au cours d'une montée continue en température sous vide secondaire pour une goutte d'alliage eutectique CuAg sur l'alumine recouverte par l'encre de titane préalablement déliantée sous air

5.3.2. Cycle

Le cycle thermique du brasage est représenté sur la figure 5.9. On réalise tout d'abord un vide secondaire dans l'enceinte du four de brasage à partir de la pression atmosphérique. On chauffe ensuite jusqu'à 750 °C à 20 °C/min. On reste à 750 °C pendant 40 minutes. Ce palier contribue entre autres à éliminer l'oxygène et le carbone de la surface des particules de titane par le mécanisme évoqué aux paragraphes précédents. On monte ensuite à la température de brasage de 850 °C avec une pente de 20 °C/min. On reste à la température de brasage pendant 15 minutes. Le cycle se termine par un refroidissement contrôlé avec une vitesse moyenne de 20 °C/min. Ensuite, une introduction d'un flux de gaz (Ar froid) à 400 °C est réalisée afin d'accélérer le refroidissement jusqu'à la température ambiante.

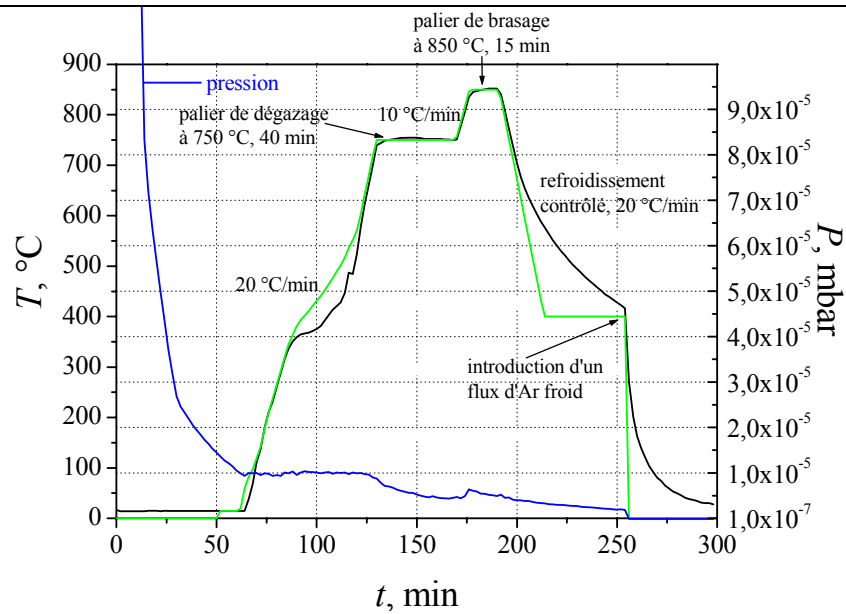


Figure 5.9. Cycle de brasage. En vert, la consigne de température, en noir, la température mesurée par un thermocouple sur les pièces brasées, en bleu, la pression à l'intérieur du four

5.4. Brasage homogène

5.4.1. Résultats

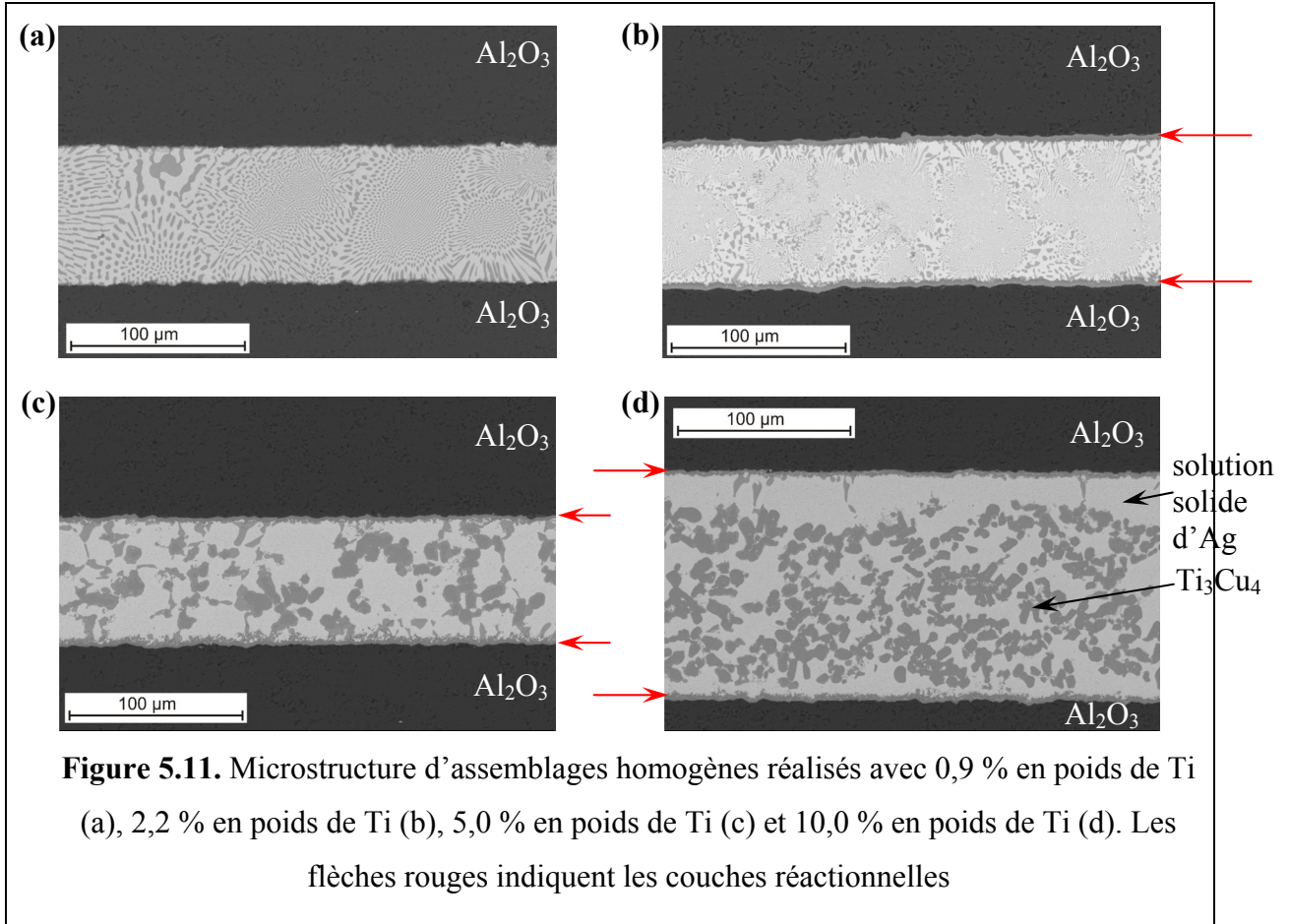
Sur la figure 5.10 nous présentons un exemple de joints brasés. Dans cet exemple mais aussi pour toutes les compositions étudiées, on obtient des joints complètement remplis sans porosités, bulles ou fissures.



Figure 5.10. Section d'assemblage homogène réalisé avec 10,0 % en poids de Ti

La figure 5.11 présente l'évolution de la microstructure en fonction de la teneur en titane. La microstructure est du type eutectique pour les teneurs en titane 0,9 et 2,2 % en poids. Elle change radicalement pour les alliages les plus chargés en titane en une

microstructure « composite » constituée d'une matrice identifiée à une solution solide d'argent (tableau 5.3) et des précipités d'intermétalliques Cu_nTi.



Notons que pour la brasure CB4 (3 % en poids de Ti) la microstructure est proche de celle de l'alliage à 2,2 % en poids, c'est-à-dire sans intermétalliques. Par conséquent la formation d'intermétalliques a lieu pour une teneur en titane située entre 3 et 5 % en poids de Ti.

Sur la figure 5.11 on peut distinguer sur les clichés b, c et d des couches formées aux interfaces brasure/alumine. La microanalyse par EDXS de l'alliage eutectique (figures 5.11a et 5.11b) ne révèle pas la présence de titane analysable par cette technique (environ $x_{\text{Ti}} < 0,2$ % poids). De toute évidence le titane initial a été consommé par les réactions interfaciales. Pour ce qui est des précipités d'intermétallique, l'analyse au MEB (tableau 5.4) par EDXS montre qu'ils ne sont pas homogènes mais constitués au centre du composé Ti₃Cu₄ et à la périphérie du composé TiCu₄ (figure 5.12). Pour les précipités formés à $x_{\text{Ti}} = 5$ % en poids, l'analyse EDXS a donné pour n dans Cu_nTi les valeurs : 1,33 au cœur du précipité et 3,84 à la périphérie. Connaissant l'erreur relativement élevée de l'analyse EDXS, nous avons réalisé

pour l'échantillon à 10 % en poids de Ti des analyses des précipités à la microsonde. Pour l'intermétallique Cu_nTi au cœur des précipités nous avons trouvé $n=1,25$, valeur très proche de celle obtenue par EDXS (1,28) (tableau 5.4). Quant aux intermétalliques sur la périphérie de la particule, nous avons obtenu $n=3,1$ valeur inférieure à la valeur obtenue par EDXS ($n=3,78$). L'analyse à la microsonde confirme que la périphérie est constituée pour l'essentiel de TiCu_4 mais il est possible que l'intermétallique Ti_2Cu_3 indiqué par le diagramme de phases (figure 1.28, chapitre 1, p.45), soit aussi présent entre le centre et la périphérie, provoquant une diminution de la valeur moyenne de n .

Tableau 5.3. Brasage homogène ($T_{\text{br}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{br}}=15\text{ min}$). Les couches I et II sont définies sur la figure 5.13

Type de brasure	x_{Ti}^0 , % en pds	Interface	Microstructure	Solution solide d'argent, at. %
encre de Ti + feuille de CuAg ($e_b=100\mu\text{m}$)	0,9	couche I, $e_I=0,4\pm0,2\text{ }\mu\text{m}$, Ti_xO couche II, $e_{II}=0,8\pm0,5\text{ }\mu\text{m}$, M_6O	eutectique	-
	2,2	couche I, $e_I<0,5\text{ }\mu\text{m}$, Ti_xO couche II, $e_{II}=3,0\pm0,5\text{ }\mu\text{m}$, M_6O	eutectique	-
	5,0	couche II, $e_{II}=2,5\pm0,7\text{ }\mu\text{m}$, M_6O	« composite » : précipités de Ti_3Cu_4 (TiCu_4) dans une matrice d'Ag + un peu d'eutectique	$x_{\text{Cu}}=11,6$
	10,0	couche II, $e_{II}=3,3\pm0,5\text{ }\mu\text{m}$, M_6O	« composite » : précipités de Ti_3Cu_4 (TiCu_4) dans une matrice d'Ag + un peu d'eutectique	$x_{\text{Cu}}=8,6$
CuAgTi (feuille) ($e_b=100\mu\text{m}$)	3	couche II, $e_{II}=3,0\pm0,5\text{ }\mu\text{m}$, M_6O	dendrites d'Ag + eutectique + particules M_6O ($<2\text{ }\mu\text{m}$)	$x_{\text{Cu}}=12,9$

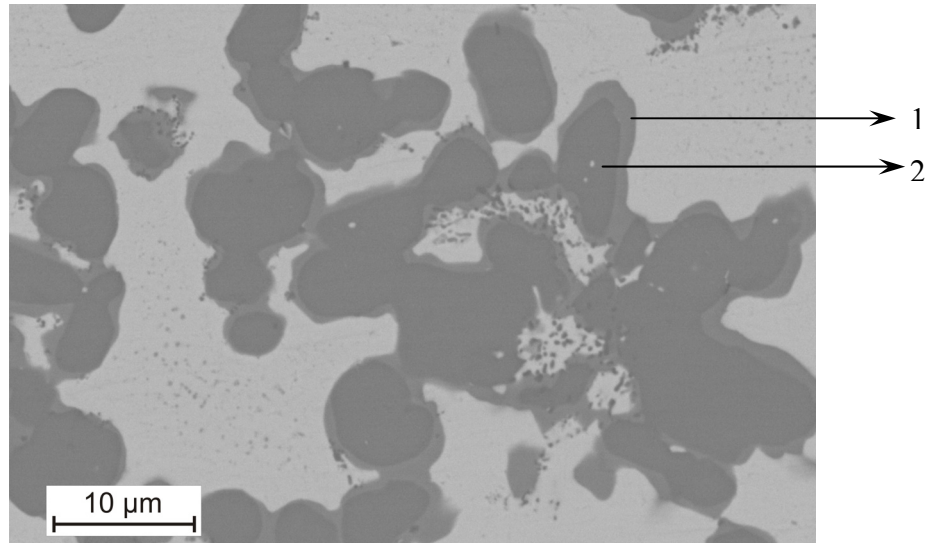


Figure 5.12. Intermétalliques contenus dans un joint brasé à 10,0 % en poids de Ti

Tableau 5.4. Composition chimique des phases présentées sur la figure 5.12 obtenue par EDXS

Plage d'analyse	Ti, at %	Cu, at %	Ag, at %	n pour Cu _{n} Ti	Intermétallique le plus proche
1	41,8	53,3	4,9	1,28	Ti ₃ Cu ₄
2	20,0	75,6	4,5	3,78	TiCu ₄

Concernant *la réactivité aux interfaces*, bien que la couche de Ti ait été déposée sur l'alumine inférieure (alumine 1 sur la figure 5.3) nous n'avons pas décelé de différence d'épaisseur entre les couches réactionnelles « en haut » et « en bas » ce qui signifie que le temps de dissolution et de diffusion dans l'alliage est faible par rapport à la durée du brasage.

Sur la figure 5.13 on présente les couches interfaciales formées par les différentes brasures et dans le tableau 5.3 on donne les épaisseurs de ces couches. On remarque que les couches formées pour les alliages à 2,2 ; 5 et 10 % en poids de Ti sont des couches continues. Notons toutefois la présence d'inclusions métalliques, en particulier dans la partie supérieure de la couche formée pour $x_{\text{Ti}}=10$ % en poids. Un examen plus attentif de la zone réactionnelle pour l'échantillon avec $x_{\text{Ti}}=2,2$ % montre que celle-ci est en fait constituée de deux couches. D'une couche fine (quelques centaines de nm) du côté de l'alumine, notée couche I, et d'une couche (couche II) du côté de l'alliage. Pour les alliages les plus chargés en titane la couche I, si elle existe, n'est pas visible au MEB.

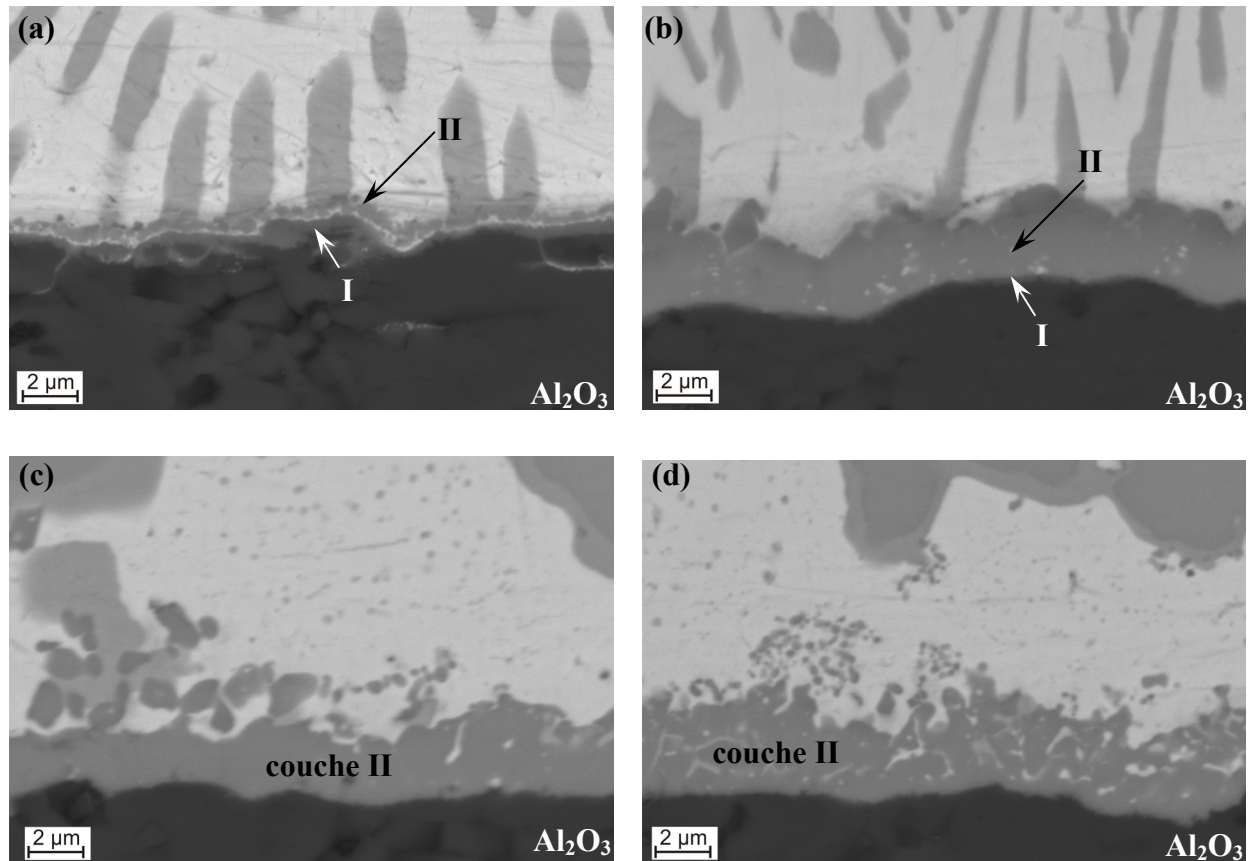


Figure 5.13. Zone réactionnelle pour les assemblages homogènes réalisés avec 0,9 % de Ti (a), 2,2 % de Ti (b), 5,0 % de Ti (c) et 10,0 % de Ti (d)

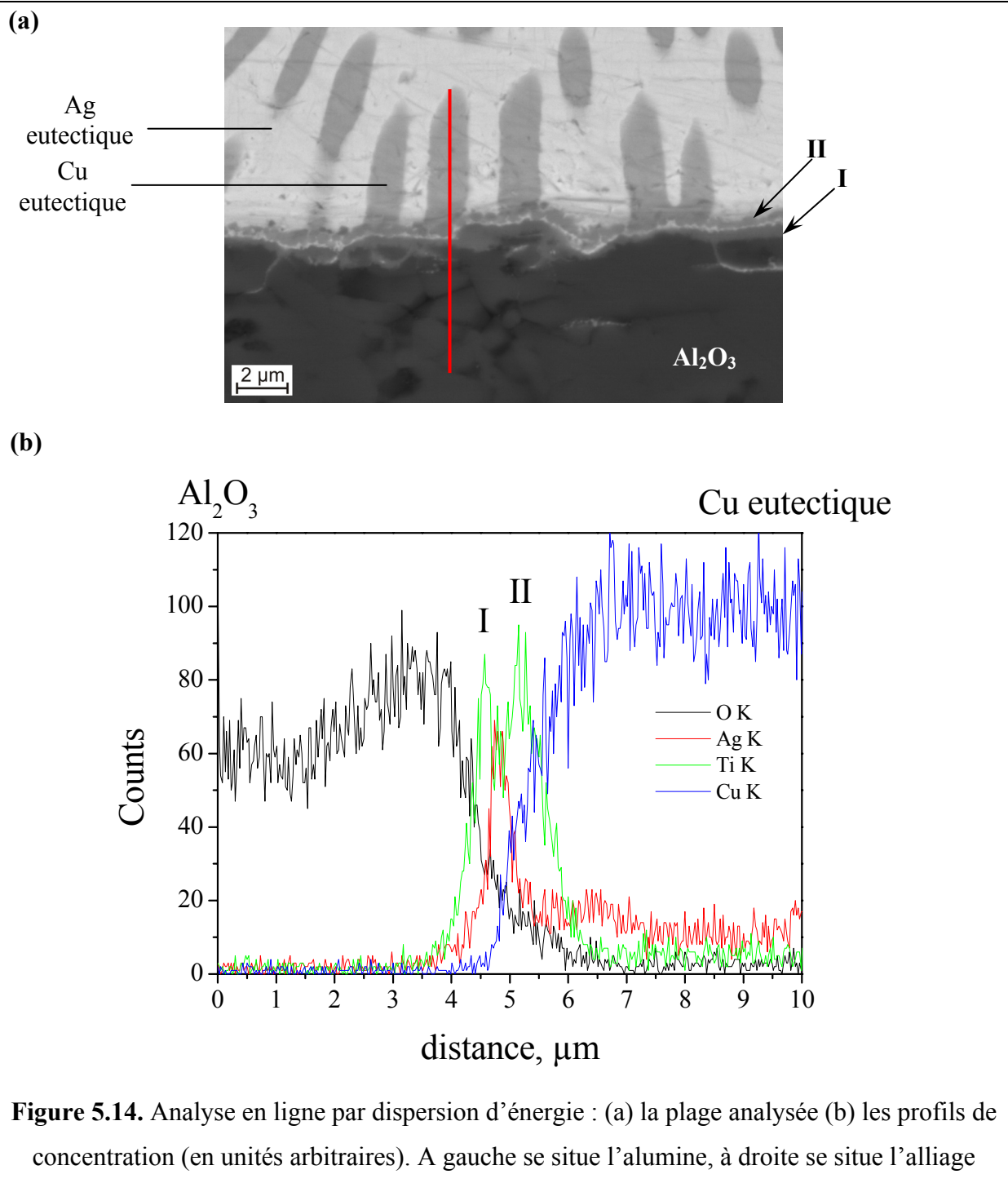
Le tableau 5.5 présente les analyses EDXS de la couche II pour quatre brasures de compositions différentes. Les résultats obtenus suggèrent le composé $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$. Toutefois le rapport $\text{Ti}/(\text{Cu}+\text{Al})$ est inférieur à 1 et surtout la teneur en oxygène est sensiblement supérieure à la valeur théorique du composé M_6O (14,28 % at.). Nous attribuons les valeurs élevées de x_{O} à une pollution en oxygène de nos échantillons lors des analyses. Cette pollution est de plusieurs pourcents, typiquement 5 % at., comme nous l'avons vérifié en analysant les phases métalliques dont la teneur en oxygène est en principe négligeable. Pour confirmer cette conclusion nous avons réalisé pour l'échantillon à 10 % en poids de Ti une analyse à la microsonde. Les valeurs moyennes obtenues à partir de six analyses ponctuelles de la couche II sont (% at.) $x_{\text{Ti}}=42,28$, $x_{\text{Cu}}=39,88$, $x_{\text{Al}}=2,64$, $x_{\text{O}}=13,91$ et $x_{\text{Ag}}=1,29$. Le rapport $\text{Ti}/(\text{Cu}+\text{Al})$ est maintenant égal à 0,994 et la teneur en oxygène est très proche de la valeur théorique de 14,28 % at.

Tableau 5.5. Composition chimique de la couche II pour 4 brasures (analyse par EDXS)

teneur en Ti dans la brasure, pds %	couche II					
	x_{O} , at %	x_{Al} , at %	x_{Ag} , at %	x_{Ti} , at %	x_{Cu} , at %	$\frac{x_{\text{Ti}}}{x_{\text{Cu}} + x_{\text{Al}}}$
2,2	17,7	7,4	-	39,9	35,0	0,94
5,0	27,0	9,6	0,3	35,0	28,1	0,93
10,0	27,5	8,6	0,5	33,6	29,8	0,88
3,0 (CB4-feuille)	20,6	7,1	0,6	38,7	33,1	0,96

La formation du composé $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ implique la décomposition de l'alumine en Al et O. Seule une partie limitée de l'aluminium se retrouve dans le composé M_6O . L'analyse à la microsonde a montré que le reste de l'aluminium se trouve à l'intérieur du joint, essentiellement en solution dans les dendrites d'argent ($x_{\text{Al}} \approx 0,95$ % at.) mais aussi dans les intermétalliques Ti_3Cu_4 ($x_{\text{Al}} \approx 1,5$ % at.) et TiCu_4 ($x_{\text{Al}} \approx 0,3$ % at.).

Nous avons laissé pour la fin l'alliage à 0,9 % en poids de titane conduisant à une interface de morphologie bien plus complexe. On distingue deux couches réactionnelles séparées par une lisière blanche (figure 5.14). L'analyse en ligne met en évidence deux pics de titane. Le pic le plus proche de l'alumine correspond à un oxyde de Ti, Ti_xO , en effet dans cette zone on ne trouve que du titane et de l'oxygène, pas du cuivre. Le pic du côté de l'alliage provient de toute probabilité du composé M_6O , en effet dans cette zone on trouve en concentrations importantes à la fois du titane, du cuivre et de l'oxygène. La lisière blanche est constituée d'argent contenant aussi du cuivre.



5.4.2. Discussion

La discussion portera sur trois points : l'homogénéisation du liquide en titane, la microstructure du joint et la réactivité interfaciale.

5.4.2.1. Homogénéisation du liquide

Pour les brasures avec l'encre de titane, le titane est déposé seulement sur l'alumine inférieure. Nous avons vu que la composition et l'épaisseur des couches réactionnelles en haut et en bas sont identiques. Par conséquent, le temps pour la dissolution de cette couche et de sa diffusion dans le joint doit être faible par rapport à la durée de brasage. La *dissolution* du titane dans l'alliage liquide pourrait être ralentie par les couches de TiO_x ou TiC_x qui peuvent se former sur les particules de titane lors du chauffage et du déliantage. Mais les expériences de goutte posée décrites au paragraphe 5.3.1 ont permis de montrer que ces barrières disparaissent avant que le système n'atteigne la température de brasage. Par ailleurs, la dissolution du titane massif dans un alliage cuivre-argent peut être retardée par la formation d'intermétalliques à l'interface Ti/liquide. Ainsi Shuie et al. [18] ont constaté que 40 secondes étaient nécessaires pour dissoudre un feuillard de titane de quelques microns d'épaisseur dans l'eutectique cuivre-argent à 900 °C. Certes notre température expérimentale (850 °C) est plus faible que 900 °C mais en contre partie la couche de titane après déliantage est très poreuse, à surface spécifique élevée (figure 5.4). Concernant l'homogénéisation de l'alliage par diffusion du titane, le temps de diffusion t_{dif} pour une couche d'épaisseur L est de l'ordre de L^2/D . En prenant pour coefficient de diffusion D en phase liquide la valeur typique de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $L=100 \text{ }\mu\text{m}=10^{-2} \text{ cm}$, ce temps est de l'ordre de la seconde ce qui est très faible par rapport à la durée du palier isotherme (900 s). On peut donc conclure à une homogénéisation quasi instantanée de l'alliage.

5.4.2.2. Microstructure des joints brasés

La microstructure des joints brasés change d'une microstructure typique de l'eutectique cuivre-argent pour $x_{\text{Ti}} \leq 3,0 \text{ \%}$ en poids à une microstructure « composite » matrice d'argent plus particules d'intermétallique pour $x_{\text{Ti}} \geq 5,0 \text{ \%}$ en poids. Dans ce qui suit nous considérerons que la transition microstructurale a lieu pour $x_{\text{Ti}}=4,0 \text{ \%}$ en poids. Nous rappelons que pour les alliages à teneur nominale en titane de 0,9 et 2,2 % en poids la microanalyse X n'a pas révélé la présence de titane dans l'alliage eutectique : de toute évidence pour ces alliages, pratiquement tout le titane contenu initialement dans l'alliage a été consommé par la réaction aux interfaces. Dans l'Annexe 2 on montre que la formation

d'un micron du composé M_6O à partir d'une brasure cuivre-argent de 100 μm d'épaisseur, nécessite la consommation de 0,3 % poids de titane. Ainsi pour l'assemblage avec $x_{\text{Ti}}=2,2$, la formation de $2 \times 3=6$ microns de M_6O (tableau 5.3) consommera la majeure partie du titane, soit 1,8 % en poids.

Pour les alliages chargés en titane ($x_{\text{Ti}} > 4,0$ %), une partie seulement du titane de l'alliage se trouve dans la couche réactionnelle. Les fortes interactions entre le titane en excès et le cuivre conduisent alors à 850 °C à une séparation du système en deux phases : l'une contenant du cuivre et du titane (l'intermétallique Ti_3Cu_4), l'autre riche en argent.

La partie de la section isotherme à 850 °C du ternaire Cu-Ag-Ti correspondant à nos résultats est schématisée sur la figure 5.15. La formation de l'intermétallique Ti_3Cu_4 à 850 °C est en accord avec les résultats de la figure 1.28, page 45. Toutefois cet intermétallique devrait lors du refroidissement se transformer en l'intermétallique Ti_2Cu_3 suivant la réaction invariante U_8 . Mais l'analyse à la microsonde n'a pas révélé la présence de Ti_2Cu_3 . Notez que Andrieux et al. [30] ont montré que la cinétique de formation de cet intermétallique est très lente par rapport à celle des intermétalliques Ti_3Cu_4 et TiCu_4 . Il n'est donc pas étonnant que l'on ne le forme pas lors d'un refroidissement relativement rapide (20 °C/min).

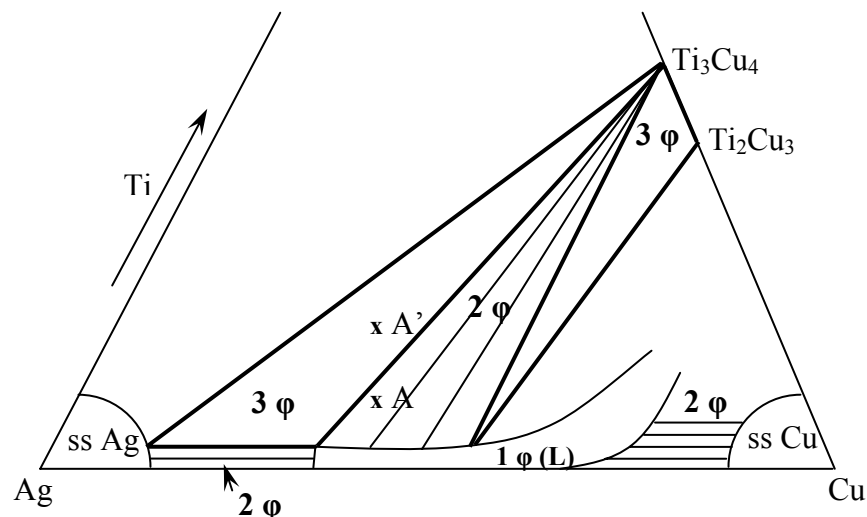


Figure 5.15. Partie de la section isotherme à 850 °C concernée par nos expériences (schématisée). Le point A représente l'alliage à 5,0 % en poids de Ti (9,2 % at.). Il est placé dans le domaine biphasé liquide+ Ti_3Cu_4 . Le point A' représente l'alliage à 10,0 % en poids de Ti (18,4 % at.). Pour cette composition il est possible que l'on se trouve dans le domaine triphasé liquide+ Ti_3Cu_4 +solution solide d'argent.

Quant à l'intermétallique Cu₄Ti, il apparaît dans la périphérie des précipités. Ceci suggère une réaction invariante ayant lieu à une température située entre 843 °C et 783 °C (figure 1.28, page 45), permettant la formation de Cu₄Ti directement à partir de Cu₄Ti₃ :



Quand on observe le diagramme binaire Cu-Ti (figure 1.26, p.44, chapitre 1) on constate que la formation de l'intermétallique Ti₃Cu₄ a lieu pour *une fraction molaire du titane* dans le cuivre liquide $x_{Ti} \approx 0,43$. Expérimentalement, pour les alliages CuAg-Ti, nous avons trouvé que cet intermétallique se forme pour $x_{Ti} \approx 0,07$ soit pour six fois moins de titane que dans le cuivre liquide. Pour comprendre cet effet très important de l'argent nous considérons la réaction de formation de l'intermétallique :



où les symboles utilisés [Cu] et [Ti] indiquent que ces éléments sont en solution dans un alliage liquide. A l'équilibre, les activités a_{Cu} et a_{Ti} doivent satisfaire l'équation :

$$a_{Cu}^4 \cdot a_{Ti}^3 = K^{-1}(T) \quad (5.3)$$

où K , la constante d'équilibre, n'est fonction que de la température. Nous évaluerons la constante K à partir du diagramme de phases binaire Cu-Ti ($x_{Ti}=0,43$, $x_{Cu}=0,57$) (figure 1.26, p.44, chapitre 1) et de la valeur de l'enthalpie partielle de mélange du titane infiniment dilué dans le cuivre $\Delta H_{Ti(Cu)}^\infty = -10 \text{ kJ/mole}$ (tableau 5.6). Pour cela nous utiliserons l'approximation de solutions régulières en prenant $\lambda_{Ti,Cu} = -10 \text{ kJ/mole}$ ce qui donne :

$$RT \ln \gamma_{Ti} = \lambda_{Ti,Cu} \cdot (1 - x_{Ti})^2 \quad (5.4)$$

$$RT \ln \gamma_{Cu} = \lambda_{Ti,Cu} \cdot (1 - x_{Cu})^2 \quad (5.5)$$

On obtient ainsi $K=752$.

Tableau 5.6. Enthalpies partielles de mélange du soluté i infiniment dilué dans le métal Me pour les systèmes binaires Cu-Ti, Ag-Ti, Cu-Ag et Ag-Cu.

alliage $Me-i$	ΔH_i^∞ , kJ/mole	Référence
Cu-Ti	-10	[31]
Ag-Ti	39	[32]
	25	[33]
Cu-Ag	16	[34]
Ag-Cu	23	[34]

Nous allons maintenant calculer a_{Cu} et a_{Ti} dans l'alliage ternaire CuAgTi supposé infiniment dilué en titane. Cette hypothèse (qui sera contrôlée *a posteriori*), permet d'identifier γ_{Ti} à sa valeur à dilution infinie γ_{Ti}^∞ estimée de façon classique à partir de l'équation [35] :

$$RT \ln \gamma_{Ti}^\infty = x_{Cu} \cdot \Delta H_{Ti(Cu)}^\infty + x_{Ag} \cdot \Delta H_{Ti(Ag)}^\infty - \Delta H_{(CuAg)} \quad (5.6)$$

Pour la grandeur $\Delta H_{Ti(Ag)}^\infty$ nous disposons de deux valeurs différant de façon significative (tableau 5.6). Nous utiliserons pour le calcul chacune des deux valeurs. L'enthalpie de mélange de l'alliage eutectique cuivre-argent est :

$$\Delta H_{(CuAg)} = \lambda_{CuAg} \cdot x_{Cu} \cdot x_{Ag} = 19500 \cdot 0,40 \cdot 0,60 = 4680 \text{ J / mole}$$

La fraction molaire critique du titane dans le cuivre-argent, nécessaire pour la précipitation de l'intermétallique Ti_3Cu_4 , sera alors donnée par l'expression :

$$x_{Ti(Cu,Ag)}^* = \frac{K^{-1/3}}{a_{Cu}^{4/3} \cdot \gamma_{Ti(Cu,Ag)}^\infty} \quad (5.7)$$

Les valeurs de x_{Ti}^* sont résumées dans le tableau 5.7 aussi bien pour l'intermétallique Ti_3Cu_4 que pour $TiCu_4$.

Ce calcul, bien que contenant plusieurs approximations, confirme la tendance montrée par les résultats expérimentaux à savoir la diminution d'un ordre de grandeur de la valeur critique de x_{Ti} pour obtenir l'intermétallique Ti₃Cu₄ à partir des alliages CuAg-Ti.

Tableau 5.7. Valeurs calculées de la fraction molaire critique de titane dans l'alliage eutectique cuivre-argent. Les valeurs de $x_{Ti(Cu)}^*$ sont prises sur le diagramme de phase Cu-Ti

intermétallique	$x_{Ti(Cu)}^*$	$x_{Ti(Cu,Ag)}^*$	
		$\Delta H_{Ti(Ag)}^\infty = 39 \text{ kJ / mole}$	$\Delta H_{Ti(Ag)}^\infty = 25 \text{ kJ / mole}$
TiCu ₄	0,20	0,014	0,034
Ti ₃ Cu ₄	0,43	0,028	0,070

5.4.2.3. Réactivité aux interfaces

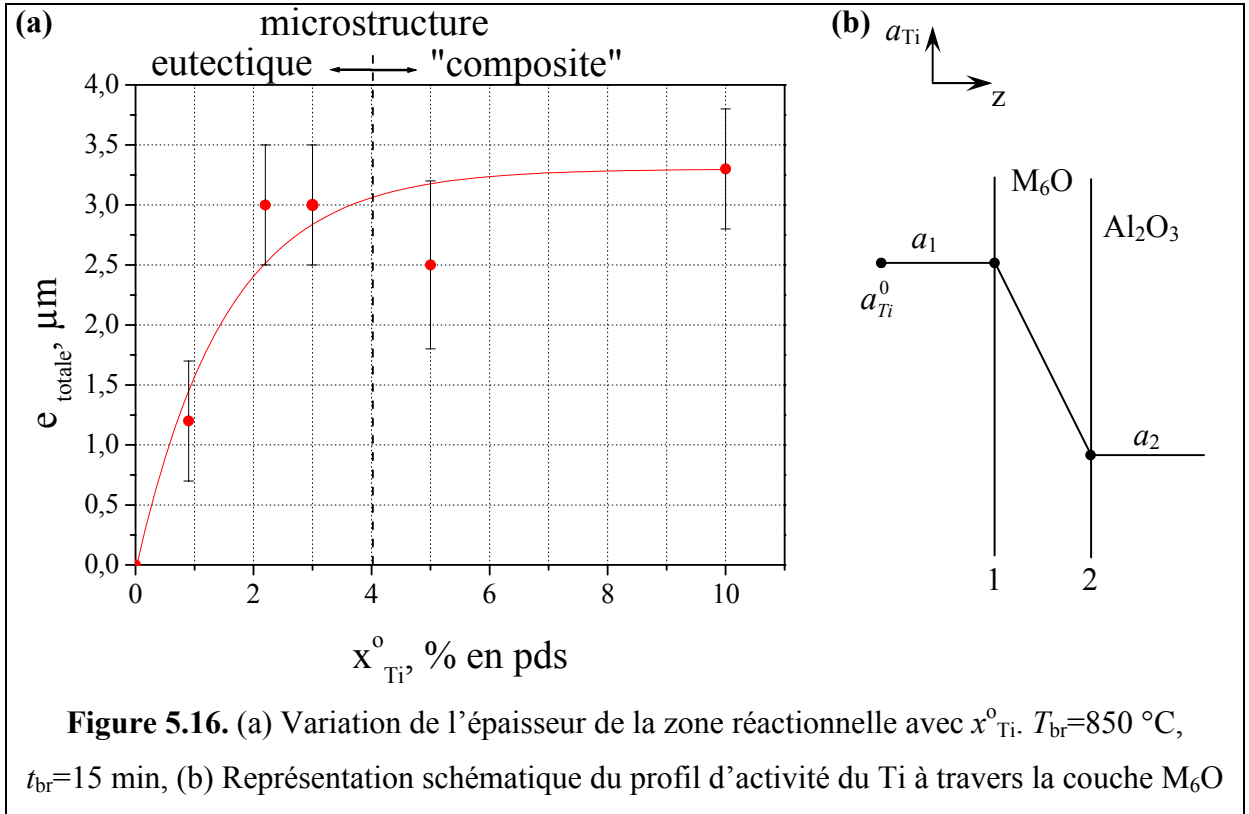
Pour les assemblages avec $x_{Ti}=0,9$ % en poids et $x_{Ti}=2,2$ % en poids la zone réactionnelle est constituée de deux couches I et II. La couche I a été étudiée par Voytovych et al. [3, 26] utilisant la configuration de goutte posée. Il a été montré que cette couche était un oxyde de Ti de composition proche de Ti₂O. La morphologie de la double couche réactionnelle observée pour $x_{Ti}=0,9$ % en poids et en particulier la présence d'une lisière métallique entre les deux couches, nous incite à penser que suite à l'épuisement de l'alliage en Ti pendant le brasage, la couche II (M₆O), qui serait stable au contact de l'alliage aux temps courts, ne le serait plus en fin de brasage. Cette interprétation est confirmée par le résultat obtenu pour un alliage avec pratiquement la même teneur en titane mais dans la configuration de goutte posée. En effet dans ce cas la diminution de x_{Ti} due à la réaction étant faible, on obtient une zone réactionnelle continue et sans lisière métallique (chapitre 4, figure 4.12).

Sur la figure 5.16a nous avons porté en fonction de la teneur en titane l'épaisseur totale de la zone réactionnelle. Cette épaisseur augmente rapidement aux faibles x_{Ti} puis elle se stabilise. Nous avons vu dans la synthèse bibliographique (paragraphe 5.1) que la croissance de la zone réactionnelle est limitée par la diffusion à travers la couche et que son épaisseur e_c suit de ce fait une loi parabolique en fonction du temps $e_c \sim (t)^{1/2}$ lorsque la fraction molaire initiale de l'espèce réactive est constante. Dans notre cas, nous étudions la réactivité entre l'alliage CuAgTi et l'alumine pour un temps donné et une fraction molaire initiale de titane x_{Ti}^0 variant de 0,01 à 0,1. Nous supposons que la croissance de la couche M₆O est

limitée par la diffusion du titane à travers cette couche (de l'interface 1 alliage/ M_6O vers l'interface 2 M_6O/Al_2O_3 , figure 5.16b). Dans le cadre de cette hypothèse la variation de l'épaisseur de la couche M_6O sera donnée par :

$$e = k_1 \sqrt{(a_1 - a_2) \cdot t} \quad (5.8)$$

où a_1 et a_2 sont les activités du titane aux interfaces 1 et 2 respectivement, k_1 est une constante qui dépend de la température.



Nous supposons en plus que $a_2 \ll a_1$. Dans ce cas $e = k_1 \sqrt{a_1 \cdot t}$. Or, comme à l'interface 1 on a l'équilibre thermodynamique entre l'alliage $CuAgTi$ et M_6O , a_1 est égale à l'activité du titane dans l'alliage liquide : $a_1 = \gamma_{\text{Ti}} \cdot x_{\text{Ti}}^0$, où γ_{Ti} est le coefficient de l'activité du titane dans l'alliage liquide. Considérant que γ_{Ti} varie peu avec x_{Ti}^0 pour $x_{\text{Ti}}^0 < 0,1$, l'équation (5.8) devient :

$$e = k_2 \sqrt{x_{Ti}^0 \cdot t} \quad (5.9)$$

où k_2 est une constante. L'épaisseur e_c serait donc une fonction parabolique non seulement du temps mais aussi du x_{Ti}^0 . Cette loi est, en toute rigueur, valable uniquement pour une teneur de l'alliage en titane constante dans le temps (système à rapport volume du liquide sur aire d'interface très élevé). Dans les joints brasés x_{Ti}^0 diminue rapidement en fonction du temps du fait de la consommation du titane par la réaction. De plus pour $x_{Ti}^0 > 4,0$ % en poids, une partie importante du titane est piégée dans les précipités d'intermétalliques formés *in situ*. Ces considérations permettent de comprendre l'absence d'augmentation mesurable de e_c en fonction de x_{Ti}^0 aux teneurs élevées de l'alliage en titane.

En conclusion les deux phénomènes les plus importants ayant lieu lors du brasage homogène de l'alumine sont les réactions aux interfaces et la précipitation d'intermétalliques Cu_nTi. La réaction aux interfaces conduit à la formation du composé Ti₃(Cu,Al)₃O et éventuellement, d'un oxyde de titane Ti_xO. Aux faibles teneurs en titane la solidification de l'alliage conduit à une microstructure eutectique typique du binaire CuAg. Aux teneurs élevées de titane ($x_{Ti} > 4,0$ % en poids) on obtient une microstructure « composite » constituée d'une matrice de solution solide à base d'argent contenant des particules d'intermétalliques Ti₃Cu₄ et TiCu₄.

Plus généralement la faible taille du système fait que le système tend rapidement vers les équilibres du diagramme de phases. Par ailleurs la réaction aux interfaces et la transformation dans le volume ne sont plus indépendantes : la consommation de l'élément réactif aux interfaces influence la microstructure du joint aux x_{Ti} faibles et inversement la formation d'intermétalliques de titane aux x_{Ti} élevées affecte les couches réactionnelles. Aussi, la faible taille du système est à l'origine d'une instabilité de la couche réactionnelle observée aux faibles x_{Ti} .

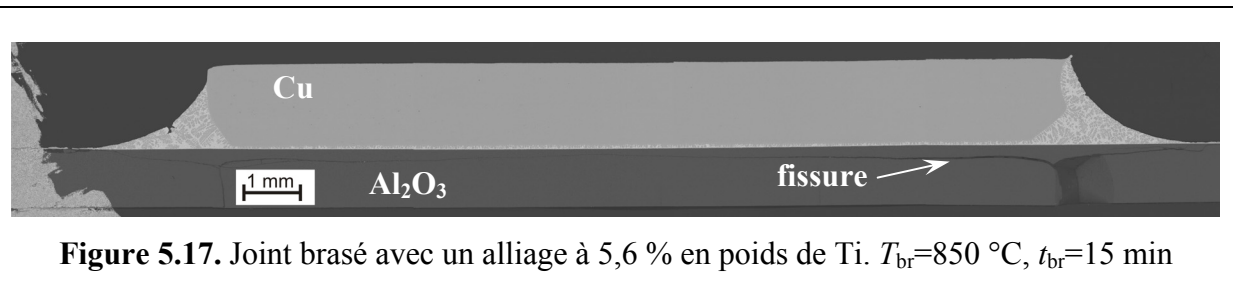
5.5. Brasage hétérogène

Nous rappelons que pour ce brasage la configuration utilisée est celle indiquée sur la figure 5.3b.

5.5.1. Résultats

5.5.1.1. Effet de la teneur en titane

En règle générale on a obtenu des congés symétriques tels que ceux montrés sur la figure 5.17. De même que pour le brasage homogène, tous les joints sont complètement remplis sans porosités ou bulles. Mais dans le cas du brasage hétérogène, la différence des coefficients d'expansion thermique entre les deux substrats ($\alpha_{Cu} = 16,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$, $\alpha_{Al_2O_3} = 8,2 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$), a entraîné systématiquement le développement de fissures initiées généralement à une extrémité d'un des congés. Ces fissures se propagent dans l'alumine parallèlement à l'interface sur une distance de quelques centaines de microns (figure 5.17).



Pour les compositions étudiées la microstructure est hypereutectique (figure 5.18), constituée d'eutectique CuAg et de dendrites de Cu contenant en solution de l'argent et du titane (tableau 5.8). Nous remarquons une nette augmentation de la proportion dendritique avec la teneur en Ti, témoignant de l'effet de cet élément sur la dissolution du cuivre. Nous remarquons également l'augmentation de la teneur en titane du cuivre primaire en fonction de la teneur globale de l'alliage en titane (tableau 5.8). Pour l'alliage le plus chargé en titane nous avons remarqué la présence, dans le ménisque, de nombreuses aiguilles d'intermétalliques de plusieurs centaines de microns de longueur, formées de toute évidence lors du refroidissement (figure 5.19).

La plupart des dendrites de cuivre dans le joint ont poussé à partir de la surface du substrat cuivre. Ceci rend difficile la détermination de l'interface cuivre solide/bain liquide au tout début de la solidification. Toutefois nous avons pu déterminer cette interface par microanalyse X. Pour cela nous nous sommes basés sur le fait que les dendrites de cuivre contiennent toujours une concentration significative d'argent répartie de façon assez

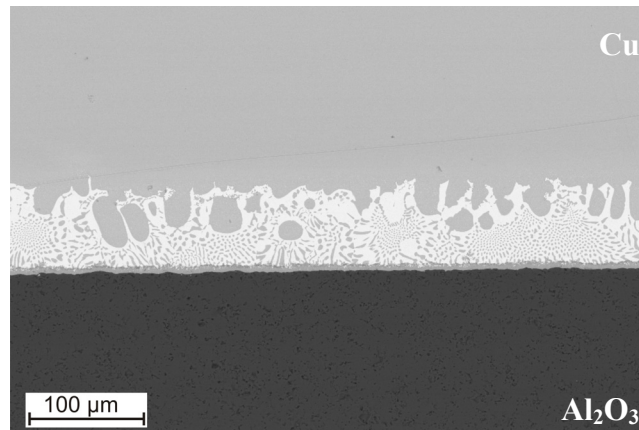
homogène dans les dendrites. Par contre dans le substrat cuivre on a trouvé un profil de concentration d'argent qui varie sur une distance de 15 µm environ entre la concentration dendritique et une concentration « zéro » (en fait c'est la limite de détection de l'appareil, soit une concentration l'ordre de 0,2 % poids). Dans cette couche de diffusion nous n'avons pas pu détecter de titane.

Tableau 5.8. Brasage hétérogène ($T_{br}=850$ °C, $t_{br}=15$ min). Les couches I et II sont définies sur la figure 5.20

Type de brasure	x_{Ti}^0 , % en pds	Interface	Composition des dendrites de Cu
encre de Ti + feuille de CuAg ($e_b=100\mu m$)	0,8	couche I, $e_I=0,4\pm0,2$ µm, Ti _x O couche II, $e_{II}=0,8\pm0,3$ µm, M ₆ O	1,2 % Ti+ 5,4 % Ag
	2,7	couche I, $e_I<0,5$ µm, Ti _x O couche II, $e_{II}=4,5\pm0,8$ µm, M ₆ O	2,3 % Ti+ 4,7 % Ag
	5,6	couche I, $e_I=0,2\pm0,1$ µm, Ti _x O couche II, $e_{II}=6,2\pm1,2$ µm, M ₆ O	6,9 % Ti+ 4,9 % Ag
	10,4	couche I, $e_I=0,2\pm0,1$ µm, Ti _x O couche II, $e_{II}=6,4\pm0,9$ µm, M ₆ O	7,3 % Ti+ 4,7 % Ag
CuAgTi (feuille) ($e_b=100\mu m$)	3	couche I, $e_I<0,5$ µm, Ti _x O couche II, $e_{II}=4,1\pm1,2$ µm, M ₆ O	1,2 % Ti+ 6,1 % Ag

Sur la figure 5.20 on voit les couches réactionnelles formées pour quatre alliages, et dans le tableau 5.8 on donne l'épaisseur de ces couches. De même que pour le brasage homogène, pour l'alliage à $x_{Ti}=0,8$ % en pds de Ti, la consommation conséquente du titane par la réaction fait que l'interface n'est probablement pas stable : on distingue une lisière blanche riche en argent séparant deux couches : la couche I (oxyde de titane) et la couche II (M₆O). Pour l'alliage à 2,7 % en poids de titane on distingue une couche épaisse (couche II) et, difficilement, une couche fine (couche I). Pour les alliages à 5,6 et 10,4 % de Ti une seule couche est visible au MEB, c'est la couche II, constituée du composé M₆O (tableau 5.9). La couche II n'est pas uniforme. On distingue une couche compacte au contact de l'alumine et une partie contenant des inclusions métalliques au contact de l'alliage. Quant à la couche I, des caractérisations au MEB-FEG ont permis de montrer qu'elle est bien présente entre la couche II et l'alumine (figure 5.21) quelle que soit la teneur en titane de l'alliage.

(a)



(b)

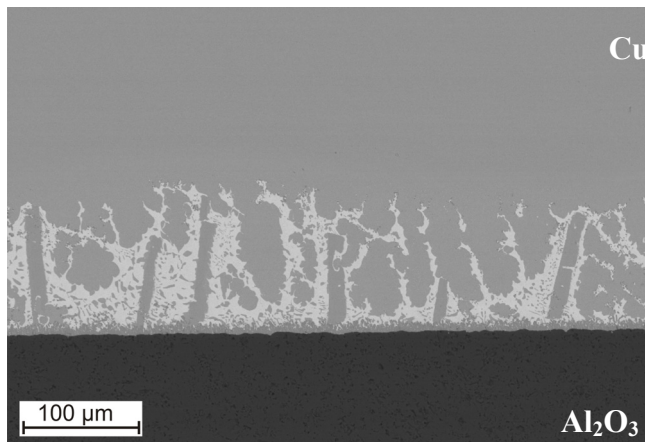


Figure 5.18. Microstructure des joints brasés : (a) 2,7 % en poids de Ti et (b) 10,4 % en poids de Ti. $T_{br}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{br}=15\text{ min}$

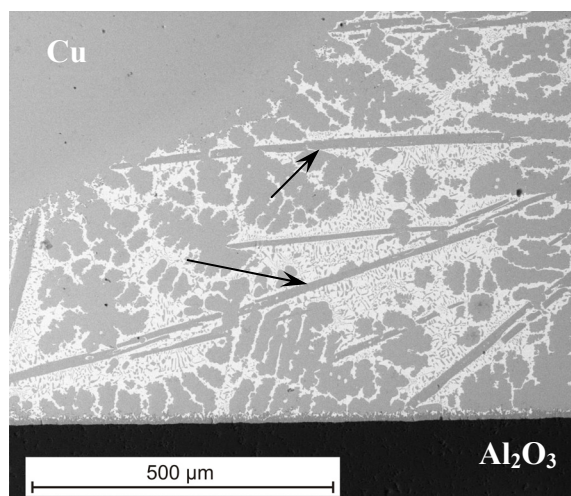


Figure 5.19. Microstructure d'un ménisque du joint brasé à 10,4 % en poids de titane. Les flèches indiquent des aiguilles d'intermétalliques. $T_{br}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{br}=15\text{ min}$

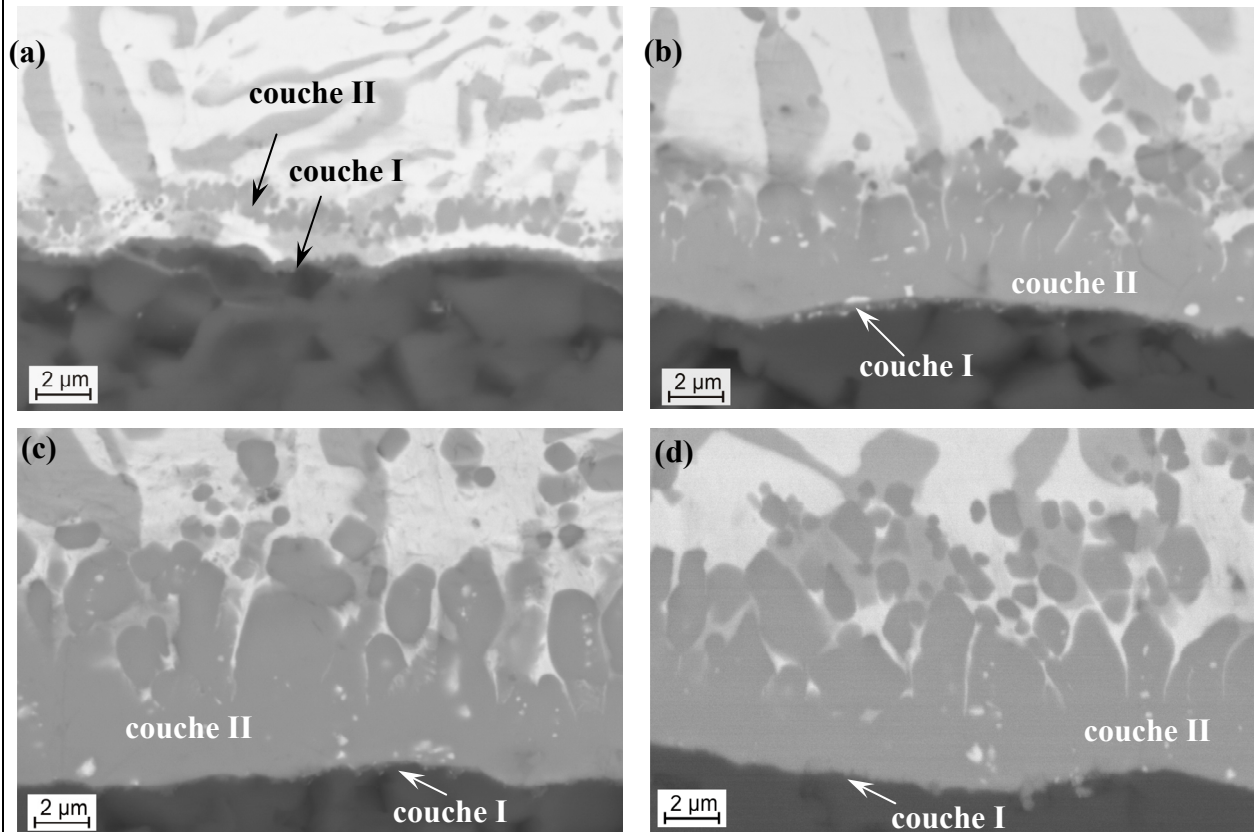


Figure 5.20. Zone réactionnelle pour les assemblages hétérogènes réalisés avec 0,8 % de Ti (a), 2,7 % de Ti (b), 5,6 % de Ti (c) et 10,4 % de Ti (d). $T_{\text{br}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{br}}=15\text{ min}$

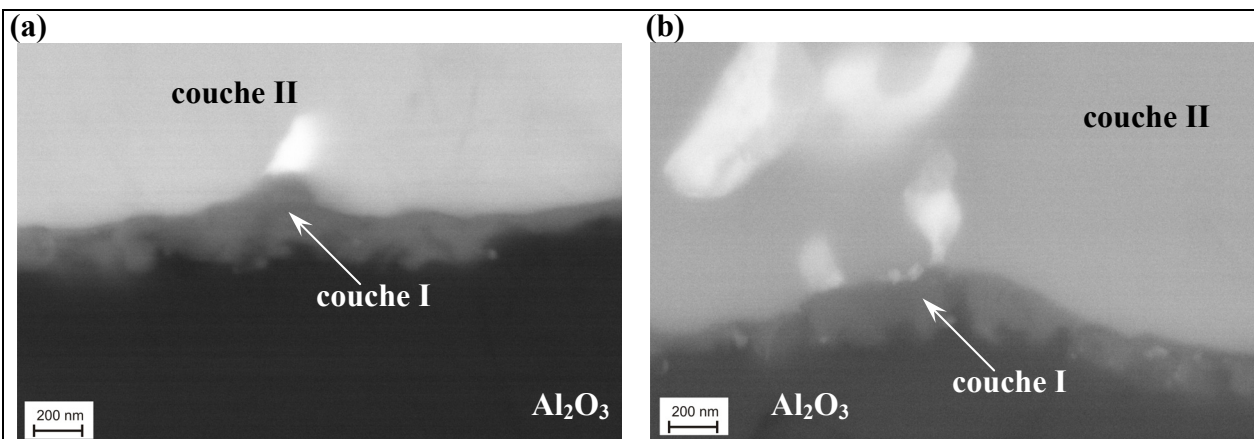


Figure 5.21. Zone réactionnelle des joints brasés à (a) 2,7 % en poids de Ti, (b) 10,4 % en poids de Ti. Observations au MEB-FEG. $T_{\text{br}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{br}}=15\text{ min}$

Tableau 5.9. Composition chimique de la couche II (analyse par EDXS)

teneur en Ti dans la brasure, pds %	couche II					
	x_{O} , at %	x_{Al} , at %	x_{Ag} , at %	x_{Ti} , at %	x_{Cu} , at %	$\frac{x_{\text{Ti}}}{x_{\text{Cu}} + x_{\text{Al}}}$
2,7	17,3	1,7	0,3	41,2	39,5	1,00
5,6	19,3	3,2	0,5	40,7	36,4	1,03
10,4	18,2	2,0	0,5	40,8	38,5	1,01
3,0 (CB4-feuille)	20,6	2,2	0,8	38,5	38	0,96

5.5.1.2. Effet du temps

Cet effet a été étudié en augmentant le temps de brasage de 15 à 60 min pour les compositions 0,9, 2,6 et 10,5 % en poids de Ti. Toutes les expériences ont conduit à la même qualité de brasage (degré de remplissage du joint, congés ...) et la même microstructure de brasure avec celles du joint brasé à $t=15\text{min}$. Les seules différences observées ont porté sur les couches réactionnelles. Pour l'alliage à 0,9 % en poids de Ti, l'augmentation du temps de brasage a fait disparaître la couche II (figure 5.22), confirmant ainsi l'hypothèse de l'absence de stabilité de cette couche avancée au paragraphe précédent. Quant à la couche I, trois microanalyses X en ligne réalisées à trois endroits différents ont permis de montrer qu'elle contenait du Ti, mais pas de Cu ni d'Ag. C'est donc probablement une couche d'oxyde de Ti Ti_xO bien que la microanalyse X n'ait pas permis de mettre en évidence un pic d'oxygène dans cette couche. Pour les alliages à 2,6 et 10,5 % en poids de Ti, les deux couches I et II sont stables et leur épaisseur augmente en fonction du temps (tableau 5.10 et figure 5.23).

Tableau 5.10. Récapitulatif des résultats sur la zone réactionnelle en fonction du temps de brasage

Temps de brasage, min	2,6 % en poids de Ti		10,5 % en poids de Ti	
	e_{totale} , μm	e_I , μm	e_{totale} , μm	e_I , μm
15	4,5	0,1÷0,2	6,4	0,1÷0,2
60	8,3	1	12	1÷1,5

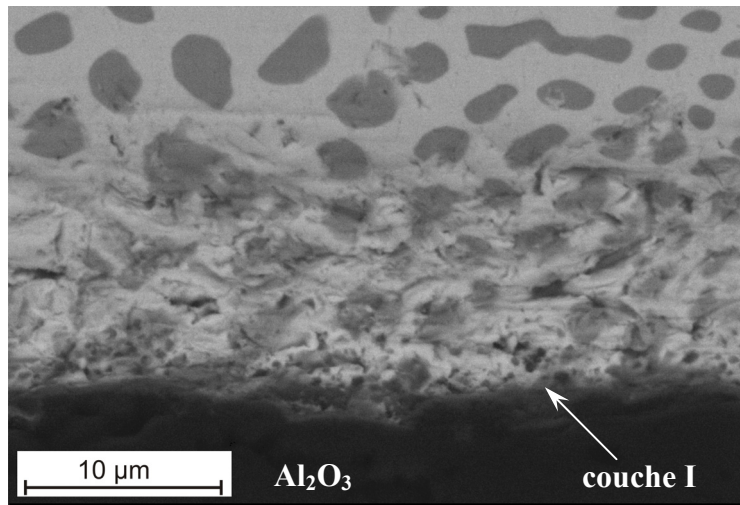


Figure 5.22. Evolution de la zone réactionnelle de l'alliage à 0,8 % en poids de Ti,
 $T_{br}=850\text{ °C}$, $t_{br}=60\text{ min}$

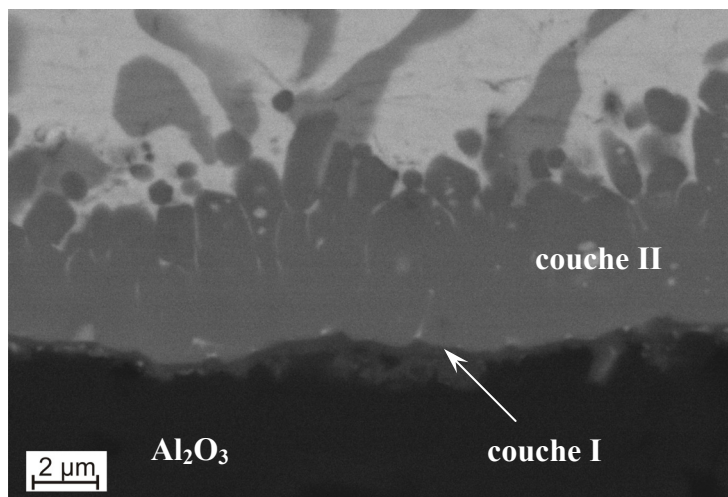


Figure 5.23. Zone réactionnelle. $T_{br}=850\text{ °C}$, $t_{br}=60\text{ min}$, $x_{Ti}=2,6\text{ % de Ti}$

5.5.1.3. Effet de la température

Cet effet a été étudié pour $x_{Ti}=2,4\text{ %}$ et pour une température de 820 °C , soit 30 °C moins que la température nominale de 850 °C . Une telle différence de température peut exister dans la zone « isotherme » d'un four industriel à grand volume et il est important de vérifier si elle est susceptible d'affecter la chimie interfaciale et la microstructure des joints brasés.

Le brasage à 820 °C a conduit à un remplissage total du joint avec une diminution importante de la dissolution du cuivre. Ceci est conforme au diagramme de phases Cu-Ag indiquant que la fraction molaire du Cu dans le liquide en équilibre avec du Cu solide est 0,58 à 850 °C et 0,50 à 820 °C. A l'interface on obtient une zone réactionnelle à deux couches avec une épaisseur totale de 2,1 μm , soit 2 fois moins qu'à 850 °C pour une composition similaire (tableau 5.10). La microanalyse X de la couche II confirme qu'il s'agit du composé M_6O . La différence essentielle par rapport au résultat obtenu à 850 °C est la formation, à côté des dendrites de Cu, de particules d'intermétalliques. Ainsi sur la figure 5.24 l'analyse de la plage 1 montre qu'il s'agit de cuivre primaire (4,5 % at. Ag, 4,4 % at. Ti, 91,1 % at. Cu) tandis que l'analyse de la plage 2 montre la formation de l'intermétallique TiCu_4 (2,1 % at. Ag, 21,1 % at. Ti, 76,8 % at. Cu). Quant à la plage 3, l'analyse n'a pas pu être effectuée mais le contraste de numéro atomique indique qu'il s'agit sans doute d'un intermétallique encore plus riche en Ti.

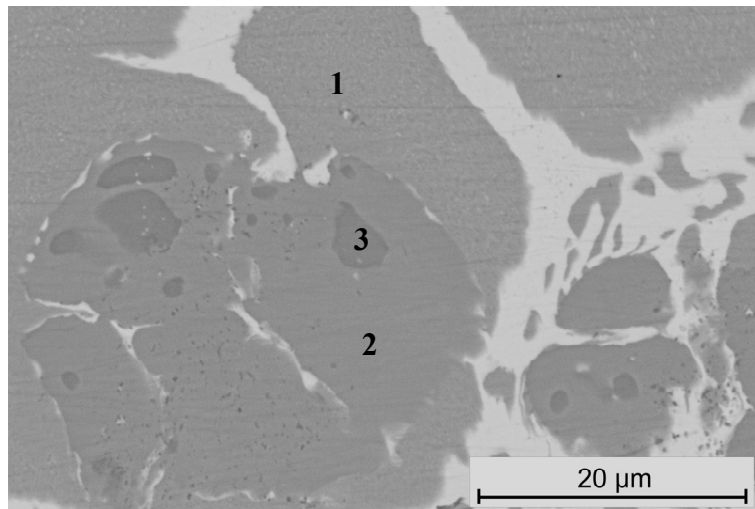


Figure 5.24. Intermétalliques formés dans le joint brasé à 2,4 % en poids de Ti. $T_{\text{br}}=820\text{ °C}$, $t_{\text{br}}=15\text{ min}$

5.5.2. Discussion

La discussion portera sur deux points : la microstructure du joint et la réactivité interfaciale.

5.5.2.1. Microstructure du joint

Par rapport au brasage homogène le brasage hétérogène comporte une étape de plus : la dissolution du cuivre. La dissolution étant contrôlée par la diffusion du cuivre dans le liquide, les conclusions formulées précédemment pour la dissolution du titane restent aussi valables pour le cuivre : la dissolution a lieu dans un intervalle de temps court par rapport à la durée totale du palier du brasage. Par conséquent la concentration du cuivre dans le liquide atteindra rapidement sa valeur d'équilibre. Ceci explique d'ailleurs pourquoi on a obtenu pratiquement les mêmes fractions volumiques des dendrites de cuivre pour $t_{br}=15$ min et $t_{br}=60$ min. Quant à la concentration du cuivre à l'équilibre, pour les alliages peu chargés en titane, elle sera donnée avec une bonne approximation par le liquidus du binaire cuivre-argent, soit à 850 °C 58 % at., valeur bien supérieure de 45 % à celle, 40 % at., dans l'eutectique initial.

La conséquence la plus importante de la dissolution du cuivre dans l'alliage liquide est, sans doute, la suppression de la microstructure « composite » observée en brasage homogène pour $T=850$ °C et $x_{Ti}>4,0$ % en poids. La dissolution du cuivre influence la formation des intermétalliques par deux effets : a) la fraction molaire du titane dissous diminue puisque le nombre de moles du liquide dans le joint augmente (effet de dilution), b) l'augmentation de x_{Cu} entraîne une diminution du coefficient d'activité du titane et par conséquent une augmentation de la valeur critique x_{Ti}^* (effet des interactions) (figure 5.25). La variation de x_{Ti}^* en fonction de x_{Ag} calculée à partir de l'équation (5.7) est présentée sur la figure 5.26.

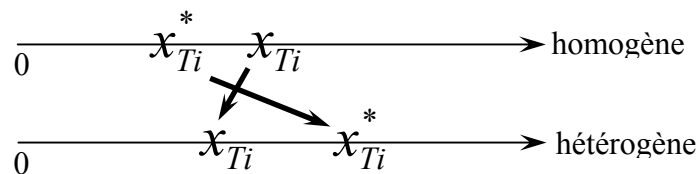


Figure 5.25. Le changement de microstructure observée à 850 °C entre le brasage homogène et hétérogène, due à la dissolution du cuivre, est provoqué par un déplacement simultané de deux fractions molaires de titane : augmentation de x_{Ti}^* (effet des interactions Cu-Ti) et diminution de x_{Ti} (effet de dilution) qui devient alors inférieur à x_{Ti}^* .

On remarque que l'augmentation de la fraction molaire de cuivre de $x_{\text{Cu}}=0,40$ (brasage homogène) à $x_{\text{Cu}}=0,58$ (alliage saturé en cuivre, brasage hétérogène) conduit à une augmentation de x_{Ti}^* d'un facteur 2. Ce résultat confirme qualitativement la tendance montrée par les résultats expérimentaux. Sur le plan quantitatif nous resterons prudents puisque l'approximation des solutions diluées en titane n'est plus valable pour des valeurs de x_{Ti}^* aussi élevées. Par ailleurs pour des teneurs si élevées en titane la valeur de x_{Cu} du liquidus n'est plus donnée par le diagramme Cu-Ag : les fortes interactions Cu-Ti peuvent conduire à une valeur de x_{Cu} bien supérieure à 0,58. Nous quantifierons cette influence en écrivant :

$$a_{\text{Cu}}^{L,t} \approx a_{\text{Cu}}^{L,b} \quad (5.10)$$

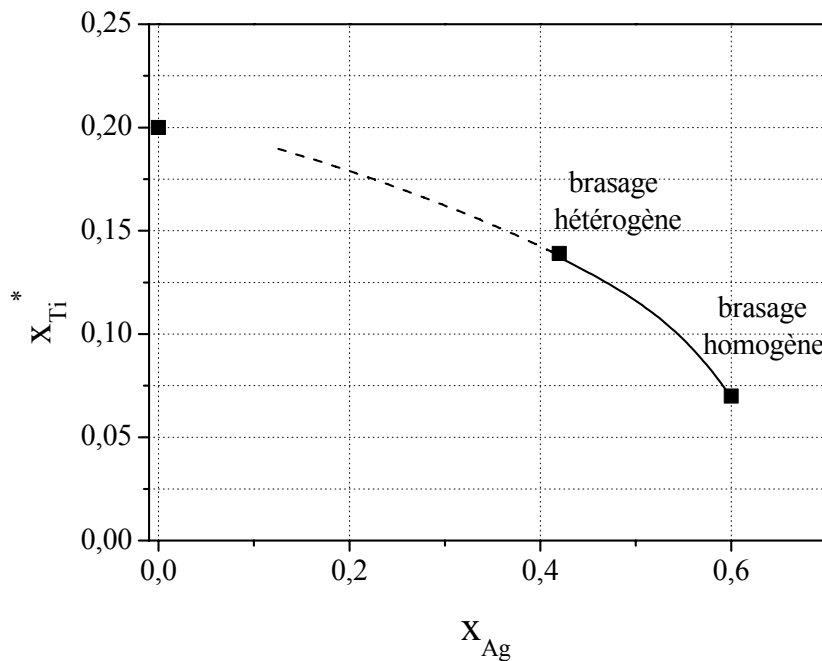


Figure 5.26. Influence de la fraction molaire d'argent dans le binaire cuivre-argent sur la valeur critique x_{Ti}^* pour la formation de l'intermétallique Ti_3Cu_4 ($\Delta H_{\text{Ti}(\text{Ag})}^\infty = 25 \text{ kJ / mole}$)

Dans cette expression $a_{\text{Cu}}^{L,b}$ est l'activité du cuivre sur le liquidus du binaire Cu-Ag à 850 °C (c'est-à-dire l'activité de cuivre liquide en équilibre avec du cuivre solide). Cette valeur est facilement calculable à partir de $x_{\text{Cu}}^{L,b} = 0,58$ et du paramètre des solutions régulières $\lambda_{\text{CuAg}} = 19500 \text{ J / mole}$ (tableau 5.6). On obtient $a_{\text{Cu}}^{L,b} = 0,838$. $a_{\text{Cu}}^{L,t}$ est l'activité du

cuivre dans le ternaire Cu-Ag-Ti en équilibre avec du cuivre solide. Pour calculer $x_{Cu}^{L,t}$ nous utiliserons l'expression du coefficient d'activité du cuivre dans l'alliage ternaire considéré comme une solution régulière :

$$RT \ln \gamma_{Cu} = \lambda_{CuTi} \cdot x_{Ti}^2 + \lambda_{CuAg} \cdot x_{Ag}^2 + (\lambda_{CuTi} + \lambda_{CuAg} - \lambda_{AgTi}) \cdot x_{Ti} \cdot x_{Ag} \quad (5.11)$$

avec $x_{Ag} = 1 - x_{Cu} - x_{Ti}$.

L'expression (5.11) écrite pour $x_{Cu} = x_{Cu}^{L,t}$ et $x_{Ti} = x_{Ti}^{L,t}$, est introduite dans l'équation

$$a_{Cu}^{L,t} = x_{Cu}^{L,t} \cdot \gamma_{Cu} = 0,838 \quad (5.12)$$

et appliquée pour différentes valeurs imposées de x_{Ti} en prenant $\lambda_{CuTi} = -10000 J/mole$, $\lambda_{CuAg} = 19500 J/mole$ et $\lambda_{AgTi} = 25000 J/mole$ (tableau 5.6). La figure 5.27 présente la variation de $x_{Cu}^{L,t}$ en fonction de $x_{Ti}^{L,t}$. Nous remarquons une augmentation rapide de $x_{Cu}^{L,t}$ vers des valeurs proche de 0,85 atteintes pour $x_{Ti} \approx 0,10$.

Nous rappelons que l'influence des interactions Cu-Ti sur la solubilité du cuivre dans le liquide a été mise en évidence dans notre travail par l'augmentation importante de la fraction dendritique observée entre $x_{Ti}=2,7\%$ et $x_{Ti}=10,4\%$ en poids (figure 5.18).

Nous avons vu qu'à 850 °C la microstructure obtenue était hypereutectique (eutectique + dendrites de cuivre sans intermétalliques) et ceci quelle que soit la teneur en titane jusqu'à 10,4 % en poids. Une diminution modérée de la température, de 850 °C à 820 °C, a conduit de nouveau à une microstructure hypereutectique mais avec formation d'intermétalliques et ceci même pour un alliage relativement peu chargé en titane comme l'alliage avec 2,4 % en poids de Ti. Deux facteurs agissent dans un sens favorable à la formation d'intermétalliques suite à un abaissement de la température : (i) la constante $K(T)$ dans l'équation (5.2) diminue quand la température diminue, (ii) x_{Cu} dans le liquide diminue (x_{Ag} augmente) également (dans le binaire CuAg elle passe de 0,58 à 850 °C à 0,50 à 820 °C) ce qui entraîne une diminution de x_{Ti}^* (figure 5.26).

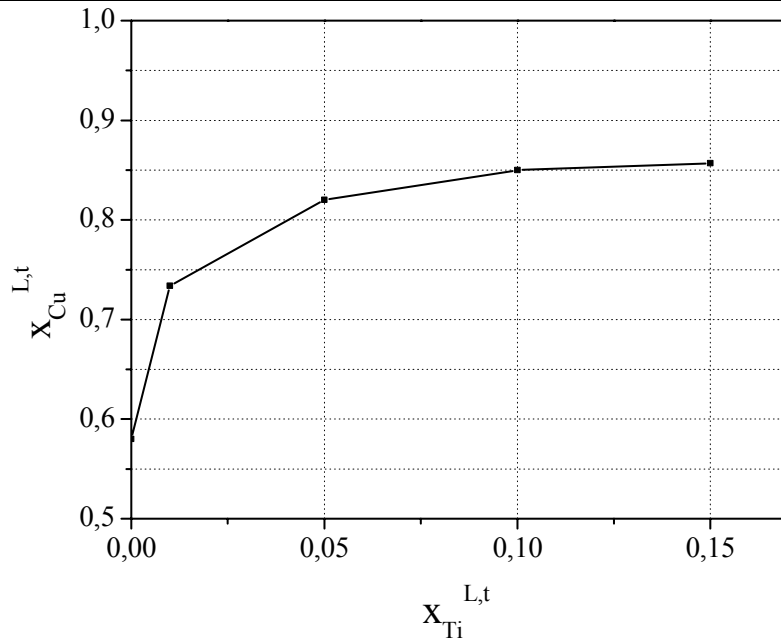


Figure 5.27. Variation de $x_{Cu}^{L,t}$ en fonction de $x_{Ti}^{L,t}$

5.5.2.2. Réactivité aux interfaces

Nous avons vu que la zone réactionnelle est constituée de deux couches (la couche I Ti_xO et la couche II M_6O) quelle que soit la teneur en titane dans le domaine de 0,9 à 10,4 % en poids. Mais nous avons montré que la couche II pour l'alliage à 0,9 % est instable. Par ailleurs la variation de l'épaisseur totale en fonction de x_{Ti} (figure 5.28) est compatible avec une croissance de type parabolique :

$$e \approx (x_{Ti} \cdot t)^{1/2} \quad (5.13)$$

D'ailleurs nous avons vu (tableau 5.10) que l'épaississement de la zone réactionnelle en fonction du temps est aussi compatible avec une croissance contrôlée par diffusion (en effet e_t augmente en $t^{1/2}$). Mais nous rappelons qu'une vraie loi parabolique suppose que la force motrice reste constante ce qui n'est évidemment pas le cas ici : pour un alliage à 5,6 % en poids de titane la consommation de titane diminue la force motrice de 30 % entre le début et la fin de la croissance.

Koltsov [36] et Hodaj et al. [37] ont procédé récemment à une analyse des résultats de réactivité aux interfaces métal/céramique pour des températures proches de 1000 °C et des

temps typiques d'une opération de brasage $t \approx 30$ min. Ils ont constaté deux cas de figure différents à savoir la formation de couches très fines, de 100 à 500 nm d'épaisseur, ou alors des couches épaisses, e_c atteignant alors plusieurs microns voire dizaines de microns. Un exemple du premier cas est fourni par une couche de ZrN formée à l'interface AgZr/AlN. Un exemple d'interface épaisse est une couche TiN formée à l'interface AuNiTi/TiN (figure 5.29). Cette différence a été attribuée à la microstructure des couches formées : dans le premier cas, couche dense de ZrN, dont la croissance est contrôlée par un processus diffusionnel à l'état solide, donc forcément lent ; dans le deuxième cas, couche « composite » constituée très majoritairement de grains de TiN mouillés par l'alliage liquide. Les canaux liquides entre les grains agissent alors comme *des courts circuits* de diffusion.

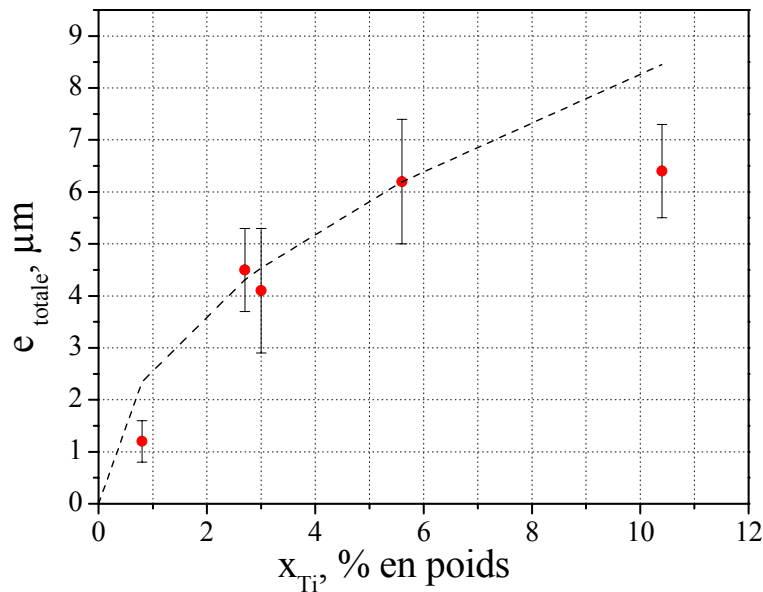
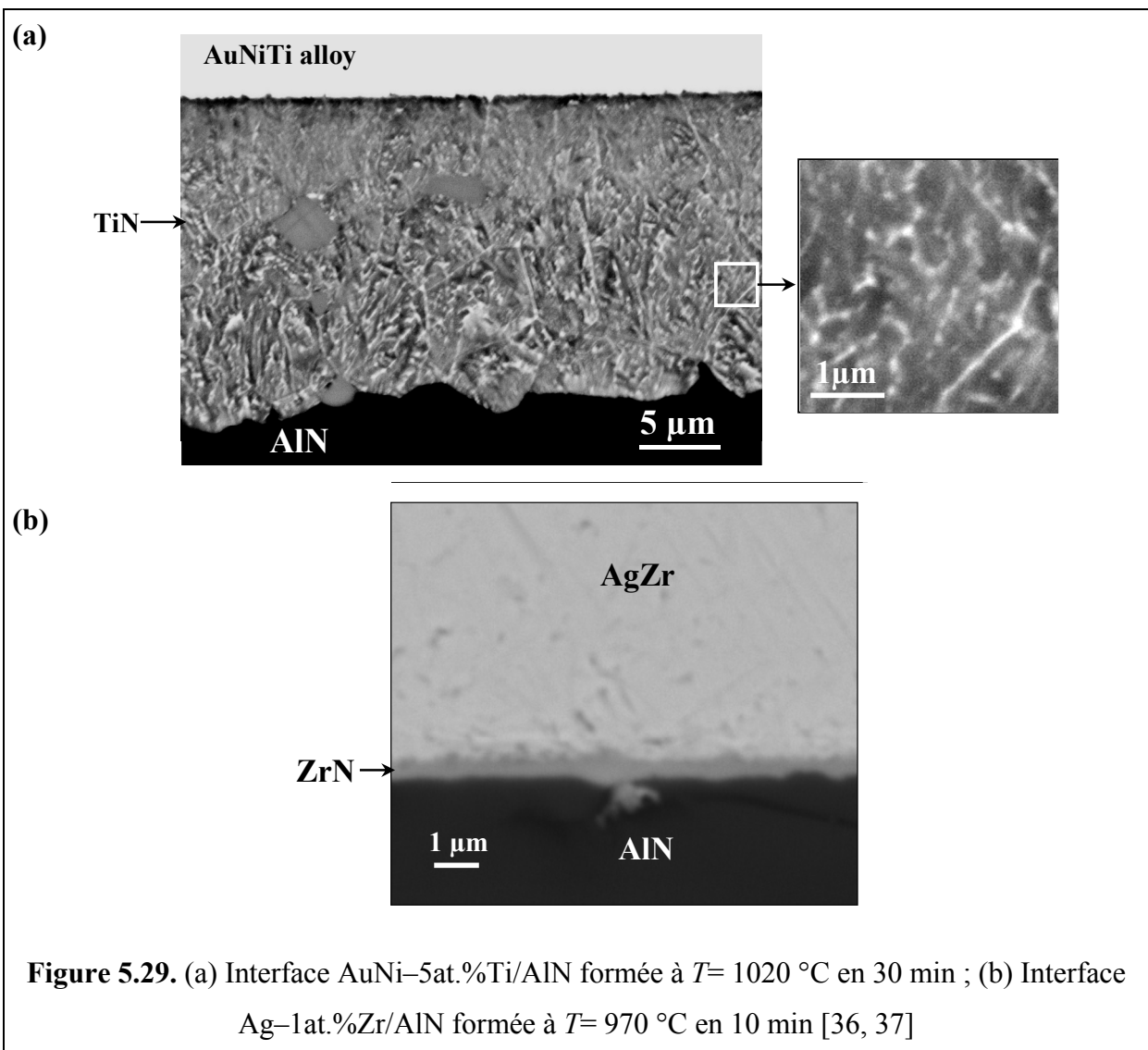


Figure 5.28. Variation de l'épaisseur de la zone réactionnelle avec x_{Ti} . $T_{\text{br}}=850$ °C, $t_{\text{br}}=15$ min. La courbe en traits discontinus a été tracée en supposant une croissance parabolique (équation 5.13)

Les couches de M_6O formées en 15 min aux interfaces CuAgTi/alumine à 850 °C sont des couches épaisses, suggérant donc la présence de courts circuits de diffusion du type liquide. Un examen attentif et à fort agrandissement des couches réactionnelles montre que si l'alliage liquide mouille relativement bien les joints de grains de M_6O (angles dièdres ϕ solide/liquide $< 60^\circ$ (figure 5.30)), le mouillage n'est pas parfait. Malgré ceci le liquide peut communiquer avec l'interface alumine/zone réactionnelle par l'intermédiaire des joints triples

mouillés par le liquide [38]. De même que le liquide intergranulaire, les canaux formés autour de joints triples peuvent constituer des courts circuits de diffusion.

Sur la figure 5.31 on compare les courbes e_{totale} en fonction de x_{Ti} pour le brasage homogène et hétérogène. A l'exception des épaisseurs pour les plus faibles teneurs en titane explorées, pour les autres alliages les couches réactionnelles du brasage hétérogène sont plus épaisses, jusqu'à un facteur deux, que les couches du brasage homogène. Il y a au moins deux facteurs qui peuvent expliquer cette différence. Le premier est que dans le cas du brasage homogène (mais pas en brasage hétérogène), des couches réactionnelles se forment aussi bien « en bas » que « en haut ». Le second facteur est que dans le cas homogène et pour des teneurs en titane $>4,0$ % en poids, une partie importante du titane dans l'alliage est piégée dans les intermétalliques formés pendant le brasage.



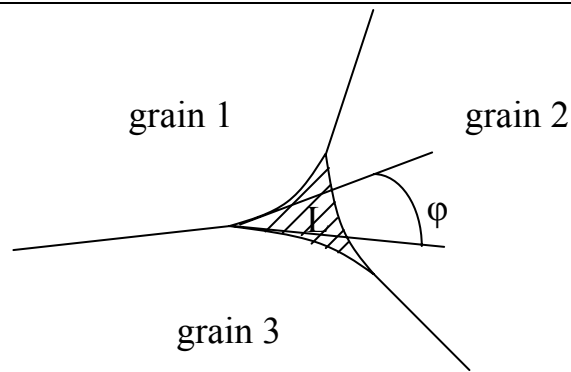


Figure 5.30. Définition d'un angle diédre ϕ pour une inclusion de liquide dans un joint triple

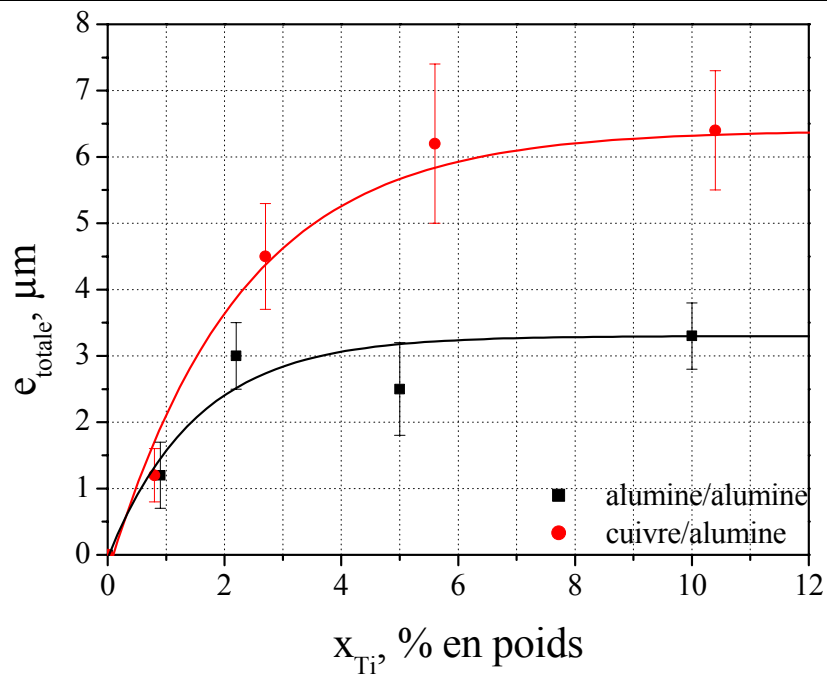


Figure 5.31. Comparaison entre les épaisseurs de couches formées en brasage hétérogène et homogène. $T_{br}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{br}=15\text{ min}$

Pour séparer ces deux effets, nous avons corrigé dans le brasage homogène la teneur nominale de titane par le titane consommé par une des deux couches. Nous obtenons ainsi une teneur effective $x_{eff}=x_{nominale}-\Delta x=x_{nominale}-e_{hom}\cdot 0,3\text{ \% en poids}$ (nous rappelons que la formation d'un micron du composé M_6O à partir d'une brasure cuivre-argent de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur nécessite la consommation de $0,3\text{ \% poids}$ de titane, voir Annexe 2) où e_{hom} est l'épaisseur prise sur la courbe $e_{totale}(x_{Ti})$ pour le brasage homogène. Nous pouvons alors comparer les épaisseurs de couche pour le brasage homogène et hétérogène pour la même teneur de titane, x_{eff} . Les résultats sont donnés dans le tableau 5.11. A titre d'exemple, pour $x_{nominale}=5\text{ \% en}$

poids de titane, l'épaisseur de la couche inférieure sur la courbe $e_{\text{totale}}(x_{\text{Ti}})$ de la figure 5.31 est égale à 3,2 microns. La correction due à la consommation du titane par la couche supérieure est de 1,0 %, par conséquent $x_{\text{eff}}=4,0$ %. Pour cette valeur l'épaisseur en brasage homogène est 3,1 microns et en brasage hétérogène 5,3 microns. Les résultats du tableau 5.11 confirment que pour les alliages chargés en titane il y a une différence très significative d'épaisseur même après correction. On conclut que dans ce domaine de concentration de titane la cause essentielle de la différence d'épaisseur est le piégeage du titane dans les intermétalliques formés en brasage homogène. Ce phénomène n'ayant pas lieu pour les faibles teneurs en titane, nous obtenons après correction, des valeurs de e_{hom} et e_{het} sensiblement identiques.

Tableau 5.11. Comparaison entre les épaisseurs de la zone réactionnelle formées en brasage homogène et hétérogène

x_{nominale}	e_{hom}	x_{eff}	$e_{\text{hom}}(x_{\text{eff}})$	$e_{\text{het}}(x_{\text{eff}})$	$e_{\text{het}}(x_{\text{nom}})$
10	3,3	9,0	3,25	6,2	6,3
5	3,2	4,0	3,1	5,3	5,7
1	1,55	0,55	1,0	1,0	2,0

5.6. Conclusions du chapitre 5

Dans le brasage hétérogène cuivre/alumine, le cuivre joue un rôle important et même décisif sur la microstructure du joint brasé. En effet, la dissolution du cuivre dans l'alliage liquide provoque une diminution substantielle de l'activité thermodynamique du titane, diminution qui s'avère suffisante pour supprimer, à 850 °C, la formation d'intermétalliques Cu-Ti. Dans ces conditions, la microstructure obtenue est du type hypereutectique (eutectique + dendrites de cuivre). Par ailleurs la suppression d'intermétalliques Cu-Ti libère dans le liquide du titane, ce qui conduit à la formation d'une zone réactionnelle comparativement épaisse (plusieurs microns). Cette zone est constituée de deux couches (la couche I Ti_xO et la couche II M_6O) mais pour $x_{\text{Ti}} < 1,0$ % en poids la couche II n'est pas stable. La diminution de la température de 850 °C à 820 °C affecte peu la réaction aux interfaces mais elle favorise la formation d'intermétalliques Cu-Ti.

Nous aborderons dans le chapitre suivant les propriétés mécaniques des ampoules brasées et la relation « propriétés-microstructure ».

Références de la partie III

- [1] Loehman R.E. and Tomsia A.P., *Acta Mater.*, 1994, 40, p.547.
- [2] Shiue R., Wu S., O J.M. and Wang J.Y., *J. Metall. Mater. Trans A*, 2000, 31, p.2527.
- [3] Voytovych R., Robaut F., Eustathopoulos N., *Acta Materialia*, 2006, 54, p.2205.
- [4] Carim A., *Scripta Metall. Mater.*, 1991, 25, p.51.
- [5] Nicholas M.G and Peteves S.D., in *Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity*, Smolenice Castle, May 1994, ed. N.Eustathopoulos (Reproprint, Bratislava), 1995, p.18.
- [6] Harter I., Dusserre P., Duffar T., Nabot J-Ph. and Eustathopoulos N., *J. Crystal Growth*, 1993, 131, p.157.
- [7] Naidich Yu.V., *Progress in Surface and Membrane Science*, v.14, Academic Press, New York, 1981.
- [8] Bricard A., Eustathopoulos N., Joud J-C., Desré P., *Comptes rendus*, 276, série C, 1972, p.1613.
- [9] Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B., *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series, v.3, Oxford.: Pergamon, 1999.
- [10] Xue X.M., Sui Z.T., Wang J.T., *Journal of Materials Science (L)*, 1992, 11, p.1514.
- [11] Labrousse L., Thèse INP Grenoble, France, 2000.
- [12] Tsoga A. and Nikolopoulos P., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77, 4, p. 954.
- [13] Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., *Acta Materialia*, 2002, 50, 19, p. 4741.
- [14] Santella M.L., Horton J.A., Pak J.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73, 6, p.1785.
- [15] Barbier F., Peytour C., Revcolevschi A., *J. Am. Ceram.*, 1990, 73, 6, p.1582.
- [16] Byun W., Kim H., *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31, 11, p.1543.
- [17] Paulasto M., Kivilahti J., *J. Mater. Res.*, 1998, 13, 2, p.343.
- [18] Shiue R.K., Wu S.K., O J.M. and Wang J.Y., *J. Metall. Mater. Trans A*, 2000, 31A, p.2527.
- [19] Vianco P.T., Stephens J.J., Hlava P.F. and Walker C.A., *Welding Research*, 2003, p.268s.
- [20] Mandal S., Ray A.K., Ray A.K., *J. Mater. Science and Engineering A*, 2004, 383, p.235.
- [21] Valette C., Devismes M.-F., Voytovych R., Eustathopoulos N., *Scripta Materialia*, 2005, 52, p.1.
- [22] Kar A., Mandal S., Venkateswarlu K., Ray A.K., *Materials Characterization*, 2007, 58, p.555.

- [23] Paiva O.C., Barbosa M.A., Materials Science and Engineering A, 2008, 408, p.306.
- [24] Asthana R., Signh M., J. of the European Ceramic Society, 2008, 28, p.617.
- [25] Oyama, T., Stribe, K., DVS-Berichte, 1998, 192 (Hart- und Hochtemperaturloeten und Diffusionsschweissen), p.94.
- [26] Voytovych R., Ljungberg L.Y., Eustathopoulos N., Scripta Materialia, 2004, 51, p.431.
- [27] Stephens, J.J., Hosking, F.M., Walker, C.A., Dudley, E.C., Yost, F.G., Editor(s) : Stephens, John J., Weil, K. Scott. Brazing and Soldering, Proceedings of the International Brazing and Soldering Conference, 3rd, San Antonio, TX, United States, 2006, p.207.
- [28] Walker, C.A., Neugebauer, G.L., Susan, D.F., Hodges, V. C. Albuquerque, N.M., DVS-Berichte, 2007, 243 (Hart- und Hochtemperaturloeten und Diffusionsschweissen), p.107.
- [29] Susan, D.F., Walker, C.A., Garcia, D.R., Appel, D.B., Crowder, S.V., Younghouse, S.J., Caris, J.B. Albuquerque, N.M., DVS-Berichte, 2007, 243 (Hart- und Hochtemperaturloeten und Diffusionsschweissen), p.117.
- [30] Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2008, 29, 2, p.156.
- [31] Kumar H., Ansara J., Wollant P., Dellay L., Metallid Z., 1996, 87, p.666.
- [32] Pak J.J., Santella M.L., Feuhan R.J., Metallurgical Trans, 1990, 21B, p.349.
- [33] Li M., Li C., Wang F., Zhang W., Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2005, 29, p.269.
- [34] "Selected Values of thermodynamic properties of binary alloys", Hultgren R. et al, ASM, Ohio (USA), 1973.
- [35] Kubaschewski O., Alcock C.B., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Oxford, UK, 1979.
- [36] Koltsov A., Thèse INP Grenoble, 2005.
- [37] Koltsov A., Hodaj F., Eustathopoulos N., Journal of the European Ceramic Society, 2008, in press.
- [38] Passerone A., Thèse INP Grenoble, 1981.

Partie IV : Liaison Cu/Al₂O₃ – Aspects mécaniques

Chapitre 6 : Tenue mécanique de joints cuivre/alumine en configuration

ampoule.....	192
6.1. Introduction.....	192
6.2. Matériaux et procédure expérimentale.....	195
6.2.1. Matériaux.....	195
6.2.2. Brasage.....	197
6.2.3. Test d'étanchéité.....	198
6.2.4. Description du dispositif expérimental pour l'essai de traction.....	198
6.3. Performances des ampoules.....	199
6.3.1. Test d'étanchéité.....	199
6.3.2. Comportement d'une ampoule obtenue par brasage réactif.....	199
6.3.2.1. 1 ^{er} type d'essais interrompus.....	200
6.3.2.2. 2 ^{ème} type d'essais interrompus.....	200
6.3.3. Comparaison des résultats obtenus par brasage non réactif et par brasage réactif (CB4).....	204
6.3.3.1. Conclusion.....	207
6.3.4. Influence de certains paramètres.....	207
6.3.4.1. Optimisation de l'essai de traction.....	207
6.3.4.2. Façon d'apporter le titane.....	209
6.3.4.3. Effet de la teneur en titane.....	209
6.3.4.4. Effet de l'épaisseur du joint.....	214
6.3.4.5. Effet du congé.....	216
6.4. Conclusions du chapitre 6.....	221
Chapitre 7 : Mesure d'énergie d'adhérence des joints cuivre/alumine.....	223
7.1. Introduction.....	223
7.2. Matériaux et procédure expérimentale.....	224
7.2.1. Matériaux.....	224
7.2.2. Brasage.....	225
7.2.3. Description du dispositif expérimental pour l'essai de décollement par poinçon.....	225

7.3. Mise en œuvre : choix de l'épaisseur de la plaque de cuivre.....	226
7.3.1. Comparaison des résultats obtenus pour la configuration Cu/CB4/alumine avec deux épaisseurs de cuivre : 2 mm et 3 mm.....	227
7.4. Résultats.....	230
7.5. Discussion.....	234
7.6. Simulation numérique.....	235
7.6.1. Géométrie.....	235
7.6.2. Propriétés des matériaux.....	235
7.6.3. Conditions limites et maillage.....	238
7.6.4. Résultats.....	238
7.7. Conclusions du chapitre 7.....	241
Références de la partie IV.....	243

Partie IV

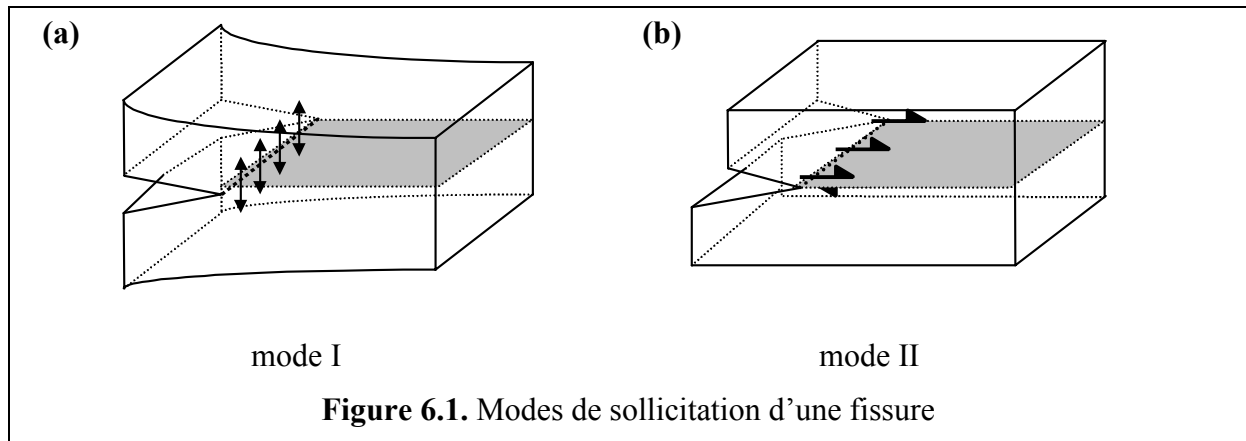
Liaison Cu/Al₂O₃ – Aspects mécaniques

Cette partie, consacrée aux performance mécaniques des joints brasés cuivre/alumine, est constituée de deux chapitres. Le premier (chapitre 6) concerne la résistance en traction des ampoules brasées tandis que le second (chapitre 7) décrit la mesure par des essais de poinçon de l'énergie de propagation de fissure dans les joints brasés.

Chapitre 6 : Tenue mécanique de joints cuivre/alumine en configuration ampoule

6.1. Introduction

Les différents tests rencontrés dans la littérature, cisaillement, flexion, traction, donnent différents modes de sollicitation : mode I de rupture en traction pure ou mode II de rupture en cisaillement pur (figure 6.1), en passant par des modes intermédiaires caractérisés par leur mixité modale, c'est-à-dire le rapport de la contribution du mode II par rapport au mode I [1]. Cependant, ce type de tests conduit souvent à une rupture dans la céramique. Pour palier à cela, une entaille peut être introduite au niveau du joint pour initier une fissure à l'interface joint/céramique lors de l'essai de flexion par exemple [1,2]. Malgré cela la fissure dévie dans la céramique du fait d'une mixité modale défavorable [1]. Pour essayer de localiser la rupture dans le joint, certains auteurs se sont inspirés de tests utilisés sur des adhésifs : flexion trois points avec raidisseur [3] et essai de pelage [4] (figure 6.2). Dans ces géométries, la rupture se produit en effet soit dans la céramique, parallèlement à l'interface avec le joint, soit de façon mixte dans la céramique et à l'interface joint/céramique.



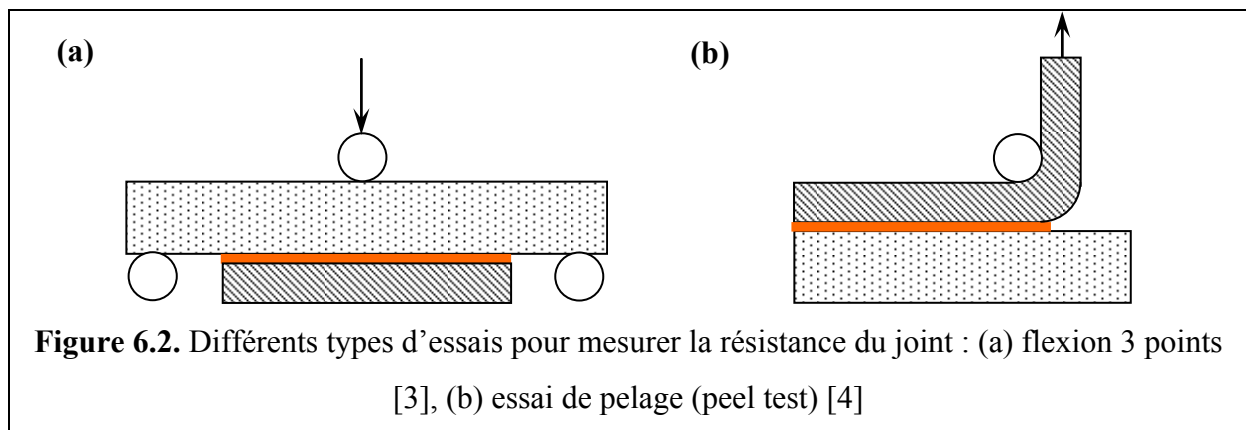
A partir de ces essais, la résistance du joint est évaluée soit en terme de contrainte maximale $\sigma_{\max}$, calculée à partir d'un effort maximal divisé par la surface du joint, soit en terme d'énergie de rupture G_c ou de ténacité K_c , pour un matériau homogène, ces deux derniers étant liés par la formule :

$$G_c = \frac{K_c^2}{E^*} \quad (6.1)$$

$E^* = E$ en contraintes planes,

$E^* = E/(1-\nu^2)$ en déformations planes,

E et ν sont le module de Young et le coefficient de Poisson du matériau.



Il est à noter que la céramique étant un matériau fragile, lorsque la rupture se produit dans celle-ci une plus grande dispersion des résultats est observée par rapport à un matériau ductile. Cette dispersion est liée à la présence de défauts (porosités, microfissures).

Le tableau 6.1 récapitule des travaux publiés de 1989 jusqu'à ce jour sur la résistance mécanique des joints brasés. La plupart d'entre eux portent sur des joints alumine/alumine brasés soit par la méthode Mo-Mn [8] soit par brasage réactif [2, 5, 7-9]. Les valeurs de la contrainte maximale obtenues par différents essais se trouvent dans un intervalle de 64 MPa à 220 MPa et ne montrent aucune relation évidente de $\sigma_{\max}$ avec la teneur en titane.

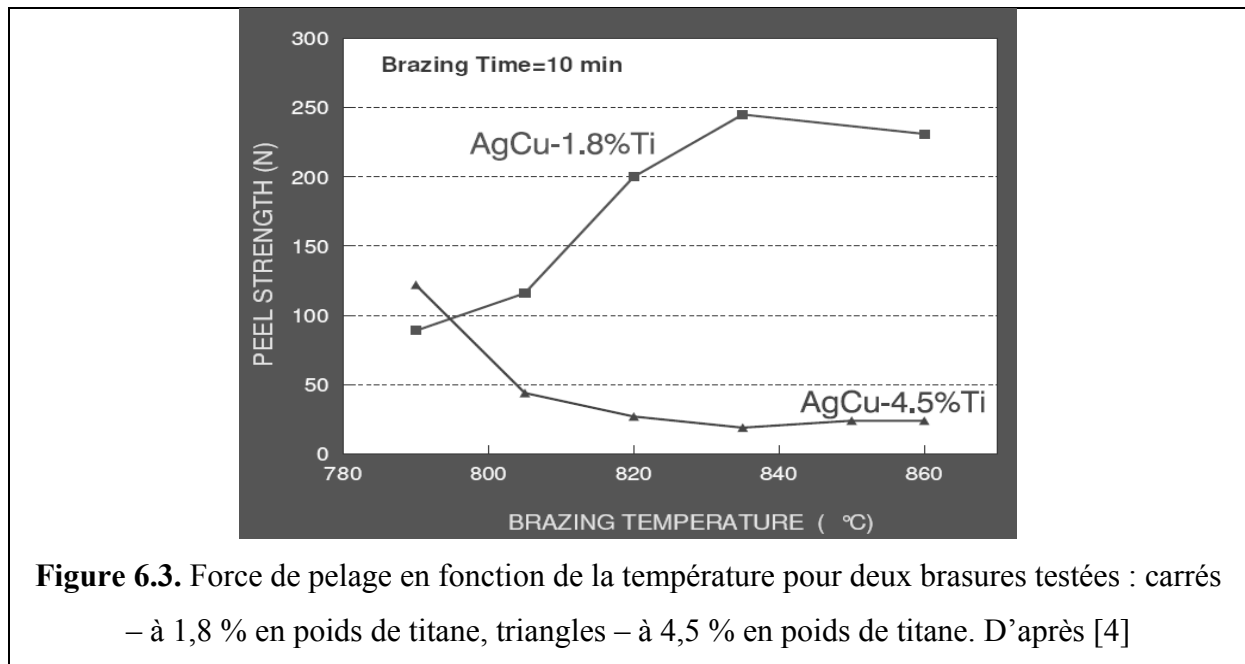
Un nombre limité de ces travaux présente une étude sur la résistance des joints métal/alumine. Le partenaire métallique le plus souvent choisi est un alliage du type Kovar (alliage contenant du Fe, du Co et du Ni) [6, 8, 9], du fait que son coefficient de dilatation thermique est très proche de celui de l'alumine. Sur ce système Yang et Kang [8] comparent les deux procédés de brasage par flexion 4-points et obtiennent des résultats aussi bons pour les brasures réactives que pour les brasures sur l'alumine métallisée. Cependant si on compare les résultats de Barry et Leatherman [6] et de Vianco et al. [9] qui ont réalisé des essais de traction, la brasure réactive semble donner des résultats 2,5 fois plus faibles que ceux obtenus par le procédé de métallisation. On note donc un manque de cohérence entre les différents travaux sur ce système alumine/Kovar. D'autres types de partenaire métallique, tels que le

titane [3, 11] ou encore des aciers inoxydables [10, 12], ont été explorés. Une seule étude a été consacrée au système cuivre/alumine où le couple est assemblé par brasage réactif [4]. La résistance du joint brasé a été testée à l'aide d'un essai de pelage.

Tableau 6.1. Résultats des travaux publiés sur la résistance mécanique des joints brasés alumine/alumine et métal/alumine soit par le procédé de métallisation (dans ce cas l'alumine métallisée est notée $\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}$), soit par brasage réactif

Système étudié	Type de brasure (% pds)	Type d'essai	Valeur obtenue	Faciès de rupture	Premier auteur, date, référence
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	70,5Ag-27,5Cu-2Ti 62,25Ag-27Cu-9,5In-1,25	Essai de traction (ASTM F29-64)	$\sigma=100$ MPa $\sigma=96,5$ MPa	Le long du joint brasé avec arrachement des grains d'alumine	Cassidy (1989) [5]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}/54\text{Fe}-29\text{Ni}-17\text{Co}$	Ag-Cu	Essai de traction (ASTM F19-64)	$\sigma=100$ MPa	-	Barry (1992) [6]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	71,5Ag-28,5-0,5Ti	Flexion d'une poutre entaillée	$K_{IC}(T)=3-5$ MPa.m ^{1/2}	Mixte	Cho (1992) [2]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	57Ag-38Cu-5Ti	Test de cisaillement	$\sigma(T)=80-180$ MPa	dans l'alumine	Hongqi (1994) [7]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	Ag-26Cu-3Ti Ag-46Cu-6Ti	Flexion 3-points	$\sigma=80$ MPa $\sigma=60$ MPa	dans l'alumine	Paiva (1997) [3]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	Ag-Cu-4,5Ti	Essai de pelage	$F(T)=(125-25)\text{N}$	mixte	Oyama (1998) [4]
	Ag-Cu-1,8Ti		$F(T)=(75-250)\text{N}$	dans l'alumine	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}/54\text{Fe}-29\text{Ni}-17\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}$	Ag-Cu	Flexion 4-points	$\sigma=175-210$ MPa	à l'interface partiellement dans l'alumine	Yang (2000) [8]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3/54\text{Fe}-29\text{Ni}-17\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ag-27,25Cu-12,5In-1,25Ti		$\sigma=240-330$ MPa	dans l'alumine	
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	63,3Ag-35,1Cu-1,6Ti	Essai de traction (ASTM F19-64)	$\sigma=64$ MPa	?	Vianco (2003) [9]
$\text{Al}_2\text{O}_3/54\text{Fe}-29\text{Ni}-17\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$			$\sigma=41$ MPa	rupture mixte : interface 83 %, dans l'alumine 17 %	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}/\text{acier inoxydable}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{m}$	Ag-Cu	Essai de traction (ASTM F19-64)	$\sigma=90$ MPa	dans l'alumine, près de l'interface	Cazajus (2006) [10]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	50Ag-50Cu	Test de traction	$\sigma=139$ MPa	dans l'alumine, près de l'interface	Nono (2006) [11]
$\text{Al}_2\text{O}_3/316(\text{acier inoxydable})/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ag-26,5Cu-3Ti Ag-34,5Cu-1,5Ti	Flexion 3-points	$\sigma(T)=165-220$ MPa	Mixte	Paiva (2008) [12]

Les résultats obtenus à partir de cet essai ont montré que lorsque la teneur en titane dans la brasure augmente le joint devient moins résistant : la fissure se propage dans le joint plutôt que dans la céramique et pour des forces appliquées plus faibles. D'après ces auteurs cet effet est très marqué puisqu'en terme de contrainte à la rupture ils obtiennent un ordre de grandeur de différence entre les deux compositions testées (figure 6.3).



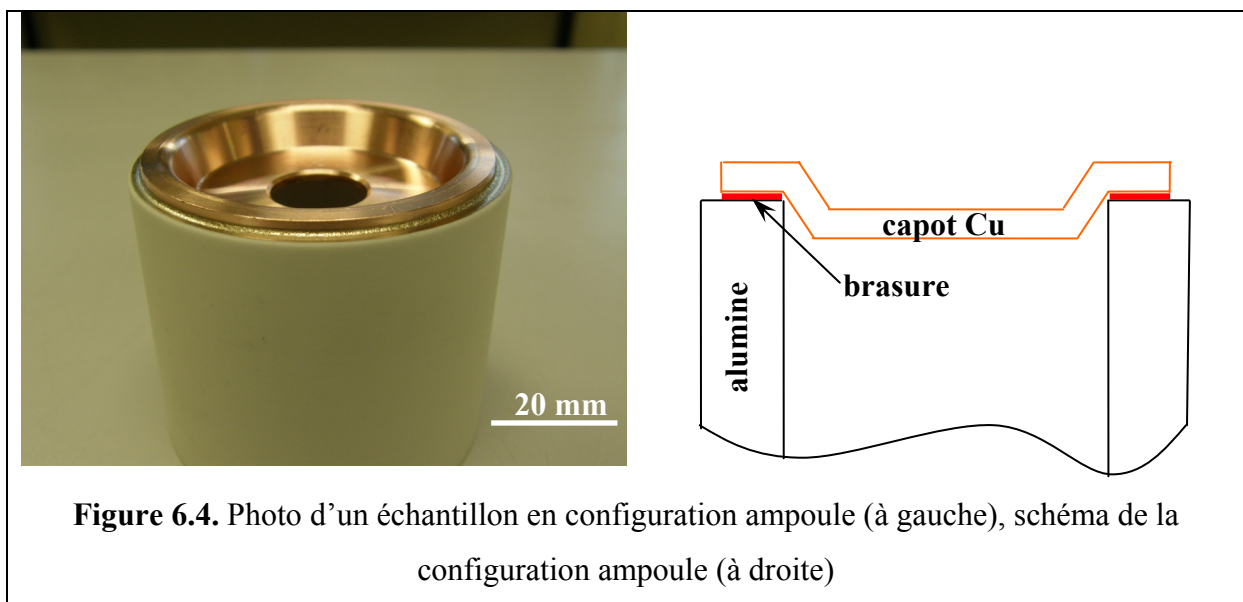
Dans le cadre de cette thèse nous comparerons les performances des assemblages cuivre/alumine obtenus par le procédé classique (brasage de l'alumine métallisée) et par brasage réactif. Nous réaliserons aussi une optimisation des paramètres du brasage réactif. Pour cette application, des tests d'herméticité ont été conduits ainsi que des essais de traction sur l'objet réel (ampoule). Ces essais ont été réalisés car ils permettent de se rapprocher des sollicitations subies par le joint brasé au cours de l'utilisation en service d'une ampoule à vide.

6.2. Matériaux et procédure expérimentale

6.2.1. Matériaux

La configuration « ampoule » consiste à braser « à plat » un capot en cuivre avec un cylindre en alumine. Le brasage est réalisé en configuration «sandwich», c'est-à-dire que

l'alliage de brasure est placé entre le capot et l'alumine (figure 6.4). Pour les essais réalisés, deux types de brasage ont été utilisés : non réactif et réactif. Le premier consiste à interposer une feuille de brasure cuivre-argent entre le capot et le cylindre en alumine préalablement métallisée. Dans le cas du brasage réactif, les assemblages ont été obtenus en utilisant les mêmes types de brasure que dans le chapitre 5 (paragraphe 5.3, rappel dans le tableau 6.2). Les brasures ne subissent aucune préparation avant l'expérience.



Les cylindres en alumine sont fabriqués par la société Coorstek avec une pureté de 94 % et une rugosité moyenne maximale R_a de 0,5 μm . Cette alumine a été choisie parce que c'est le type d'alumine utilisé actuellement pour la fabrication des ampoules. Il est à noter que le procédé de métallisation fonctionne correctement si l'alumine contient une teneur importante en phase vitreuse. La présence de cette phase vitreuse aurait pu compliquer la réactivité aux interfaces. Or, les travaux de Voytovych et al. [13] ont montré que pour des expériences de courte durée ($< 1\text{h}$) réalisées à basse température ($T=900\text{ }^\circ\text{C}$) la phase vitreuse n'affecte pas les réactions aux interfaces. Ces cylindres ont pour dimension 50 mm de hauteur, 25 mm de rayon intérieur et 30 mm de rayon extérieur. Suivant la méthode utilisée, les cylindres n'ont subi aucune préparation particulière sauf la sérigraphie par l'encre de titane ou la métallisation par le procédé Mo-Mn.

Pour les besoins de cette étude, des capots en cuivre ont été fabriqués à partir d'une plaque de cuivre OFHC de pureté 99,99 % (fournisseur Vignon Choquit) de 2 mm d'épaisseur selon le plan donné en Annexe 4. Ils ont subi systématiquement la préparation suivante :

décapage à la soude pendant 10 minutes, rinçage à l'eau déminéralisée, décapage à l'acide chlorhydrique HCl 50 % pendant 10 minutes, rinçage à l'eau déminéralisée, séchage à l'azote.

Les propriétés mécaniques de tous les matériaux sont données dans le tableau 6.3.

Tableau 6.2. Différentes méthodes de brasage utilisées pour les assemblages. L'épaisseur des brasures est égale à 100 µm.

type de brasage	type de brasure	x_{Ti} , % en pds	méthode de brasage
non réactif	CuAg	-	alumine avec une couche de métallisation + brasure CuAg (feuille)
réactif	CB4	3,0	brasure CB4 (feuille)
	encre de Ti	2,5; 3; 3,5; 4,5 ; 5,0	encre de Ti à sérigraphier + brasure CuAg (feuille)

Tableau 6.3. Propriétés mécaniques des matériaux utilisés

Matériau	Module de Young (20°C) E , GPa	Coefficient de Poisson (20°C) ν	Limite élastique (20°C) σ_y , MPa	Coefficient de dilatation (20°C) α , 10 ⁻⁶ /°C	Référence
Al ₂ O ₃ (99 %)	370	0,22	-	8,2	[14]
Cu (OFCH)	132	0,3	25*	16,7	[15]
CuAg	83	0,3	272	19,6	[16]
CB4 (3 % pds Ti)	72	0,3	230	19,0	[17]

* La loi plastique du cuivre recuit à la température ambiante a été définie à partir d'un essai de traction présenté en Annexe 5.

6.2.2. Brasage

Les brasages ont été effectués dans le four de brasage décrit dans le chapitre 3. Le même cycle de brasage que dans le cas du brasage en configuration « plan/plan » a été utilisé

(cf. figure 5.9, paragraphe 5.3.2). Pour assurer le contact entre l'alliage et les pièces à assembler un poids en acier pesant 430 g a été appliqué sur le capot.

6.2.3. Test d'étanchéité

Pour vérifier l'étanchéité des échantillons brasés, point important pour cette étude, la méthode utilisée est l'aspersion au jet d'hélium (figure 6.5). Afin de rendre les échantillons hermétiques, c'est-à-dire pour fermer le trou du capot de cuivre, on place un joint en caoutchouc vissé par deux pièces en inox. Ce joint est étanche jusqu'à 10^{-6} Pa. La pièce à contrôler est reliée à une pompe et à un détecteur d'hélium. On aspire l'intérieur de la pièce jusqu'à une valeur de pression de 10^{-6} Pa. La pièce est ensuite aspergée d'hélium. S'il existe des fuites, l'hélium traverse la pièce du fait de la différence de pression entre la face interne et la face externe de la pièce. L'hélium est alors détecté par un spectromètre de masse centré sur le pic de l'hélium. Ce détecteur a les caractéristiques suivantes : une gamme de mesure de 2.10^{-9} à 10 Pa.l.s^{-1} (unité due à l'injection d'hélium), sensibilité de la cellule spectrométrique de $3.10^{-2} \text{ A.Pa.l.s}^{-1}$, vitesse de pompage de l'air à l'entrée de 2 l.s^{-1} .

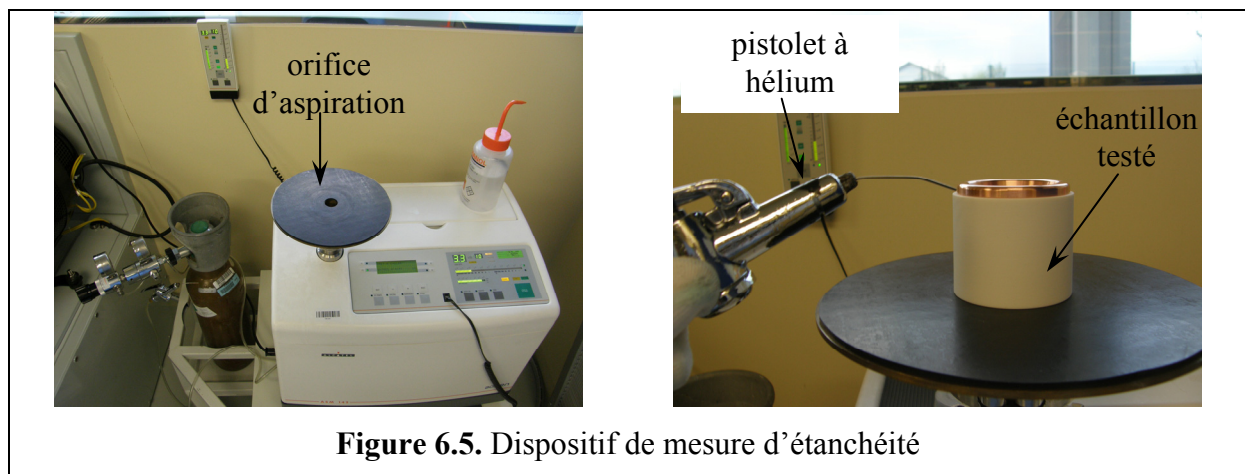
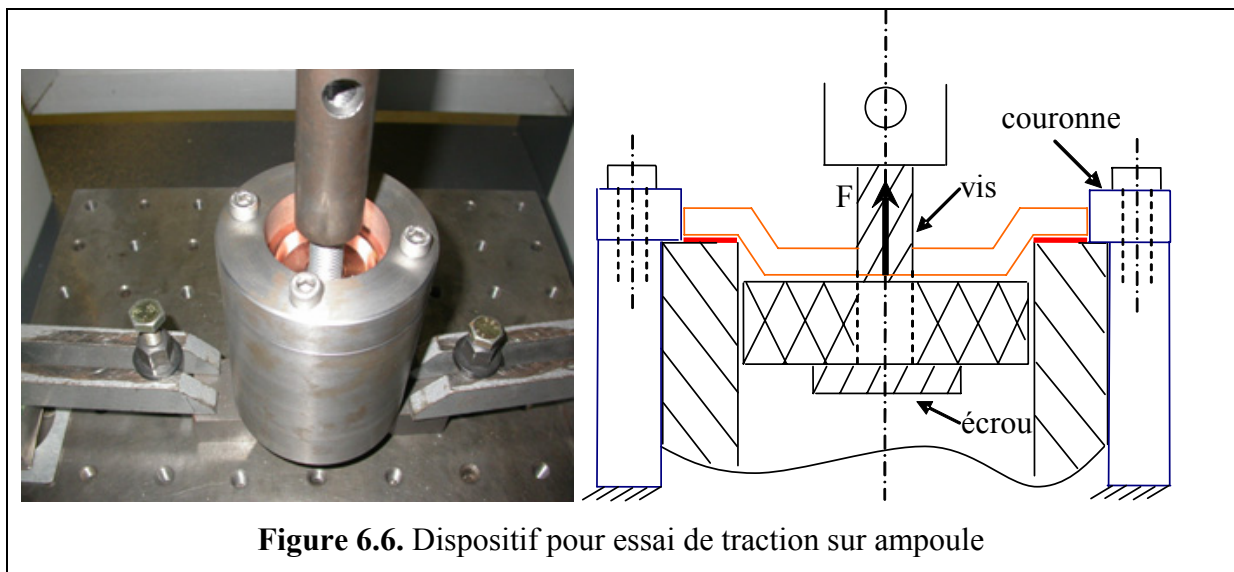


Figure 6.5. Dispositif de mesure d'étanchéité

6.2.4. Description du dispositif expérimental pour l'essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés selon le dispositif de la figure 6.6. La machine de traction utilisée est une MTS 20/M de capacité de charge de 5000 Kg. Les échantillons sont reliés du côté capot à une vis terminée par un écrou (partie mobile de la machine de traction) et du côté alumine à un cylindre en acier fixé au bâti de la machine. C'est ce cylindre en acier

qui permet d'aligner correctement l'échantillon par rapport à la partie mobile de la machine de traction. Par dessus le cylindre d'acier est placée une couronne en acier qui bloque le cylindre en alumine. Lorsque la partie mobile est déplacée vers le haut, un effort d'arrachement (traction+cisaillement) est exercé sur la brasure entre le capot et le cylindre de céramique. Tous les essais en traction ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de 0,5 mm/min.



6.3. Performances des ampoules

6.3.1. Test d'étanchéité

A la sortie du four de brasage, les assemblages présentent une bonne intégrité mécanique. Toutes les ampoules sont étanches jusqu'à 10^{-6} Pa.l/s (limite de détection de l'appareil), ce qui est suffisant pour l'application visée.

6.3.2. Comportement d'une ampoule obtenue par brasage réactif

Lors des essais de traction sur les ampoules brasées avec la brasure CB4, une rupture en deux étapes a été observée, correspondant aux deux pics de force sur la courbe de la figure 6.7. Le premier pic F_1 correspond à une première rupture de type fragile. Cette rupture s'arrête et est suivie par une déformation de type plastique avant la rupture finale (deuxième

pic F_2). Pour essayer de comprendre l'origine de ces deux pics nous avons réalisé deux types d'essais de traction interrompus :

- 1^{er} type : arrêt de la traction juste après avoir atteint la force F_1 ;
- 2^{ème} type : arrêt de la traction entre la force F_1 et la force F_2 , après un déplacement total de la traverse de 1 mm.

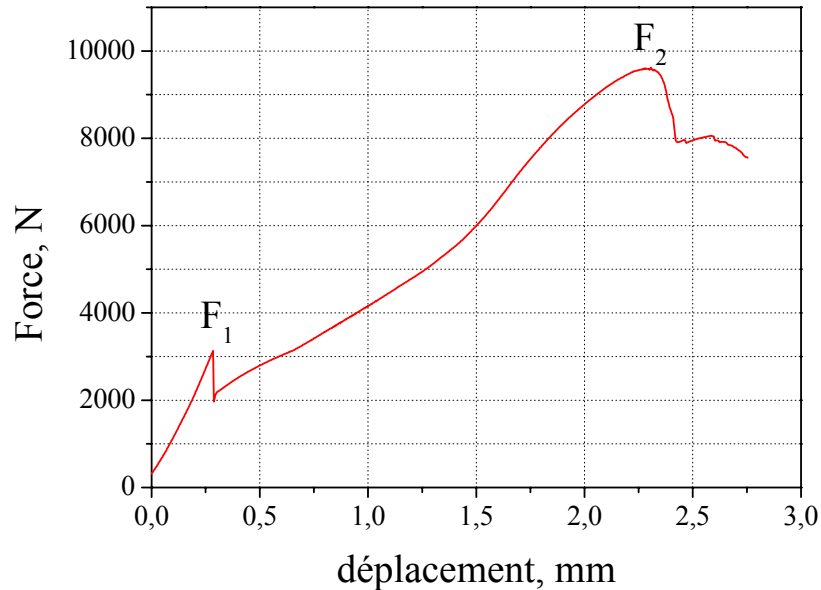


Figure 6.7. Courbes force-déplacement typiques des essais de traction sur ampoule

6.3.2.1. 1^{er} type d'essais interrompus

Dans le cas d'essais interrompus juste après la force F_1 , la perméabilité de l'assemblage a été vérifiée. Les résultats montrent que les ampoules restent hermétiques. Les échantillons ont ensuite été découpés afin d'observer le chemin de fissure. En observant le cliché du joint brasé avec la brasure CB4 présenté sur la figure 6.8 on voit que la fissure s'amorce et se propage dans l'alumine. Notons que l'amorçage se produit toujours au point de singularité formé par le congé intérieur de la brasure (figures 6.8b).

6.3.2.2. 2^{ème} type d'essais interrompus

Pour les essais interrompus entre la force F_1 et la force F_2 (2^{ème} type), nous avons vu que la fissure se dirige vers l'interface joint/alumine et continue à se propager le long de

l'interface sur plusieurs centaines de microns avant de sortir à travers le joint (figure 6.9). Ce parcours de la fissure correspond bien à l'allure de la courbe rouge (figure 6.7) et il permet d'imaginer le scénario suivant de fissuration : le premier pic correspond à l'amorçage de la fissure dans la céramique et à sa propagation jusqu'au congé extérieur, provoquant une première relaxation (chute de la force de traction). Ensuite, la force ré-augmente jusqu'à la rupture complète de l'assemblage. La zone de plasticité entre F_1 et F_2 correspond à la propagation de la fissure à l'interface brasure/alumine. Cette propagation s'accompagne en général d'une déformation plastique du capot de cuivre (figure 6.10), mais cette déformation peut également être due au problème d'alignement qui provoque le blocage du capot dans le mors inférieur du dispositif.

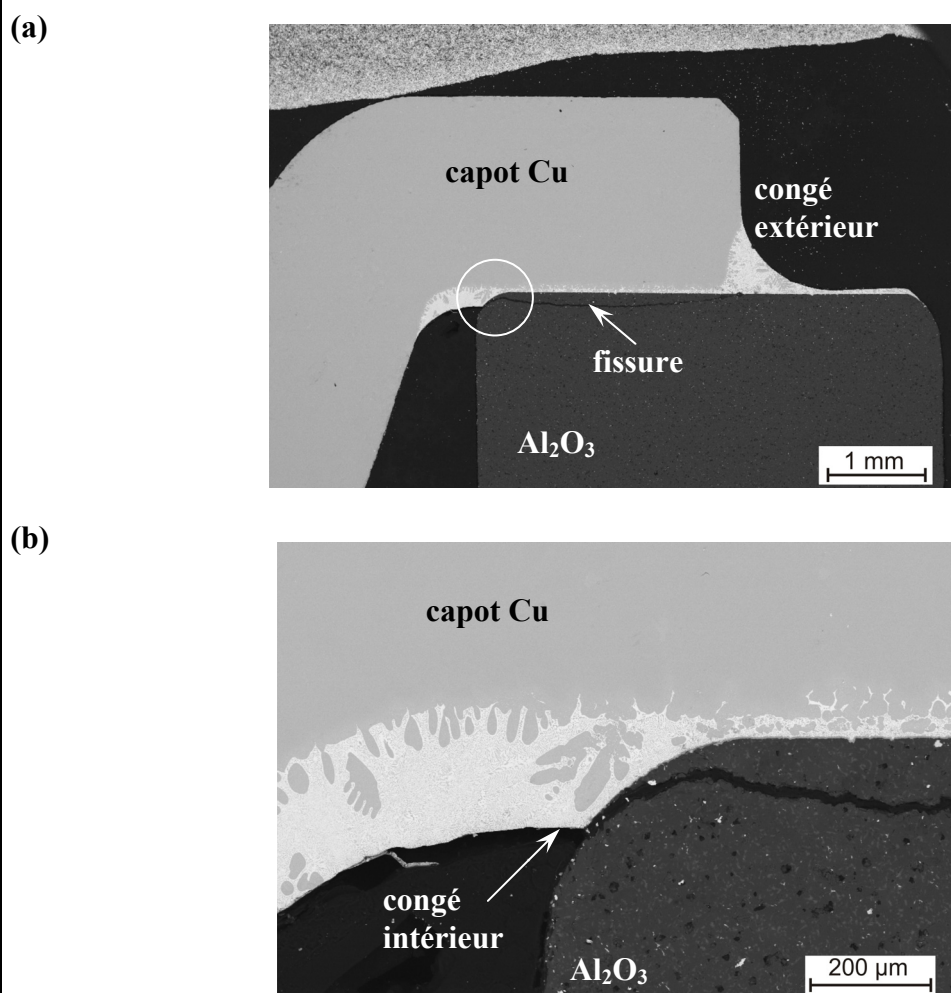


Figure 6.8. (a) Cliché MEB de l'assemblage Cu/Al₂O₃ brasé avec la brasure CB4 après test de traction interrompu du 1^{er} type ; (b) détail de la figure 6.8a

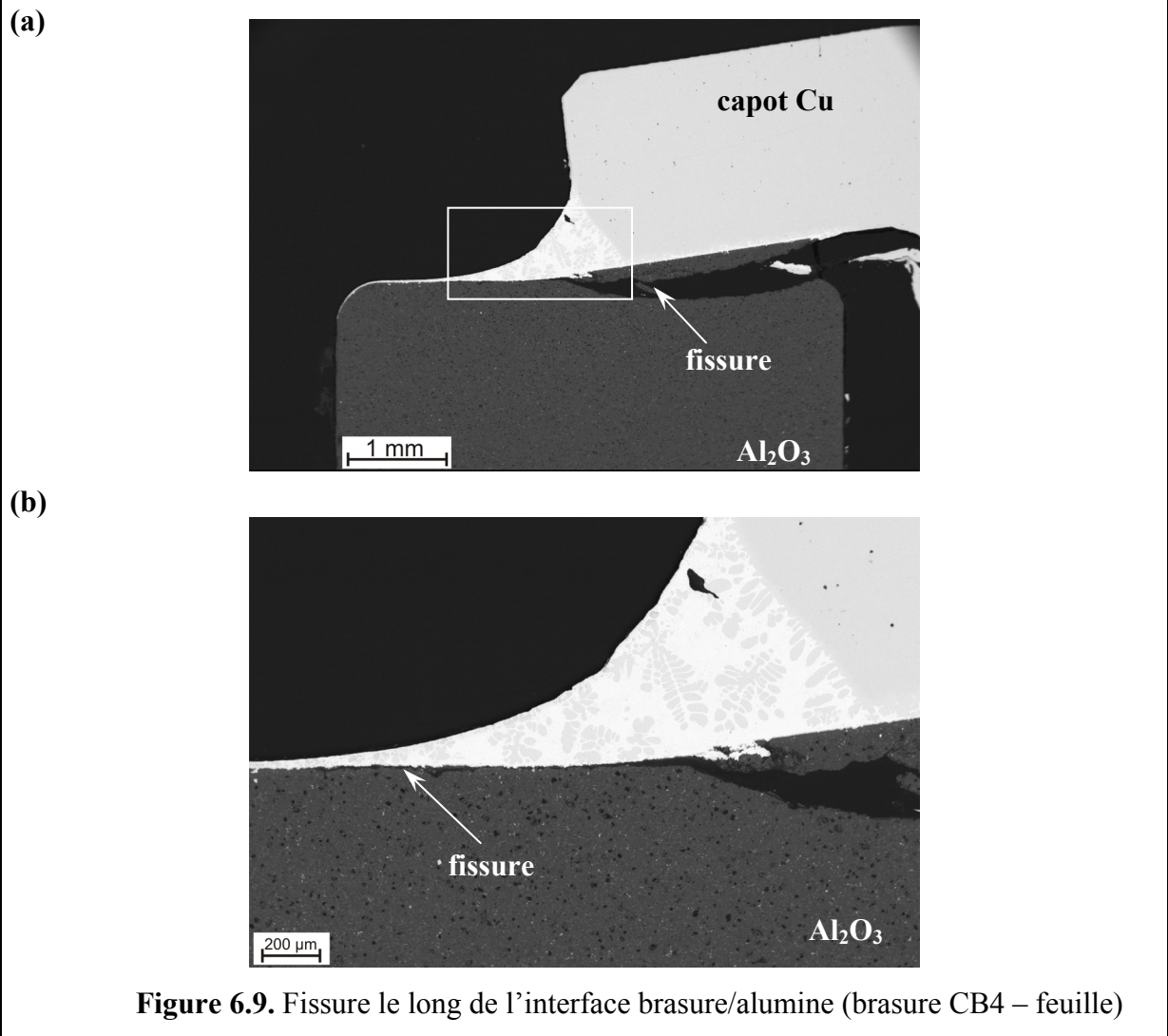


Figure 6.9. Fissure le long de l'interface brasure/alumine (brasure CB4 – feuille)

Dans le cadre de cette étude, seul le premier pic a été retenu pour qualifier le joint brasé, parce que l'ampoule contient alors une macrofissure qui limite sa durée de vie. Ce premier pic correspondant à une rupture fragile conduit à une grande dispersion des valeurs F_1 . Le nombre d'échantillons testés étant suffisant, les résultats sont exploités en utilisant une approche de type Weibull [18] :

$$p = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (6.2)$$

V – le volume de l'éprouvette,

V_0 – le volume de référence,

σ – la contrainte appliquée,

σ_0 – la contrainte de référence telle que $p(V_0, \sigma_0) = 1 - \exp(-1) = 63 \%$,

m – le module de Weibull, caractéristique de la dispersion.

Dans notre étude une seule taille d'échantillons a été testée. Nous considérons donc $\frac{V}{V_0} = 1$ et

également que le rapport $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{F_1}{F_0}$, où F_0 sera la force de référence.

Finalement l'expression se réduit à :

$$p = 1 - \exp \left[- \left(\frac{F_1}{F_0} \right)^m \right] \quad (6.3)$$

Pour la brasure CB4 nous obtenons alors $F_0=4574$ N et $m=4,48$ (voir figure 6.12 et tableau 6.4).



Figure 6.10. Déformation plastique du capot brasé avec la brasure CB4 (à droite). Le capot non déformé est présenté à gauche

6.3.3. Comparaison des résultats obtenus par brasage non réactif et par brasage réactif (CB4)

Les courbes force-déplacement des échantillons réalisés avec une brasure non réactive sont similaires à celles obtenues avec des brasures réactives CB4, cependant on note des différences entre ces deux types de brasure. Premièrement de par le type de rupture : dans le cas d'une brasure réactive la fissure se propage dans la céramique (voir le paragraphe 6.3.2) alors que dans le cas de l'alumine métallisée la fissure se produit dans la couche de métallisation comme nous pouvons l'observer sur la coupe métallographique de la figure 6.11 réalisée après un essai interrompu du premier type.

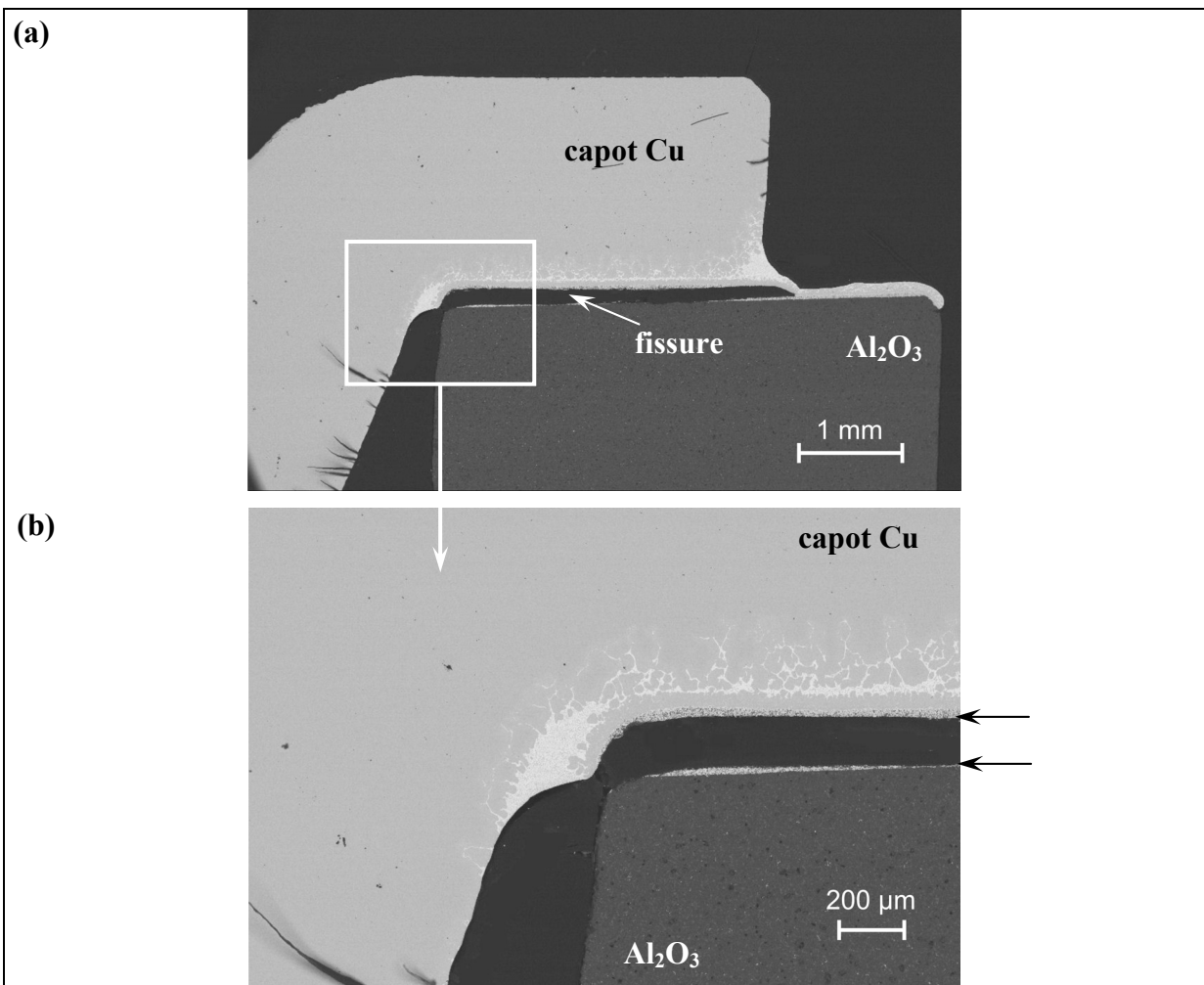


Figure 6.11. (a) Cliché MEB de l'assemblage Cu/Al₂O₃ métallisée brasé avec la brasure CuAg après test de traction interrompu du 1^{er} type ; (b) agrandissement de la figure 6.11a.

Les flèches noires indiquent la couche de métallisation.

Cette différence de comportement peut s'expliquer du fait que la couche de métallisation est une couche de type fragile avec une épaisseur non négligeable (de l'ordre de 20 µm) (figure 6.11b). De plus, Cazajus [19] observe sur les alumines métallisées que lorsque les contraintes résiduelles sont faibles, la rupture se fait dans la couche de métallisation plutôt que dans la céramique. Or, dans nos assemblages le partenaire métallique (cuivre), de part sa ductilité, limite le développement de ces contraintes lors du refroidissement après brasage. Dans les brasures réactives, par contre, les couches réactionnelles, même si elles ont un comportement fragile, ont une très faible épaisseur (de quelques micromètres) par rapport à l'épaisseur totale du joint (100 µm), celui-ci a donc un comportement majoritairement ductile repoussant ainsi la rupture dans la céramique, matériau alors le plus fragile dans l'assemblage. L'amorçage de cette rupture semble de plus être favorisé par la singularité créée par le congé intérieur.

Deuxièmement, en terme de niveau de force au premier pic F_1 , ou du paramètre F_0 de la statistique de Weibull, les brasures réactives donnent des résultats moins bons que ceux obtenus avec l'alumine métallisée (figure 6.12 et tableau 6.4). Une explication possible est la modification de l'alumine au cours du traitement de métallisation qui a lieu à des températures élevées (1500 °C). En effet ce traitement peut renforcer la céramique par cicatrisation de défauts. Dans le cas du brasage par le procédé Mo-Mn on serait donc en présence d'une alumine plus résistante conduisant à une rupture d'un niveau de force plus important dans la couche de métallisation, alors que dans le cas des brasures réactives la rupture se fait dans l'alumine avec un effort moindre. Afin de vérifier cette hypothèse, deux cycles d'essai sur dix échantillons assemblés par brasage réactif (CB4) ont été réalisés. Le premier cycle d'essai a été fait avec cinq alumines sans traitement thermique, tandis que le deuxième a été réalisé avec cinq autres alumines ayant subies un traitement thermique similaire à celui du procédé Mo-Mn. Cependant les résultats obtenus sur les échantillons avec traitement thermique préalable de la céramique ($F_1=(2400\pm 260)$ N) n'ont pas montré d'amélioration : la rupture se produit toujours dans l'alumine avec des niveaux de force comparables (voire même plus faibles) à ceux mesurés sur les assemblages sans traitement thermique ($F_1=(2300\pm 300)$ N). Ceci montre que la différence de comportement entre l'alumine métallisée et les brasures réactives n'est pas liée à une différence de traitement subi par la céramique. Une autre voie pour expliquer cette différence de comportement est le développement de contraintes résiduelles de niveaux différents dans les deux types d'assemblage. Toutefois nous n'avons pas mesuré ces contraintes.

Enfin, si l'on compare la variabilité des mesures à travers le module de Weibull m , on constate que celui-ci est sensiblement le même pour les deux types de brasure, réactive et non réactive (tableau 6.4). On note que les valeurs obtenues pour ce module de Weibull sont inférieures à celles couramment rencontrées pour des céramiques techniques telle que l'alumine ($m \sim 10$). Ceci est probablement dû à des problèmes d'alignement du dispositif d'essai ainsi qu'à un certain manque de reproductibilité dans l'élaboration des échantillons (centrage du capot, géométrie du congé).

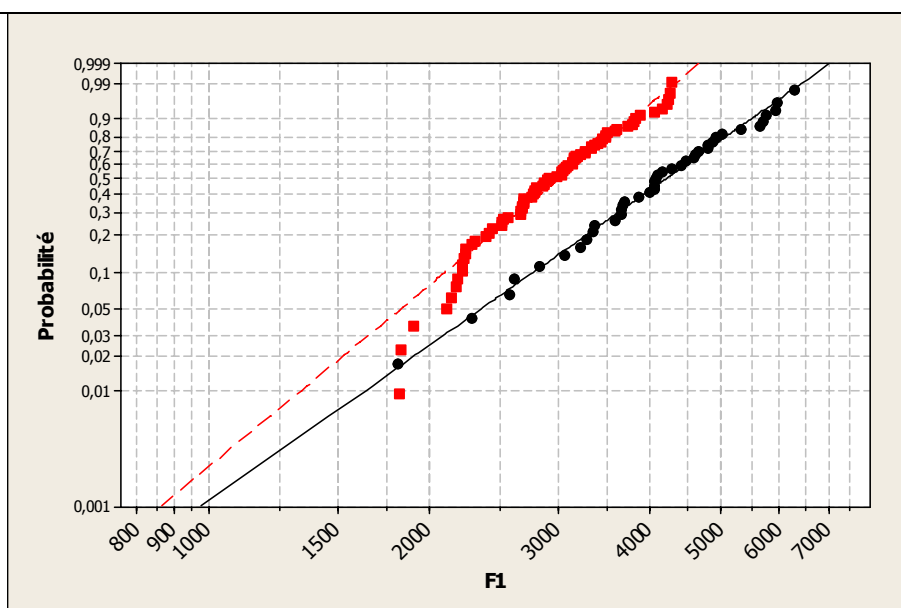


Figure 6.12. Probabilité de Weibull pour les deux types de brasage : ronds noirs – non réactif, carrés rouges – réactif (CB4)

Tableau 6.4. Paramètres obtenus à partir des essais de traction sur deux types de brasage : non réactif et réactif (CB4)

type de brasage	x_{Ti} , % pds	$\overline{F}_l$, N	F_{lmin} , N	F_{lmax} , N	écart type, N	m	F_0 , N	nombre d'échantillons, n
non réactif	-	4173	1817	6285	1052	4,48	4574	41
réactif (CB4)	3	2978	1819	4276	617	5,23	3230	75

6.3.3.1. Conclusion

Le brasage réactif conduit à une résistance mécanique plus faible mais proche (environ 70 %) de celle obtenue pour l'alumine métallisée. Compte tenu de l'application visée, qui ne fait pas intervenir de sollicitations mécaniques importantes, la solution du brasage réactif est considérée comme suffisante.

6.3.4. Influence de certains paramètres

6.3.4.1. Optimisation de l'essai de traction

Plusieurs modifications apportées au dispositif expérimental de traction pour le rendre plus performant ont conduit à une amélioration au niveau de la dispersion des valeurs moyennes de F_1 obtenues avec la brasure CB4 (figure 6.13).

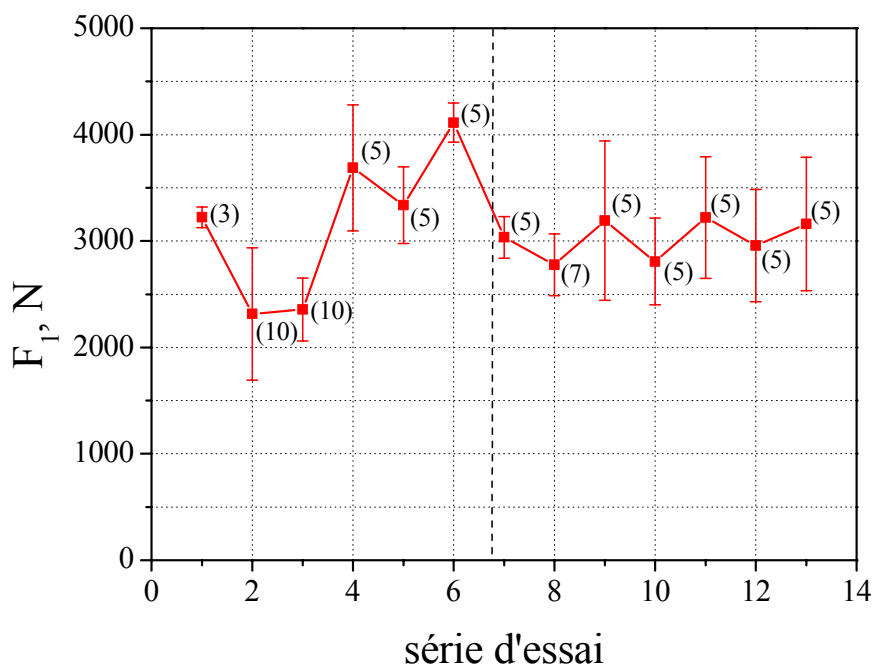


Figure 6.13. Moyennes de F_1 obtenues lors des essais de traction sur des joints cuivre/alumine assemblés avec la brasure CB4. La ligne en trait discontinu indique le moment à partir duquel les essais ont été effectués dans les conditions optimisées. Entre parenthèses est indiqué le nombre d'échantillons de chaque série d'essai.

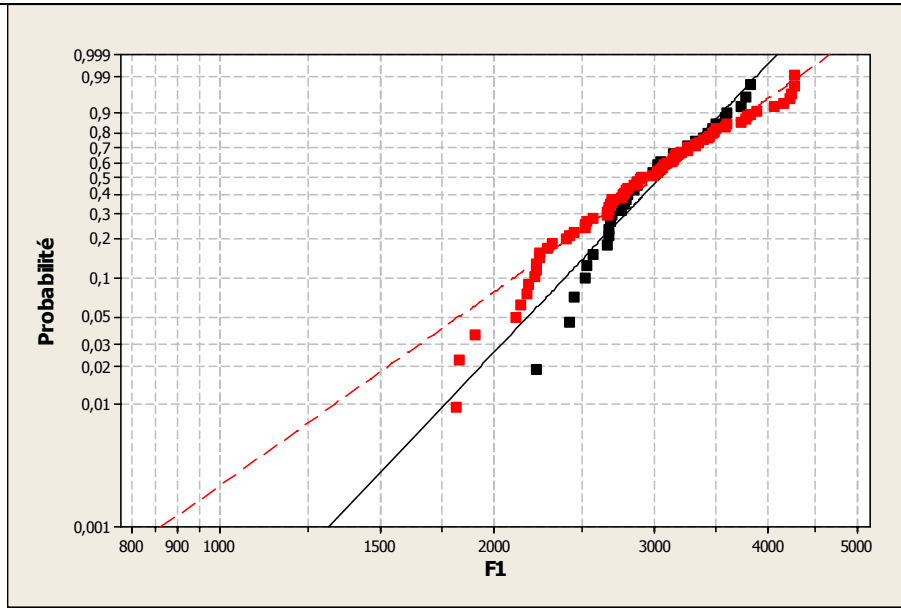


Figure 6.14. Probabilité de Weibull pour la brasure CB4 : carrés rouges – tous les résultats ($n=75$); carrés noirs – résultats obtenus après l’optimisation de l’essai de traction ($n=37$)

La comparaison de tous les résultats et ceux obtenus après l’optimisation de l’essai de traction en utilisant la statistique de Weibull montre que les deux courbes n’ont pas la même pente (figure 6.14). La courbe des résultats obtenus à partir de l’essai optimisé est devenue plus raide ce qui signifie que le module de Weibull m a augmenté : il est de 7,80, ce qui le rapproche de la valeur couramment obtenue sur les céramiques techniques ($m \sim 10$). Tous les résultats présentés par la suite seront obtenus avec l’essai de traction optimisé.

Notons que puisque les essais réalisés dans cette configuration optimisée conduisent à une plus faible dispersion des résultats, par la suite un nombre moins important d’essais par type d’échantillons ont été réalisés. Par conséquent, une approche de type Weibull ne peut plus être utilisée, c’est pourquoi nous définissons le paramètre ΔF :

$$\Delta F = \frac{F_{1\max} - F_{1\min}}{2} \quad (6.4)$$

qui précise désormais la variabilité des mesures.

6.3.4.2. Façon d’apporter le titane

Les résultats obtenus avec la brasure CB4 sont très satisfaisants en terme de brasabilité et de tenue mécanique. Mais comme nous l’avons vu dans l’introduction de ce travail, cette brasure reste relativement chère ce qui fait perdre au brasage réactif une partie de son intérêt par rapport au procédé de métallisation. Pour pallier cet aspect économique nous avons opté pour l’encre de titane associée à la brasure cuivre-argent. Cette solution est très attractive sur le plan économique mais elle peut conduire à des risques techniques tels qu’une pollution du titane en carbone lors de déliantage (voir le paragraphe 5.3.1 du chapitre précédent). De plus, le titane étant un « getter » puissant d’oxygène, il peut être pollué par l’oxygène présent dans le four. Les grains de titane peuvent alors être recouverts de couches de carbure ou d’oxyde de titane qui peuvent constituer des barrières de mouillage et de dissolution. Pour avoir une réponse à la pollution possible du titane, les résultats obtenus avec l’encre de titane associée à la brasure cuivre-argent ont été comparés avec ceux obtenus en utilisant la brasure CB4 où la pollution n’est en principe pas présente.

Les valeurs moyennes de F_1 mesurées ne laissent pas apparaître une différence significative entre les deux types de brasure (tableau 6.5). Nous pouvons donc affirmer qu’à teneur égale, une brasure avec encre de titane conduit à des résultats aussi bons qu’une brasure CB4. On peut supposer qu’il n’y a pas de pollution du titane dans les conditions de brasage choisies pour cette étude.

Tableau 6.5. Comparaison des moyennes de F_1 obtenues pour des brasures CB4 et avec encre de Ti. L’épaisseur des brasures est égale à 100 μm .

brasure	x_{Ti} , % en poids	$(F_1 \pm \Delta F)$, N	nombre d’éprouvettes testées, n
encre de Ti	3	2900 ± 1000	5
CB4	3	3000 ± 500	5

6.3.4.3. Effet de la teneur en titane

Pour pouvoir optimiser le procédé de brasage réactif il faut connaître l’influence de la teneur en Ti sur les performances mécaniques de l’assemblage. Les résultats du chapitre 5 sur l’influence de ce paramètre sur la microstructure du joint montrent que, d’une part, en dessous de 1 % en poids la teneur en titane est insuffisante pour former la couche réactionnelle qui

permet la liaison entre la céramique et le partenaire métallique. Et d'autre part, une teneur en titane importante peut conduire à la formation d'intermétalliques et, de ce fait, à une détérioration des propriétés mécaniques du joint (baisse de sa ductilité). C'est pourquoi nous avons étudié différentes compositions en titane entre 2,5 et 5 % en poids en utilisant le procédé combinant la sérigraphie d'encre de titane avec la brasure cuivre-argent.

Les résultats pour cinq compositions de brasure avec encre de titane, donnés dans le tableau 6.6, montrent une tendance à une diminution de F_1 à partir de 4,5 % en poids de titane. Mais compte tenu de la différence limitée des valeurs de F_1 (de l'ordre de 20 %) et de la dispersion élevée des résultats, il n'est pas possible à partir des seuls résultats du tableau 6.6 d'affirmer cette diminution de F_1 aux teneurs élevées de x_{Ti} . Pour trancher sur cette question nous avons profité du fait que l'on dispose pour les teneurs 3 % en poids de titane (brasure CB4) et 5 % en poids de titane (encre de titane) d'un nombre élevé de mesures de F_1 . Certes certaines de ces mesures ont été faites dans des conditions non optimisées mais la comparaison garde tout son intérêt puisque les essais ont été réalisés en utilisant, pour les deux alliages de brasure, exactement les mêmes conditions opératoires. La figure 6.15 présente la comparaison des résultats obtenus avec 3 % en poids de titane et ceux obtenus avec 5 % en poids de titane en utilisant la statistique de Weibull. Nous pouvons voir dans le tableau 6.7 que la valeur moyenne de F_1 pour $x_{Ti}=5$ % en poids est en effet 20 % plus faible que pour l'alliage à 3 % en poids de titane.

Tableau 6.6. Moyennes de F_1 données pour des brasures avec encre de titane contenant 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4,5 et 5 % pds de Ti

x_{Ti} , % pds	$(F_1 \pm \Delta F)$, N	nombre d'éprouvettes testées, n
2,5	3100 ± 800	5
3	2900 ± 1000	5
3,5	3100 ± 300	5
4,5	2400 ± 600	4
5	2600 ± 900	8

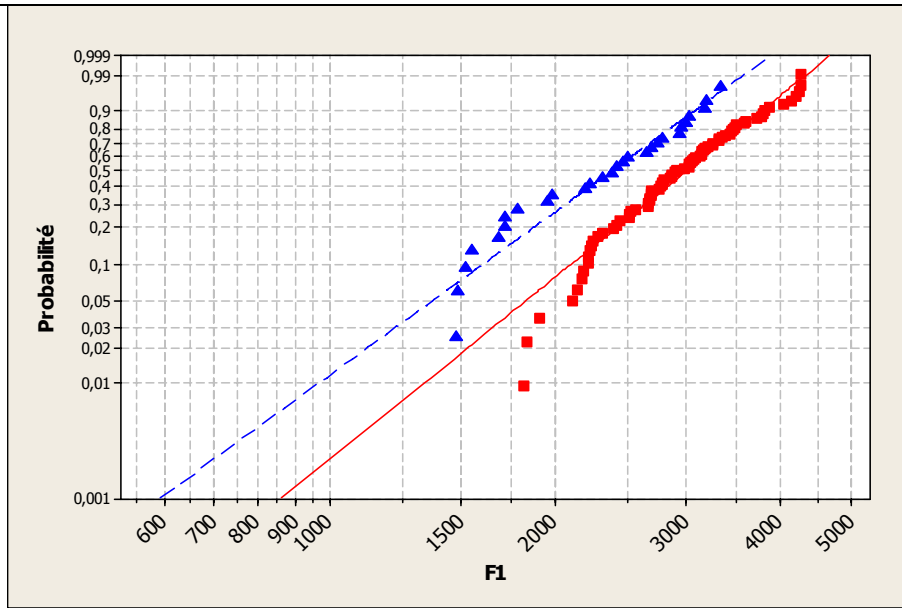


Figure 6.15. Probabilité de Weibull : carrés rouges – $x_{Ti}=3$ % en poids; triangles bleus – $x_{Ti}=5$ % en poids

Tableau 6.7. Paramètres obtenus à partir des essais de traction sur deux types de teneur en titane dans l'alliage de brasure : $x_{Ti}=3$ % en poids (CB4) et $x_{Ti}=5$ % en poids (encre de titane)

x_{Ti} , % pds	type de brasure	$\overline{F}_l$, N	F_{lmin} , N	F_{lmax} , N	écart type, N	m	F_0 , N	nombre d'échantillons, n
3	CB4	2978	1819	4276	617	5,23	3230	75
5	encre de titane	2355	1472	3336	588	4,70	2581	28

En fait la microstructure des joints à $x_{Ti} \geq 4,5$ % en poids (voir par exemple figure 6.16) et la réactivité aux interfaces sont proches de celles observées dans les configurations plan/plan. La seule différence est la formation, pour $x_{Ti} \geq 4,5$ % en poids, à côté des dendrites de cuivre, de particules constituées d'intermétalliques. Au centre de ces particules nous avons identifié par microanalyse X l'intermétallique Ti₃Cu₄ tandis qu'à leur périphérie nous avons trouvé l'intermétallique TiCu₄ (figure 6.17 et tableau 6.8).

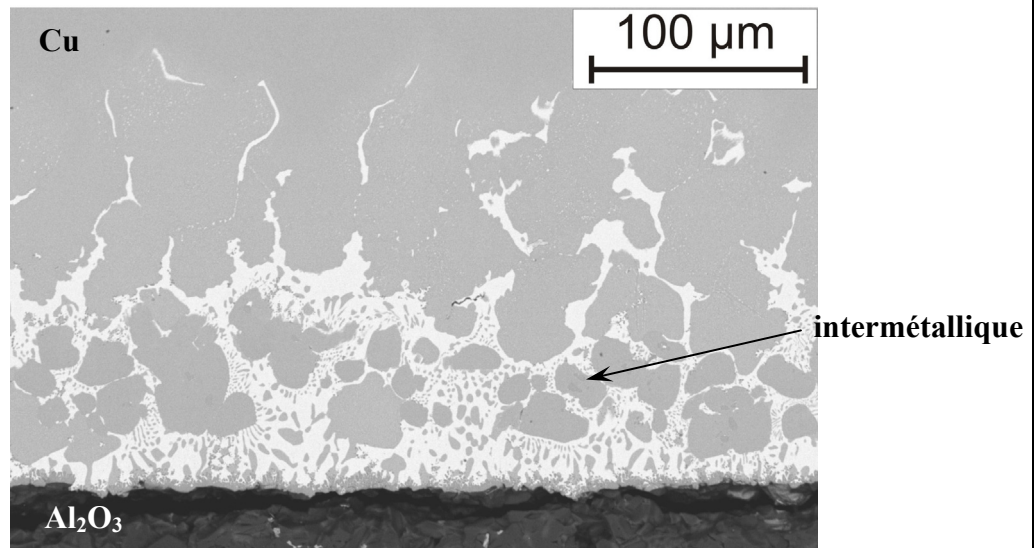


Figure 6.16. Joint brasé obtenu avec une brasure à encre de titane contenant 4,5% pds de Ti, $T_{br}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{br}=15\text{ min}$

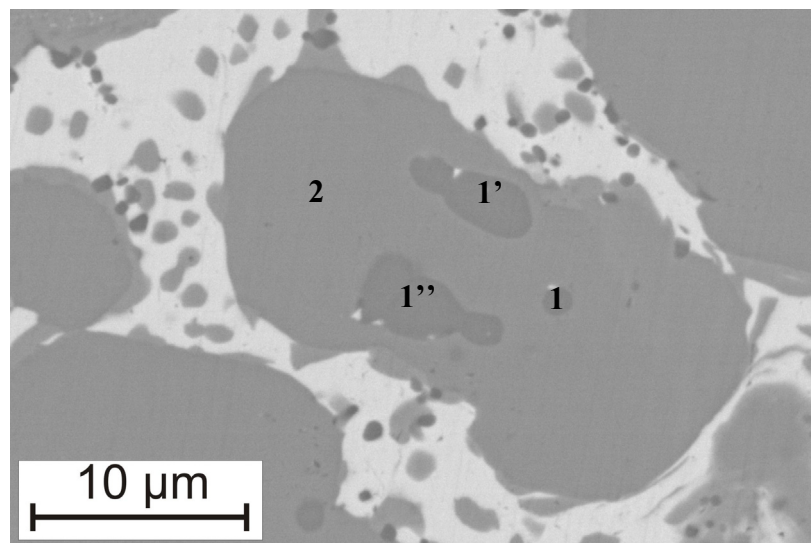


Figure 6.17. Intermétalliques formés dans le joint brasé à 4,5 % en poids de Ti, $T_{br}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{br}=15\text{ min}$

Sur ce point il existe donc une différence avec la microstructure obtenue dans la configuration plan/plan à la même température (tableau 6.8). Notons que les expériences de brasage d'ampoules ont été réalisées en introduisant dans l'espace « isotherme » un grand nombre d'échantillons remplissant cet espace. Or, nous avons vu dans la description du four de brasage (paragraphe 3.2.1, chapitre 3) qu'une différence de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pouvait exister entre le

centre (plus chaud) et l'extrémité de cette zone. L'examen des résultats du tableau 6.9 montre que de telles variations de température peuvent conduire à l'apparition d'un certain nombre d'intermétalliques. Cette interprétation est d'autant plus plausible que lors du brasage en configuration ampoule l'emploi du poids a fait qu'une partie de la brasure est sortie du joint en augmentant le volume des ménisques (figure 6.18). De ce fait la teneur effective en titane de l'alliage à l'intérieur du joint est sans doute supérieure à la teneur nominale de 4,5 % en poids.

Tableau 6.8. Composition chimique des phases présentées sur la figure 6.17 obtenue par EDXS

Plage d'analyse	Cu, at. %	Ti, at. %	Ag, at. %	composé identifié
1, 1', 1''	56,98	41,58	1,44	Ti ₃ Cu ₄
2	77,23	21,03	1,74	TiCu ₄

Tableau 6.9. Microstructures observées pour différentes températures, temps et teneurs en titane

Configuration	T , °C	x_{Ti} , % en poids	Microstructure
plan/plan	850	$0,9 \leq x_{Ti} \leq 10,5$	eutectique+dendrites sans intermétalliques
plan/plan	820	2,4	eutectique+dendrites+TiCu ₄
ampoules	850	2,5-3,5	eutectique+dendrites sans intermétalliques
		4,5	eutectique+dendrites+TiCu ₄ + Ti ₃ Cu ₄

Ainsi, la formation d'intermétalliques est liée d'une part à l'enrichissement du joint en titane du fait de l'expulsion de l'eutectique dans le congé (utilisation du poids), et d'autre part à la température non uniforme dans la zone « isotherme » du four de brasage.

Du point de vue mécanique, la formation de ces intermétalliques modifie le comportement de déformation du joint, diminuant sa ductilité. De ce fait la diminution de la force F_1 peut s'expliquer par une moins bonne accommodation plastique des déformations différentielles entre le cuivre et la céramique.

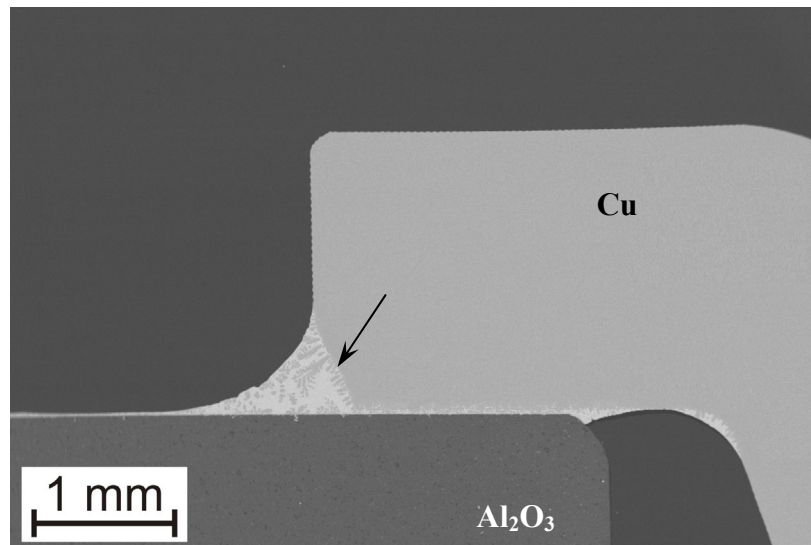


Figure 6.18. Vue du joint brasé avec la brasure CB4 (3 % en poids de titane). La flèche indique une partie du capot de cuivre dissoute dans la brasure. $T_{br}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{br}=15\text{ min}$

6.3.4.4. Effet de l'épaisseur du joint

Certains auteurs (voir par exemple [20]) soulignent l'importance de l'épaisseur du joint notamment dans les assemblages métal/céramique. En effet, celui-ci étant de type ductile va accommoder une partie de la différence de comportement entre les deux partenaires : dilatation thermique et élasticité. Son épaisseur peut donc avoir un effet sur les contraintes résiduelles d'une part et sur la résistance de l'assemblage d'autre part.

Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la résistance à la rupture de nos assemblages, différentes épaisseurs de joint ont été réalisées avec la brasure CB4 et l'encre de titane (3 % en poids). Pour la brasure CB4, une épaisseur de $150\text{ }\mu\text{m}$ a été obtenue directement à partir de la feuille de brasure d'épaisseur correspondante, et un joint de $200\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur a été élaboré en superposant deux feuilles de $100\text{ }\mu\text{m}$. Pour l'encre de titane, une épaisseur de $200\text{ }\mu\text{m}$ a été également obtenue en superposant deux feuilles de brasure cuivre-argent, tout en prenant soin d'adapter la quantité d'encre de titane déposée, afin de conserver la teneur en titane, qui est de 3 % en poids ici, équivalente à la teneur de la brasure CB4.

L'observation métallographique en coupe des joints montre qu'entre 100 et $200\text{ }\mu\text{m}$ il n'y a pas d'évolution de la microstructure : on retrouve les mêmes couches réactionnelles avec les mêmes épaisseurs et le joint a la même structure composée de dendrites de cuivre et de mélange eutectique. La figure 6.19 et le tableau 6.10 présentent les résultats de traction

obtenus sur ces différentes épaisseurs de joint. On constate que l'épaisseur du joint a peu d'influence sur la valeur de la force F_1 . Enfin, les faciès de rupture montrent que dans tous les cas la fissure s'est propagée dans l'alumine. A partir de ces résultats on constate que l'épaisseur du joint n'a pas d'effet notable sur la résistance de nos assemblages. Ceci est à relier à la grande ductilité du partenaire métallique, le cuivre, qui en se déformant plastiquement absorbe la majorité des contraintes résiduelles pendant le traitement de brasage ainsi que les déformations lors de l'essai mécanique. Il est à noter de plus que Cazajus [19] obtient par calculs numériques peu de différence entre des joints de 100 et 200 μm , même avec un partenaire métallique moins ductile (acier inoxydable).

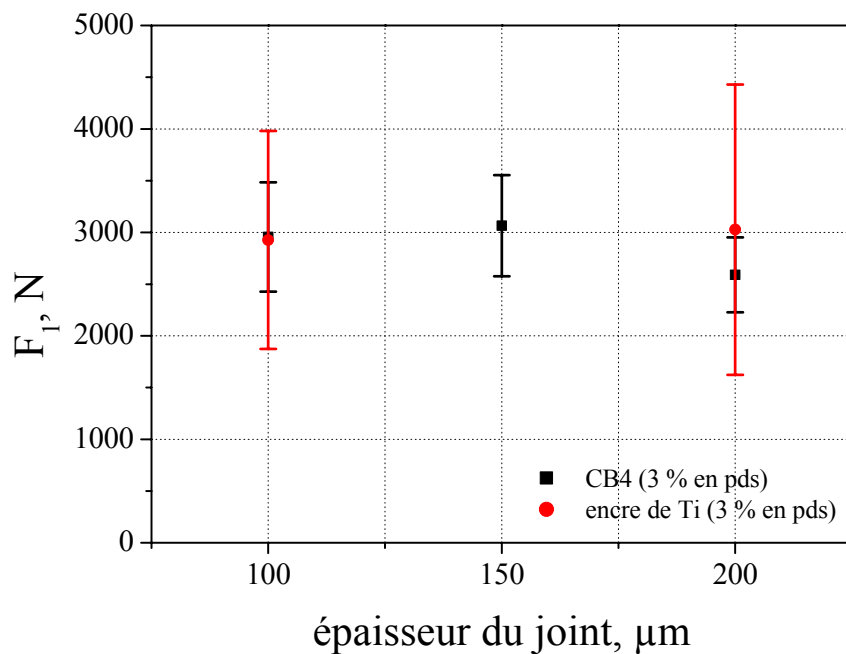


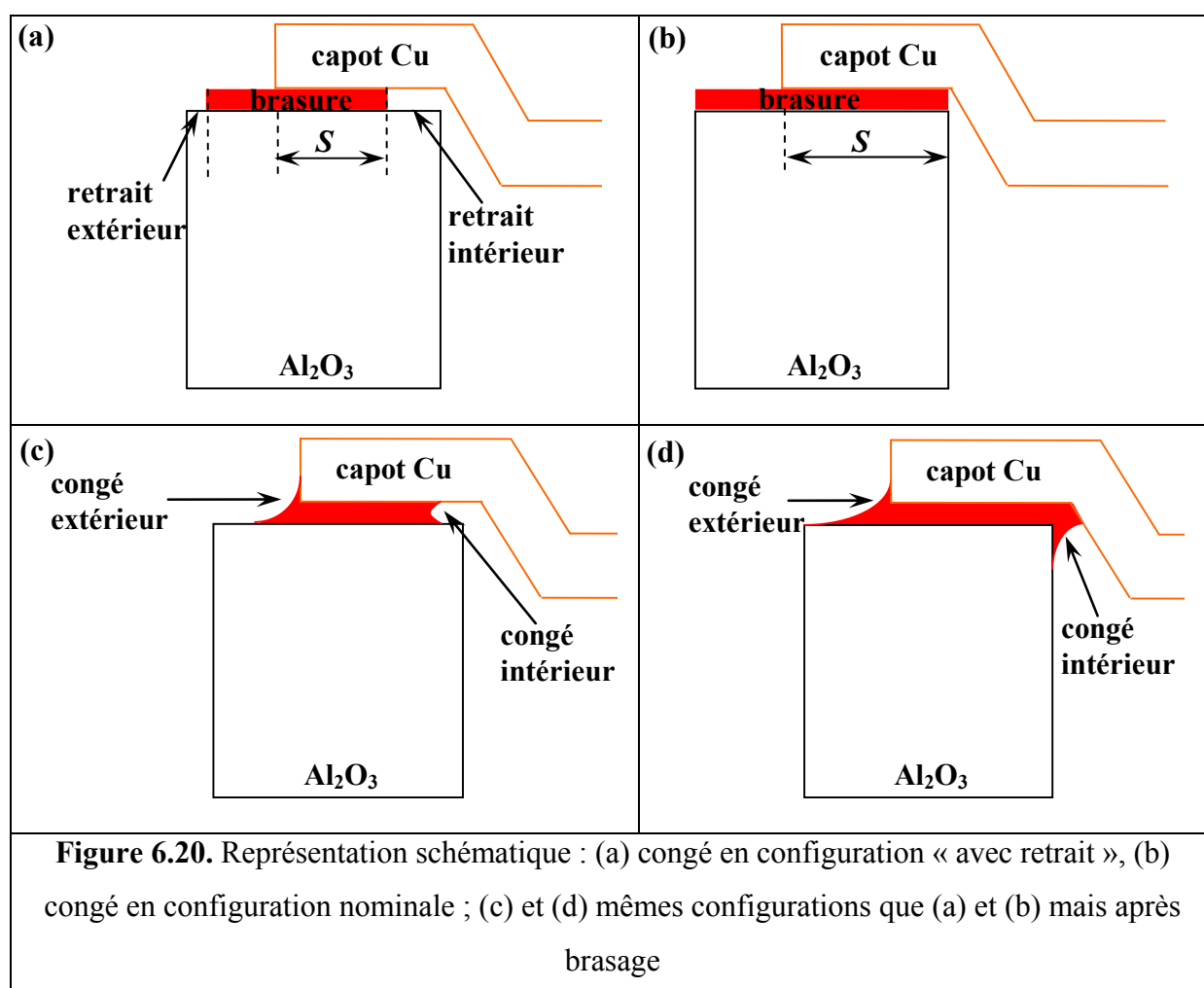
Figure 6.19. Comparaison des moyennes de F_1 obtenues pour des brasures CB4 et avec encre de Ti d'épaisseurs différentes

Tableau 6.10. Comparaison des moyennes de F_1 obtenues pour des brasures CB4 et avec encre de Ti d'épaisseurs différentes. Pour chaque série d'essai le nombre d'échantillons testés n est égal à cinq.

brasure	x_{Ti} , % en poids	$(F_1 \pm \Delta F)$, N		
		100	150 μm	200 μm
encre de Ti	3	2900 $\pm$ 1000	-	3000 $\pm$ 1400
CB4	3	3000 $\pm$ 500	3100 $\pm$ 500	2600 $\pm$ 400

6.3.4.5. Effet du congé

L'observation des faciès de rupture ayant montré que la fissure s'amorce dans la céramique au niveau du congé intérieur, nous avons tenté de modifier la géométrie de celui-ci en espérant localiser la rupture dans le joint. Pour cela un retrait a été réalisé soit en déposant l'encre de Ti sur une zone réduite, soit en découpant la brasure CB4 avec une largeur réduite (figure 6.20a). Par cette méthode, une géométrie de congé, telle que présentée sur la figure 6.21, est obtenue et correspond à la géométrie recherchée (figure 6.20c).



Les essais de traction sur ces échantillons conduisent cependant de nouveau à une rupture dans l'alumine. La fissure s'est amorcée comme attendu au point singulier formé par le congé mais se propage dans la céramique et non le long du joint (figure 6.21c). En ce qui concerne les niveaux de force au premier pic, ceux-ci sont moins élevés que ceux obtenus

avec les échantillons sans retrait. Cependant cette diminution est à corrélérer avec la diminution de surface du joint du fait du retrait. En effet, si on considère la surface S du joint en vis-à-vis de la pièce en cuivre (figures 6.20a et 6.20b), c'est-à-dire la partie du joint où est transmis l'effort, celle-ci diminue lorsqu'il y a le retrait. Si on compare à présent les résultats en terme de contrainte (force ramenée à la surface du joint), on constate que le retrait n'a pas d'effet sur la contrainte moyenne à rupture (tableau 6.11). Le but de ce retrait était de déplacer les concentrations de contrainte dans le joint, où elles pourraient être dissipés plastiquement et retarder, voire éviter, l'amorçage d'une rupture dans la céramique. Ce but n'a pas été atteint.

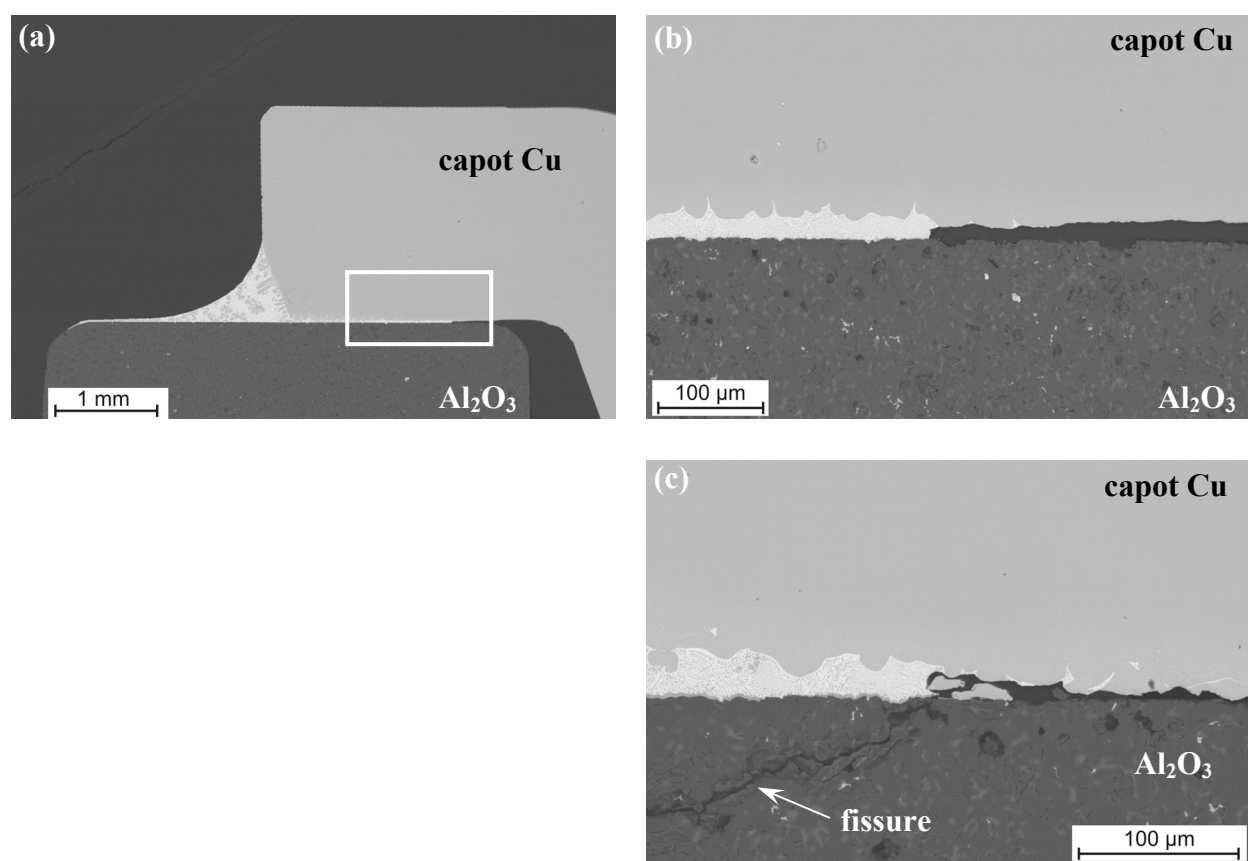


Figure 6.21. (a) Cliché MEB d'un échantillon brasé avec la brasure CB4 « en retrait » ; (b) détail de la figure 6.21a. Cet échantillon n'a pas subi de test de traction. (c) zone d'initiation et de propagation d'une fissure d'un échantillon testé en traction

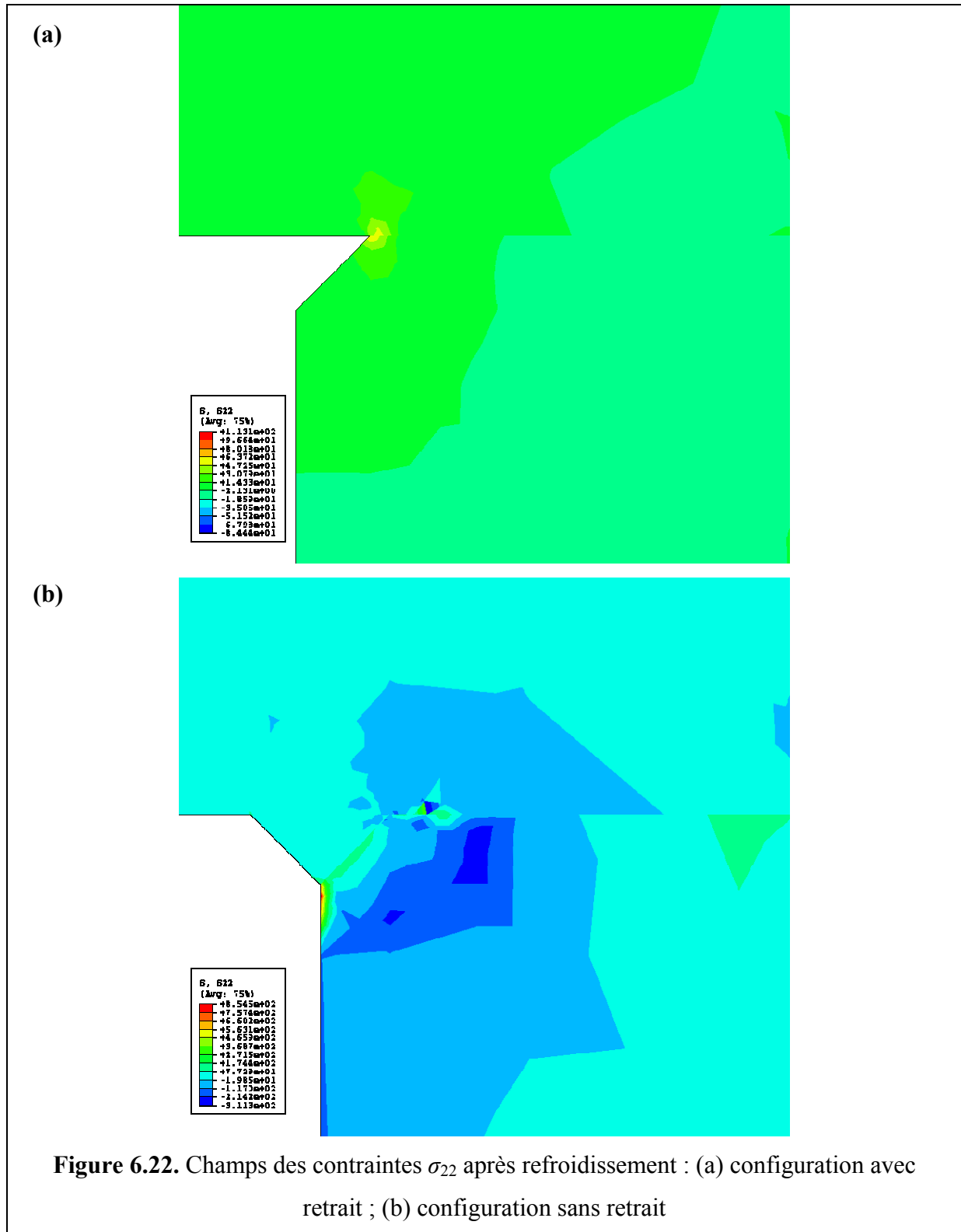
Tableau 6.11. Données obtenues à partir des essais de traction pour deux types de brasure dans deux configurations étudiées

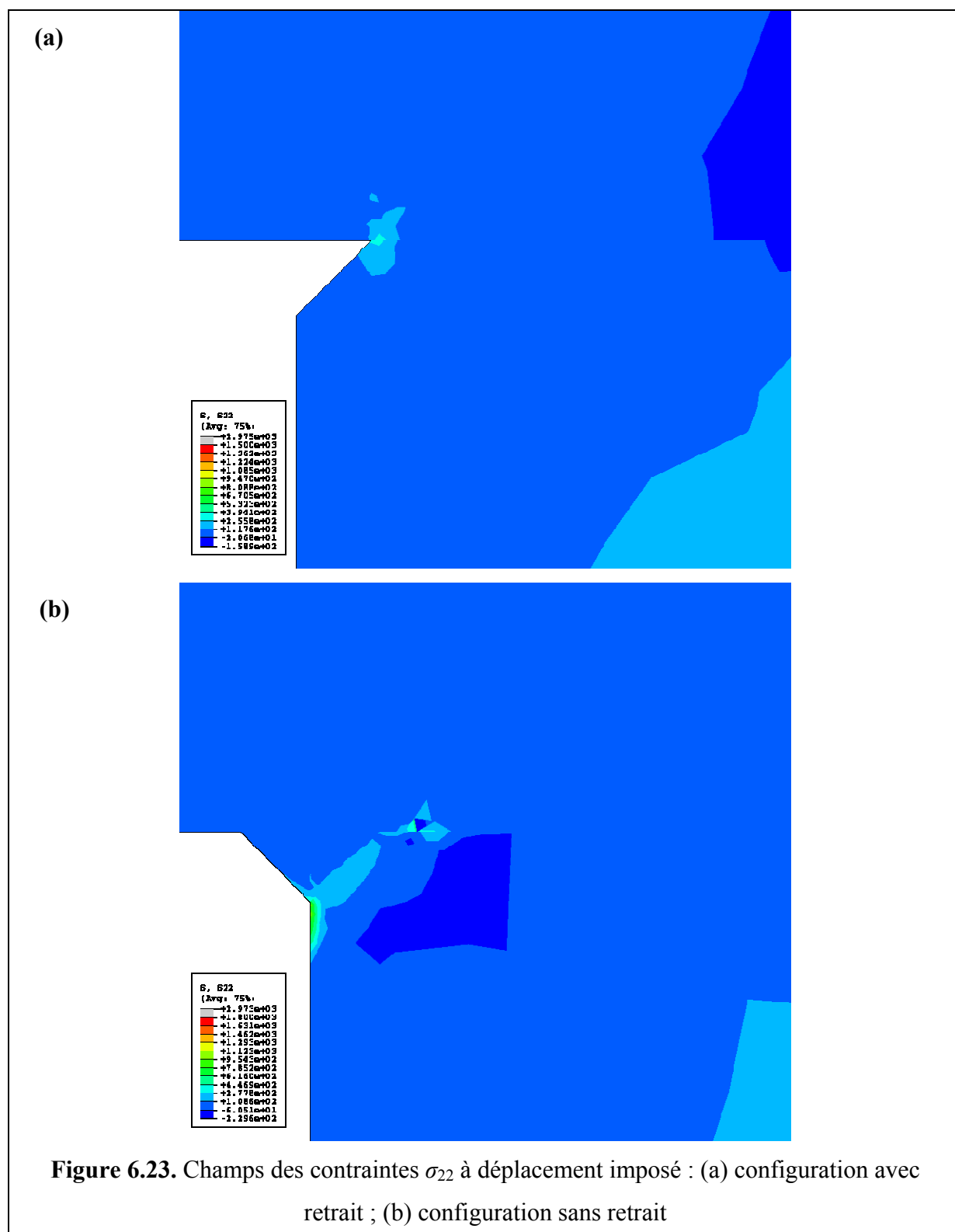
type de brasure	x_{Ti} , % en poids	configuration	F_1 , N	S , mm ²	σ , MPa	faciès de rupture
CB4 (feuille)	3	sans retrait	3200	412	7,8	dans l'alumine
		avec retrait	2000	305	6,6	
encre de Ti	3	sans retrait	2900	412	7,1	
		avec retrait	2900	297	9,6	

Parallèlement aux essais expérimentaux, nous avons conduit une étude numérique sous ABAQUS pour évaluer l'influence de la géométrie du congé sur la répartition locale des contraintes. Cette étude, détaillée en Annexe 6, comprend deux étapes : une étape de refroidissement, afin d'évaluer les contraintes résiduelles après brasage, suivie d'une étape de chargement, correspondant à l'essai de traction.

Lors de ces deux étapes, nous observons une évolution de la contrainte σ_{22} qui correspond à la direction de sollicitation lors de la traction ainsi qu'à la direction de traction correspondant à l'ouverture des fissures observées expérimentalement. Après refroidissement, le niveau global des contraintes résiduelles est plus homogène et moins élevé dans la géométrie avec retrait (figure 6.22a). La zone affectée par le point singulier créé par le retrait reste réduite. Dans la géométrie sans retrait, on observe également une concentration des contraintes en traction dans l'alumine au niveau du point singulier créé par le congé, celle-ci est également réduite du fait de la présence d'une zone de compression juste à côté (figure 6.22b). Il est à noter qu'expérimentalement aucune fissuration n'est observée dans les éprouvettes après brasage, ce qui signifie que les contraintes résiduelles alors développées ne sont pas suffisantes pour engendrer une rupture dans la céramique. Lors du chargement l'intensité des contraintes de traction aux abords des singularités va augmenter. Dans la géométrie sans retrait, cette phase s'accompagne d'une réduction de la zone de compression observée à proximité (figure 6.23). Dans les deux cas, une rupture s'amorcera dans la céramique au niveau du point singulier lorsque le niveau des contraintes atteindra une valeur critique. Or, pour les deux géométries étudiées, à déplacement imposé égal on observe des niveaux de contrainte similaires aux abords des singularités dans l'alumine. De ce fait, la rupture se produit à des déplacements imposés similaires dans les deux géométries, ce qui est

en accord avec les résultats expérimentaux (figure 6.24). Le retrait n'a donc pas d'effet bénéfique sur la tenue de l'ampoule.





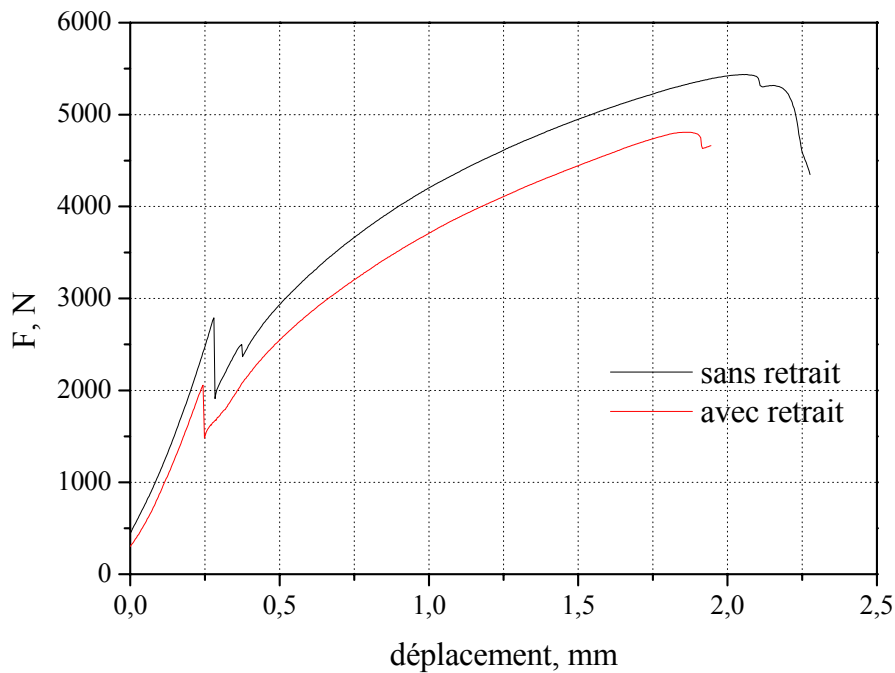


Figure 6.24. Courbes force-déplacement pour deux configurations testées avec une brasure avec l'encre de titane ($x_{Ti}=3$ % en poids)

6.4. Conclusions du chapitre 6

L'essai de traction sur la configuration ampoule présente l'avantage de tester la tenue de l'assemblage sur sa géométrie réelle et suivant une sollicitation proche de celle subie en service. A partir des valeurs de force mesurées on peut évaluer la performance des brasures réactives par rapport à l'alumine métallisée en faisant le rapport de la force moyenne au premier pic F_1 ramenée à cette valeur pour l'alumine métallisée F_{1met} . On obtient alors des valeurs proches de 0,7-0,75. Ainsi, même si les brasures réactives conduisent à des performances légèrement inférieures à celles des brasures avec alumine métallisée, elles donnent des résultats suffisants pour l'application visée ici, c'est-à-dire les ampoules à vide. C'est pourquoi l'optimisation de telles brasures a été conduite à travers l'étude de l'influence de divers paramètres, à commencer par la façon d'apporter le titane. Que le brasage soit réalisé avec une brasure du commerce (CB4 contenant 3 % en poids de Ti) ou en combinant encre de titane avec la brasure cuivre-argent de composition eutectique, les résultats obtenus sont similaires. Ceci conduit à s'orienter vers la solution encre de titane, moins coûteuse et offrant plus de latitude en terme de pourcentage de titane. L'influence de la teneur en titane a également été étudiée et montre qu'au delà de 4 % en poids de titane il y a risque de formation

d'intermétalliques dans le joint entraînant une diminution de sa ductilité et une baisse significative mais limitée des valeurs de force de traction F_1 .

Dans le cas des brasures réactives et non réactives, les fissures s'amorcent systématiquement au niveau de la singularité créée par le congé intérieur au niveau de l'alumine. L'influence de ce congé a été explorée. Même si la géométrie de celui-ci modifie la répartition des contraintes au niveau local, il a peu d'influence sur la mesure globale de la force F_1 .

Enfin, un dernier paramètre a été exploré, l'épaisseur du joint : elle ne semble pas avoir d'effet aux épaisseurs étudiées allant de 100 à 200 μm .

Cette première série de tests de traction sur ampoule a permis d'optimiser les brasures réactives vis à vis d'une application précise, cependant l'interprétation des résultats obtenus est limitée du fait d'une rupture généralement localisée dans la céramique ce qui rend difficile la comparaison des brasures réactives entre elles. C'est pourquoi un autre type de test mécanique a été développé suivant une configuration favorisant une localisation de la rupture dans le joint.

Chapitre 7 : Mesure d'énergie d'adhérence des joints cuivre/alumine

7.1. Introduction

L'objectif de cette partie de l'étude est de développer une méthode permettant de mesurer l'adhérence de la brasure sur la céramique et d'évaluer l'influence de la teneur en titane sur cette adhérence. L'adhérence est définie comme l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure sur une unité d'aire d'interface. Elle se distingue de l'énergie d'adhésion donnée par l'équation (1.3) dans le chapitre 1 car elle inclut également des travaux de phénomènes dissipatifs tels que la plasticité, la microfissuration... Ainsi si l'énergie d'adhésion est de l'ordre de 1 J/m², l'énergie d'adhérence peut aller de 10 J/m² à 1000 J/m².

L'adhérence se mesure à l'aide de tests mécaniques visant à provoquer une fissure à l'interface étudiée comme l'essai de gonflement-décollement. Ce type d'essai consiste à faire cloquer un film sur un substrat soit à l'aide d'un fluide incompressible (blister pressurisé) soit à l'aide d'un poinçon (blister ponctuel) (figure 7.1) [21-23]. La technique du blister pressurisé a déjà été appliquée à des interfaces métal/céramique au laboratoire SIMAP [24]. Cependant il s'agissait de couches minces de tungstène (1 µm) sur des substrats de silice. Dans notre cas, l'épaisseur de la plaque de cuivre (2 mm) et le niveau d'adhérence attendu, ne permettent pas l'emploi du même dispositif, c'est pourquoi nous avons développé un essai de blister ponctuel. Ce type de méthode a surtout été employé pour l'étude de membranes polymères plus ou moins épaisses. Dans ce cas, des approches analytiques ont été développées aussi bien pour les couches minces, où la traction est majoritaire, que pour des plaques épaisses, où c'est la flexion qui domine [25]. Dans nos échantillons, la plaque de cuivre ayant une épaisseur de 2 mm, nous sommes dans l'hypothèse d'une plaque épaisse. Si l'on considère une déformation purement élastique, la relation entre la charge appliquée F sur le poinçon et la déflexion au centre de la plaque w_0 s'écrit :

$$w_0 = \frac{3a^2}{4\pi h^2} \cdot \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) F \quad (7.1)$$

où

h – épaisseur de la plaque,

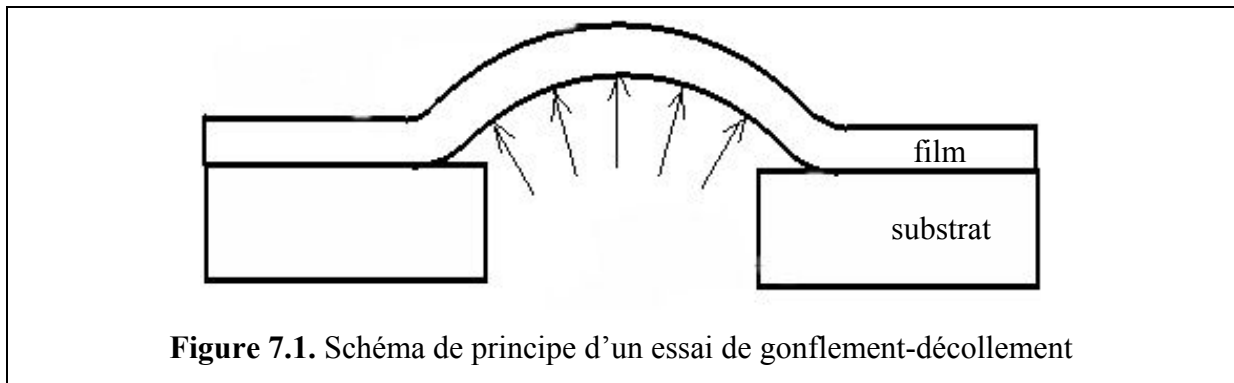
a – rayon de la cloque,

E – module de Young,

ν – coefficient de Poisson du matériau constituant la plaque (dans notre cas le cuivre).

Lorsque la plaque se décolle du substrat le taux de restitution d'énergie G est égal à l'énergie d'adhérence G_c de l'interface et est donné par :

$$G = \frac{F w_0}{2\pi a^2} \quad (7.2)$$



7.2. Matériaux et procédure expérimentale

7.2.1. Matériaux

Tous les essais ont été réalisés avec des disques en alumine fabriqués par la société AMTS d'une pureté de 99,7 % et de rugosité moyenne $R_a=1,5 \mu\text{m}$. Les disques n'ont subi aucune préparation particulière sauf la sérigraphie pour ceux utilisés avec la brasure associée à l'encre de titane. Les disques ont pour dimensions : 50 mm de diamètre extérieur, 5 mm d'épaisseur avec un trou centré d'un diamètre de 5 mm.

Les pièces supérieures à brasier sont des disques en cuivre d'une pureté 99,99 % (OFCH) de la société Vignon Choquit avec un diamètre extérieur de 50 mm et des épaisseurs différentes de 1 à 3 mm. Avant l'expérience de brasage ces disques sont nettoyés par les traitements décrits auparavant.

Les deux pièces sont brasées à l'aide d'un feuillet de brasure d'une épaisseur de 100 μm . Le feuillet a été découpé sous forme d'une rondelle avec un trou au milieu d'un diamètre de 6 mm pour éviter l'écoulement possible de matière liquide dans le trou du substrat en alumine lors du traitement de brasage. De plus, pour faciliter le départ de la fissure

dans le joint, un « antimouillant » de BN a été déposé sur l'alumine dans le trou et sur son rebord sur une distance de 1 mm. Trois types de brasure réactive ont été utilisés : Cusil ABA (1,75 % en poids de Ti), CB4 (3 % en poids de Ti) et la brasure cuivre-argent associée avec l'encre de titane (6 % en poids de Ti). L'encre a été déposée par la méthode de sérigraphie décrite en Annexe 3. Les brasures ne subissent aucune préparation avant l'expérience.

7.2.2. Brasage

Les brasages ont été effectués dans le four de brasage décrit dans le chapitre 3. Le même cycle de brasage que dans le cas du brasage en configuration « plan/plan » a été utilisé (cf. figure 5.9, paragraphe 5.3.2). Aucun poids n'a été appliqué, les pièces ont été calées pour éviter leur glissement. On est strictement dans les mêmes conditions que pour les essais de brasage plan/plan présentés au chapitre 5. Nous rappelons que pour ces essais le brasage à 850 °C n'a pas conduit à la formation d'intermétalliques quelle que soit la teneur en titane dans le domaine de 1 à 10 % en poids.

7.2.3. Description du dispositif expérimental pour l'essai de décollement par poinçon

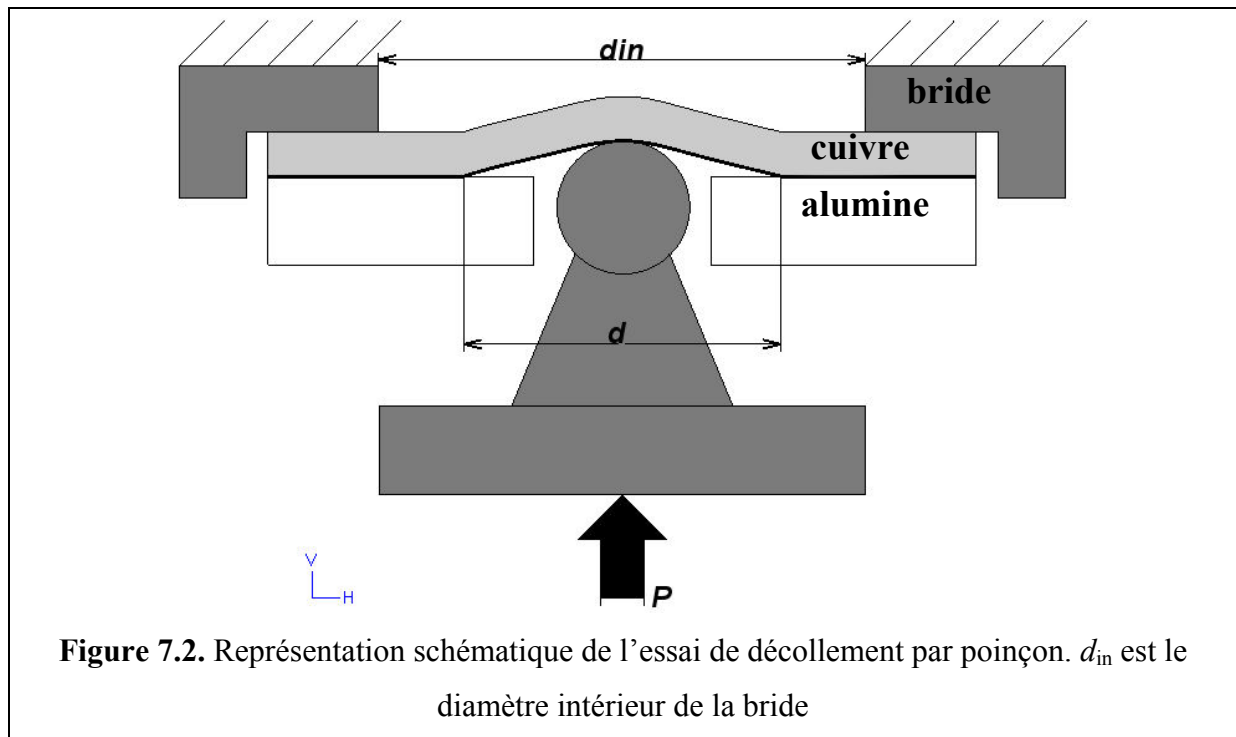
Une technique de décollement par poinçon a été mise en œuvre (figure 7.2). Une bille en acier (3 mm de diamètre) est poussée à travers le trou au centre du disque en alumine afin de faire cloquer le cuivre et de provoquer son décollement. Une contre-pièce permet de brider l'échantillon. La vitesse de déplacement de la bille est toujours constante et égale à 0,5 mm/min.

Pour pouvoir évaluer l'énergie de propagation de la fissure on a besoin de connaître l'évolution de la taille de la cloque en fonction de la force imposée. Actuellement le dispositif utilisé ne permet ni de mesurer le profil de la cloque pendant le chargement, ni de suivre l'évolution du décollement. Nous avons donc exploité la déformation plastique du cuivre, en faisant des essais interrompus. Une décharge est réalisée tous les millimètres de déplacement et à chaque arrêt le diamètre (d) et la hauteur (w_0) de la cloque sont mesurés. Pour cela, l'échantillon est éclairé par un projecteur placé à l'extrémité d'une boîte noire. A son autre extrémité, et dans l'axe optique, sont placés un écran sur lequel l'image du profil de la cloque est projetée et une caméra numérique reliée à un ordinateur permet de prendre des photos du

profil. A partir des images enregistrées en noir et blanc on a mesuré les dimensions géométriques de la cloque à l'aide du logiciel *Corel DrawTM*.

Après le test de décollement, l'échantillon a été enrobé, coupé perpendiculairement à l'interface du joint à l'aide d'une scie diamantée, réenrobé et poli pour les observations au microscope optique et électronique à balayage.

Avant de présenter les résultats obtenus avec cette technique, nous décrivons sa mise en œuvre sur nos assemblages avec notamment le choix de l'épaisseur de la plaque de cuivre.



7.3. Mise en œuvre : choix de l'épaisseur de la plaque de cuivre

Afin d'optimiser l'épaisseur de la plaque de cuivre pour cet essai de décollement par poinçon, des échantillons avec trois épaisseurs de cuivre ont été préparés : 1, 2 et 3 mm. Pour chaque épaisseur deux à trois échantillons ont été testés pour vérifier la reproductibilité. Une épaisseur de 1 mm de cuivre apparaît trop faible pour ce type d'essai puisque dans ce cas la bille d'acier transperce la plaque. En revanche, les essais sur les échantillons avec 2 et 3 mm d'épaisseur de cuivre conduisent à un décollement de la plaque avec une bonne reproductibilité.

7.3.1. Comparaison des résultats obtenus pour la configuration Cu/CB4/alumine avec deux épaisseurs de cuivre : 2 mm et 3 mm

La figure 7.3a présente les courbes force-déplacement obtenues pour 2 et 3 mm d'épaisseur de la plaque de cuivre. En ce qui concerne l'évolution de la taille de la cloque en fonction de la force imposée, due à la forte déformation plastique de la plaque de cuivre ayant lieu au contact de la bille (figure 7.3a), la hauteur de la cloque n'est plus un paramètre fiable. Pour cette raison la figure 7.3b présente le diamètre de la cloque en fonction de la force maximale. Premièrement, on remarque une bonne reproductibilité des résultats grâce à une propagation progressive de la fissure, contrairement à une rupture fragile dans l'alumine qui conduit toujours à une grande dispersion des résultats. Deuxièmement, quand la force augmente, le diamètre de la cloque augmente jusqu'à atteindre le diamètre intérieur de la bride d_{in} (figure 7.2). Il est à noter que le diamètre de la bride a été augmenté après quelques essais, car le chemin parcouru par la fissure n'était pas suffisant pour faire des mesures dans le domaine de propagation stable, loin des effets de bords. Celui-ci était limité à 20 mm pour les trois premiers essais avec la plaque en cuivre de 2 mm d'épaisseur et puis élargi jusqu'à 30 mm. Il faut noter qu'avec une épaisseur de 3 mm, le diamètre de la cloque augmente plus rapidement. En effet, puisque la déformation plastique est moins importante dans ce cas, moins d'énergie est absorbée par la plasticité, c'est pourquoi plus d'énergie est disponible pour la propagation de la fissure.

Les analyses métallographiques d'une coupe transversale de l'échantillon Cu(3mm)/CB4/alumine révèlent l'initiation de la fissure et sa propagation à l'interface entre le joint brasé et l'alumine plus précisément à l'interface couche réactionnelle/alumine (figures 7.4b et 7.4c) comme pour l'épaisseur de 2 mm (figure 7.4a). Une analyse plus fine a également montré des grains d'alumine accrochés au joint (figure 7.4d). L'observation des faciès de rupture (figures 7.5a et 7.5b) confirme le chemin de rupture à l'interface alumine/brasure avec arrachement de grains d'alumine.

La comparaison du diamètre de la cloque d_{cloque} mesuré par la méthode de projection et du diamètre de la fissure d_{fiss} mesuré sur des coupes métallographiques a montré que $d_{cloque} \approx d_{fiss} - 5 \text{ mm}$. Par la suite nous allons utiliser $d = d_{fiss} = d_{cloque} + 5 = 2a$.

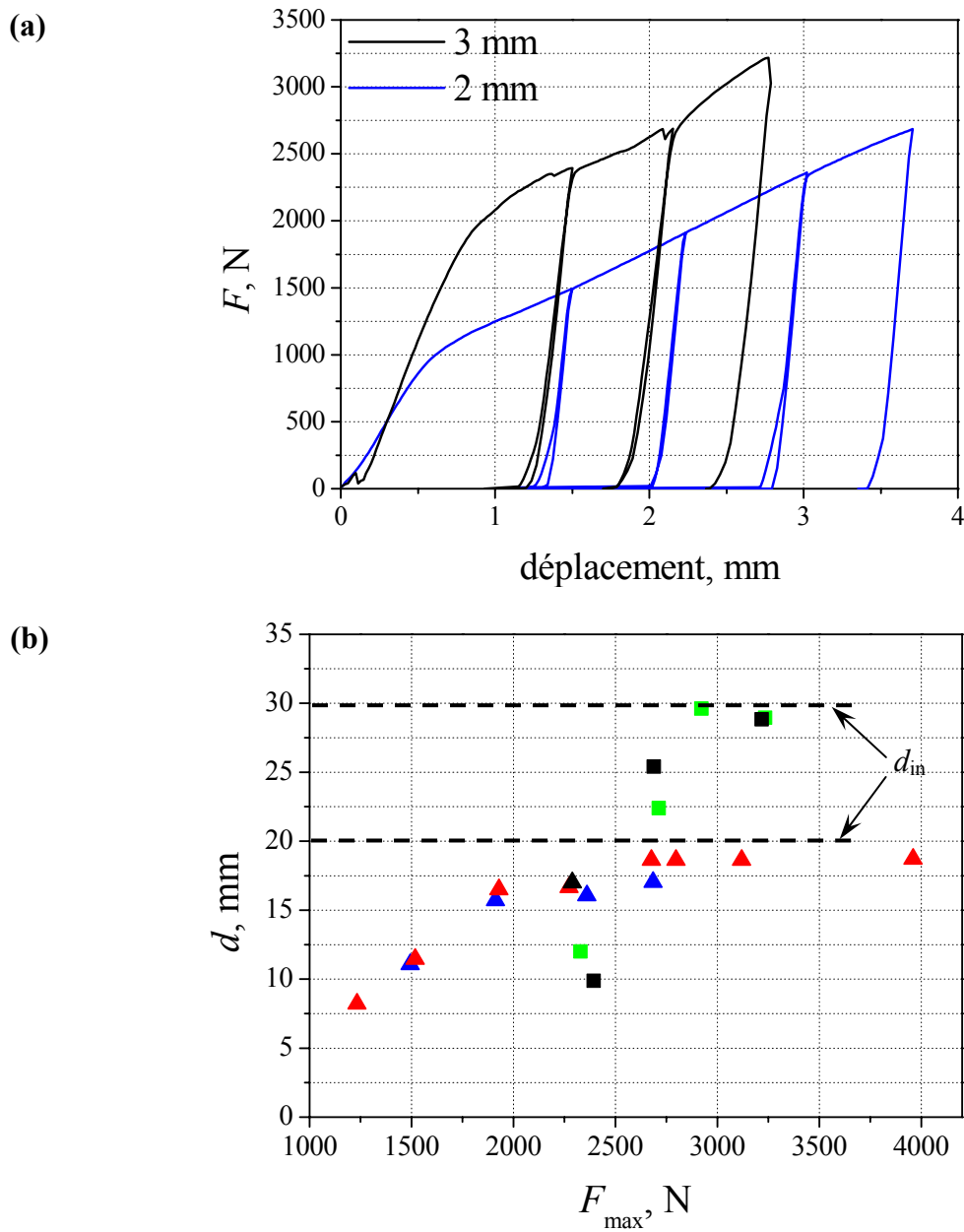


Figure 7.3. Comparaison des résultats obtenus dans la configuration Cu/CB4/alumine avec des épaisseurs différentes de cuivre : 2 mm et 3 mm : (a) force appliquée en fonction du déplacement du poinçon ; (b) diamètre de la cloque en fonction de la force appliquée. Les triangles correspondent à une épaisseur de cuivre de 2 mm tandis que les carrés correspondent à une épaisseur de cuivre de 3 mm (chaque couleur représente un échantillon)

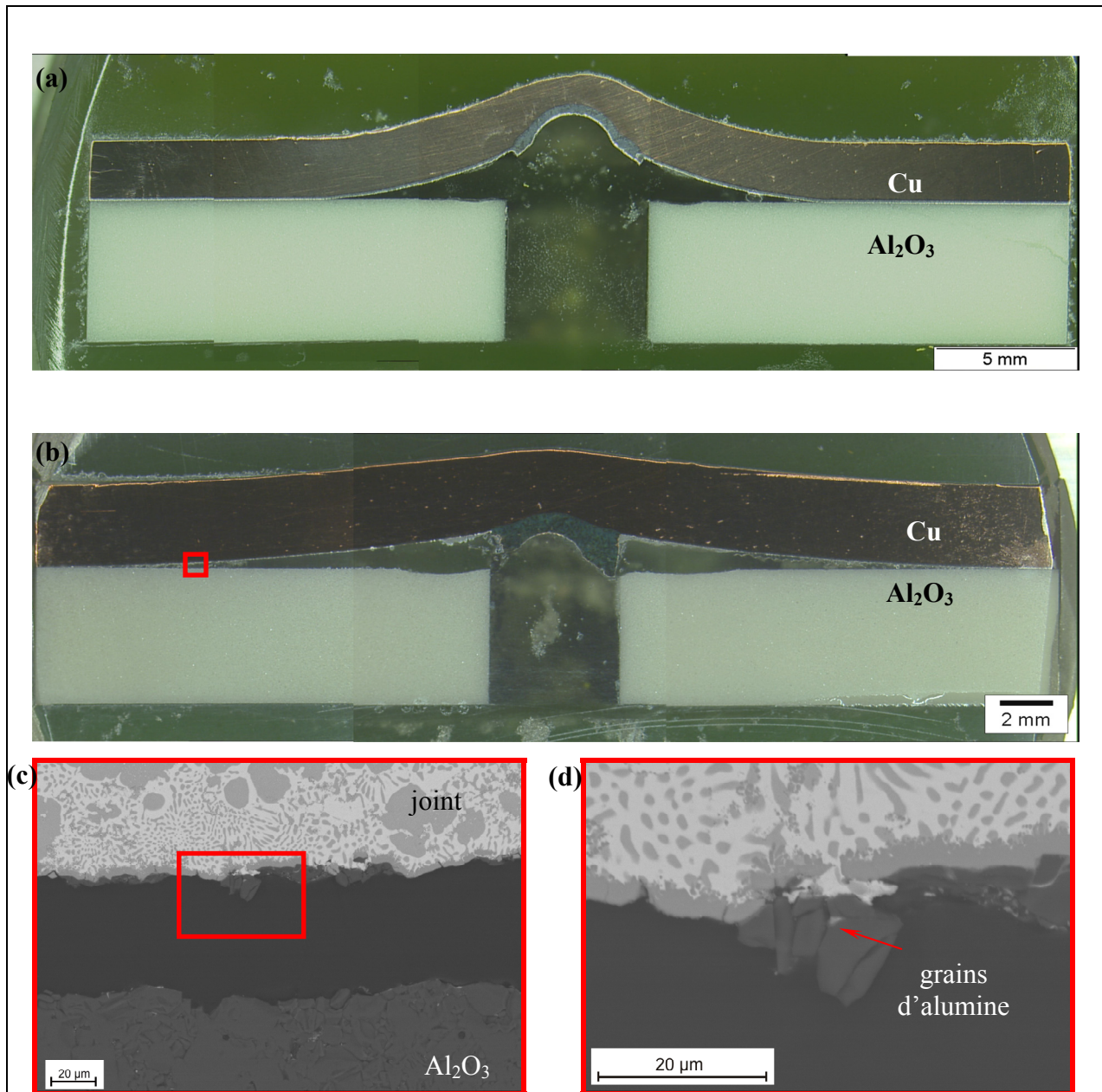
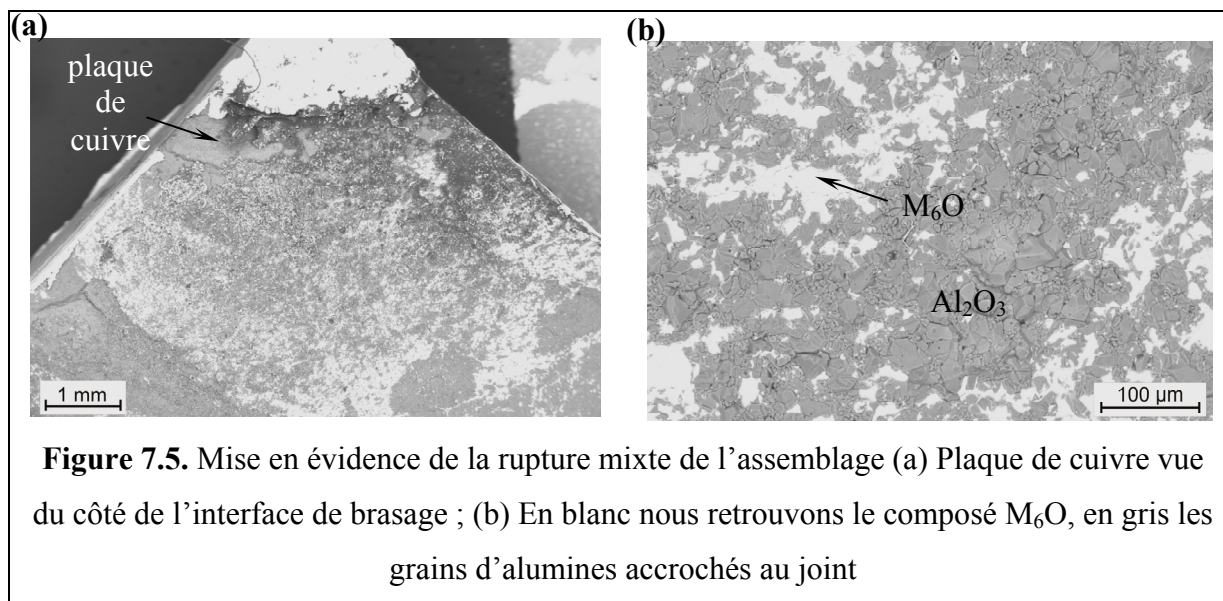


Figure 7.4. Coupe de l'ensemble plaque en Cu brasée en utilisant la brasure CB4 sur l'alumine après un essai de décollement par poinçon : (a) 2 mm ; (b) 3 mm ; (c) propagation d'une fissure à l'interface joint/alumine ; (d) détail de l'interface révélant les grains accrochés au joint

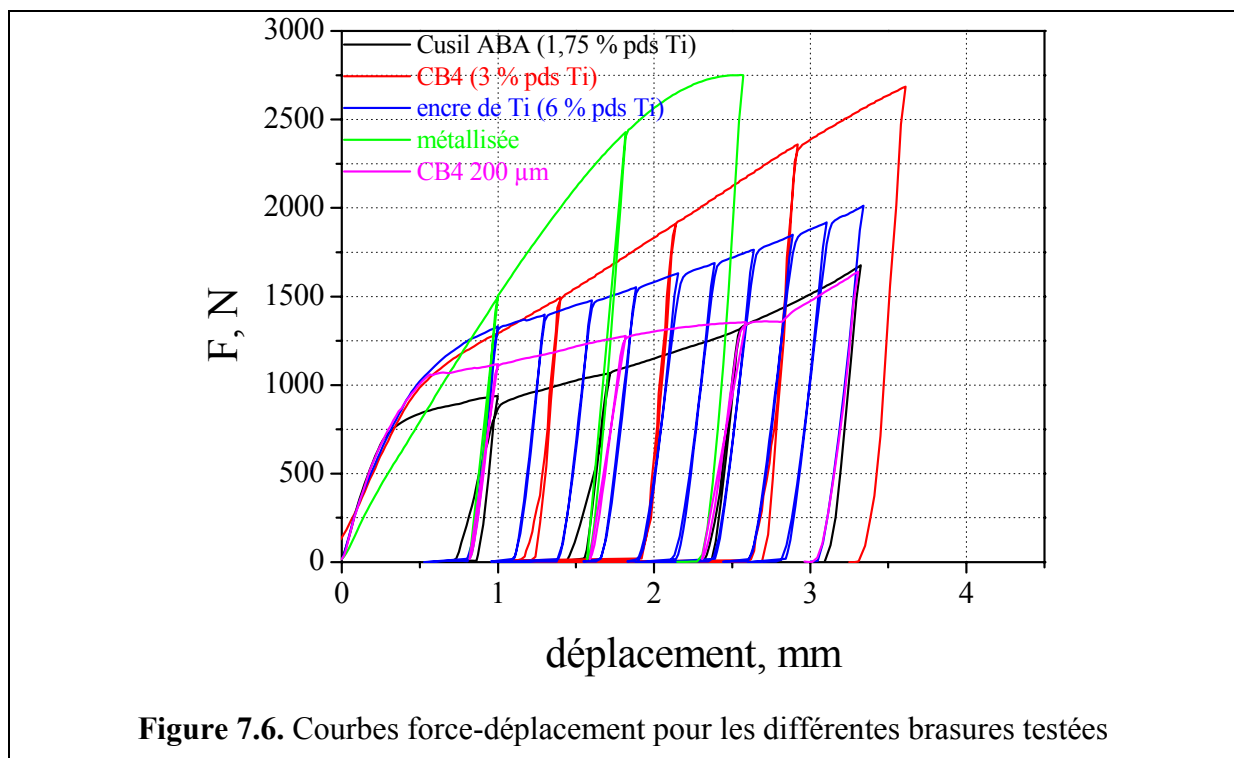


7.4. Résultats

Trois types de brasure réactive ont été testés correspondant à trois compositions en titane : Cusil ABA (1,75 % en poids de Ti), CB4 (3 % en poids de Ti) et encre de titane (6 % en poids). L'épaisseur standard pour ces trois brasures est de 100 μm . Dans le cas de la brasure CB4, un joint de 200 μm a également été testé. Une série d'échantillons a également été préparée à partir du procédé de métallisation avec deux types d'alumine : une alumine à 94 %, pureté correspondant à celle des cylindres utilisés pour les ampoules et une alumine à 99 % correspondant à l'alumine utilisée pour la préparation des échantillons poinçon avec brasure réactive. La figure 7.6 présente les courbes force-déplacement obtenues pour ces différentes brasures. On note tout d'abord que quelle que soit l'alumine utilisée, les courbes obtenues pour les brasures non réactives sont identiques. Par contre ces courbes sont très différentes de celles obtenues avec les trois brasures réactives pour lesquelles on observe un franc changement de régime probablement dû au décollement de la plaque de cuivre. Même si l'allure des courbes de charge pour ces trois brasures est identique, les niveaux de force varient d'une composition à l'autre. Si à présent on s'intéresse à l'évolution du diamètre du décollement en fonction de la force (figure 7.7), on remarque que pour l'alumine métallisée, le diamètre évolue peu voire pas du tout, ce qui laisse présumer qu'il n'y a pas de décollement. Cette observation est en accord avec l'allure de la courbe force-déplacement enregistrée pour ce type de brasure. Pour les brasures réactives on observe une augmentation marquée du diamètre de décollement. Il est à noter que dans le cas de la brasure CB4 (100

μm), le diamètre de la cloque maximal possible limité par la bride n'est que de 20 mm, alors qu'il est de 30 mm pour les autres brasures. Une façon de s'affranchir de ce problème est de présenter les résultats en utilisant un diamètre réduit d/d_{in} comme sur la figure 7.8. On observe que les résultats obtenus sur la brasure CB4 se recoupent quelle que soit l'épaisseur du joint. On peut alors dégager une tendance entre les trois compositions en titane testées : en effet, si on considère que plus le diamètre augmente rapidement pour des forces faibles, plus l'adhérence est faible, on peut classer les brasures par adhérence croissante :

$$\text{Cusil ABA} < \text{CB4} < \text{encre de Ti} << \text{métallisée} \quad (7.3)$$



Puisque l'épaisseur du joint ne semble pas avoir un effet sur le décollement de la brasure CB4, par la suite nous utiliserons les courbes obtenues avec le joint à 200 μm. En effet, ce joint a été testé avec un diamètre de bride de 30 mm comme les autres brasures, Cusil ABA et encre de Ti, ce qui facilite la comparaison entre ces trois brasures. Si on regarde alors les courbes de charge en excluant la CB4 (100 μm), le classement en niveaux de force coïncide avec le classement obtenu à partir de l'évolution des diamètres de décollement. Dans la gamme de teneur en titane explorée on note que plus la teneur en titane est élevée plus le joint est résistant. Enfin, les faciès de rupture révèlent que pour les trois brasures réactives la

fissure se propage à l'interface joint/alumine, avec arrachement de grains d'alumine (figures 7.4 et 7.5).

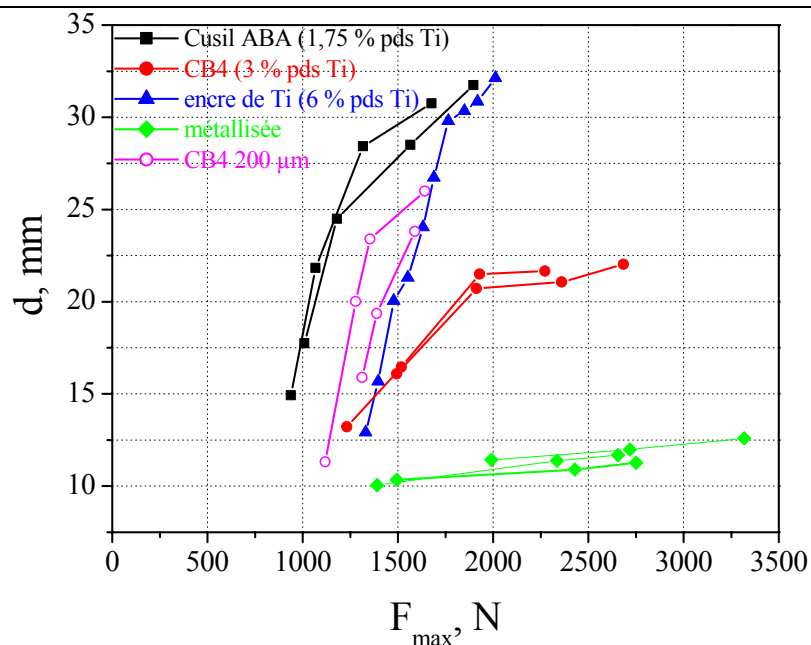


Figure 7.7. Evolution du diamètre de décollement en fonction de la force maximale pour les différentes brasures testées

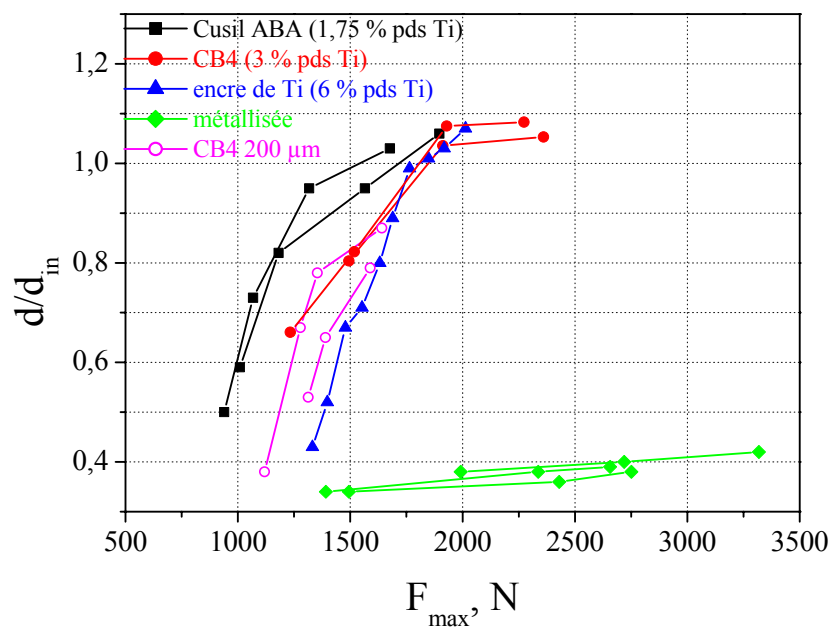


Figure 7.8. Diamètre réduit d/d_{in} en fonction de la force maximale pour les différentes brasures testées

Ce type de faciès est similaire à ceux observés par Cassidy et al. sur les brasures réactives alumine/alumine sollicitées en traction. Ces auteurs concluent que la fissure se propage dans la phase vitreuse parallèlement au joint brasé (figure 7.9). Dans notre cas la fissure ne s'est pas propagée dans la céramique mais seulement quelques grains ont été arrachés, la fissure étant majoritairement à l'interface joint/alumine. Dans le cas de l'alumine métallisée, les coupes métallographiques confirment l'absence de fissure (figure 7.10).

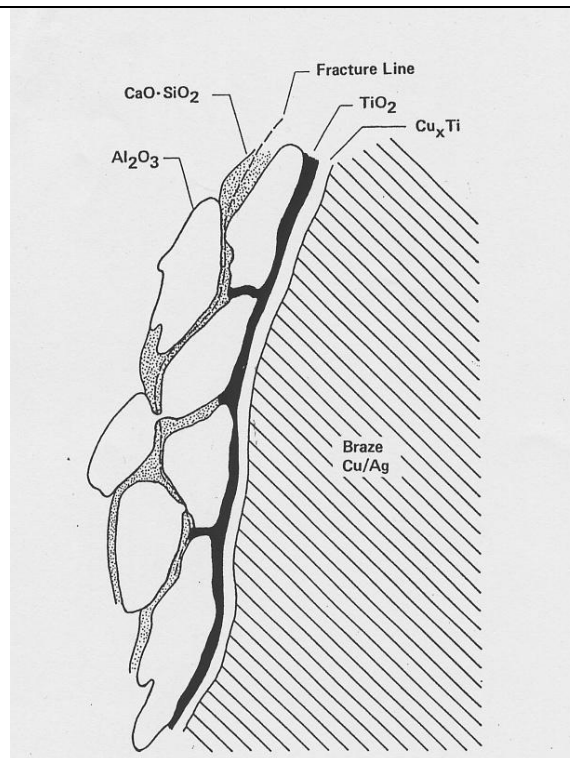


Figure 7.9. Mode de propagation d'une fissure dans la phase vitreuse parallèlement au joint brasé proposé dans le [5]

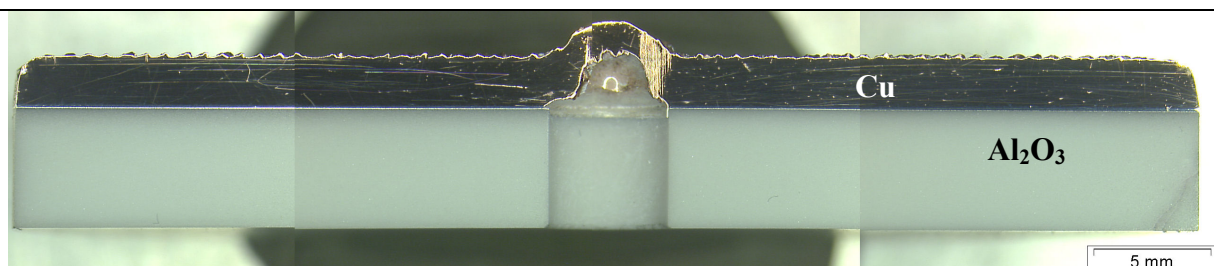


Figure 7.10. Coupe métallographique d'un assemblage cuivre/alumine brasé par le procédé Mo-Mn

7.5. Discussion

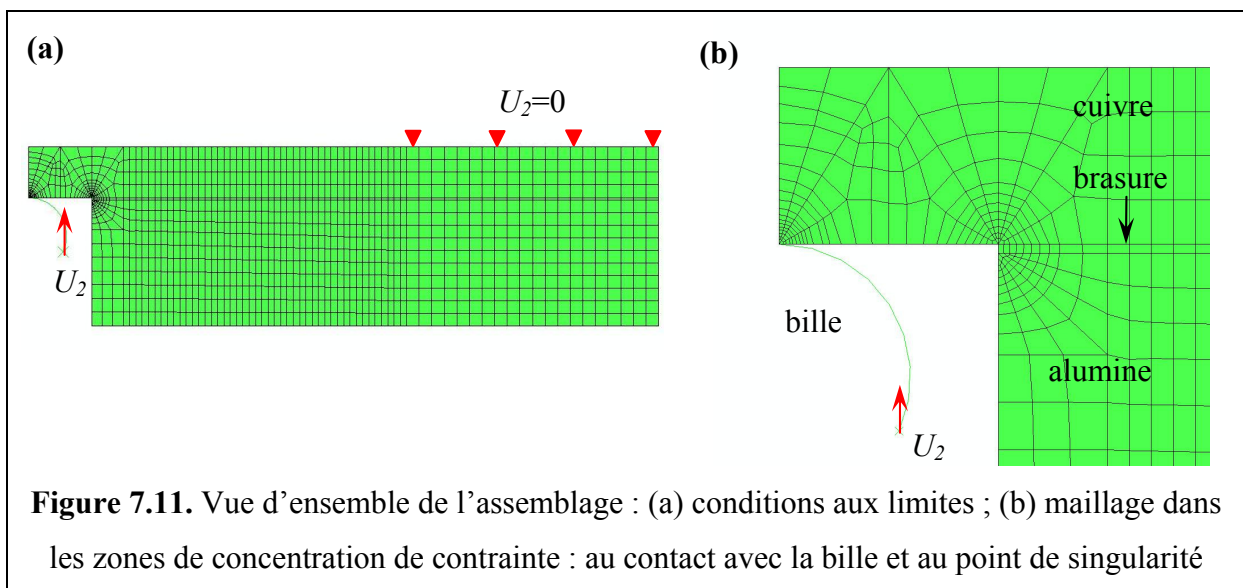
L'évolution de la résistance du joint en fonction de la teneur en titane est en contradiction avec les résultats obtenus par Oyama et al. [4] par essai de pelage de la tôle du cuivre brasée sur l'alumine. Ils mesurent des forces de pelage dix fois plus élevées avec une brasure à 1,8 % en poids de titane par rapport à une brasure à 4,5 % en poids de titane. Il est à noter premièrement que les sollicitations mécaniques sont différentes dans les deux cas. De plus, si les conditions de brasage sont similaires à celles que nous utilisons, l'épaisseur qu'ils emploient est de 50 μm , soit la moitié de l'épaisseur que nous employons. De ce fait ils obtiennent des épaisseurs de couches de réaction plus faibles que dans notre cas. Notamment pour la composition 1,8 % en poids de titane la couche de réaction fait 1 μm d'épais, alors que dans notre cas avec la brasure à 1,75 % en poids de titane (composition la plus faible que nous ayons testée) l'épaisseur de la couche de réaction est de 3,3 μm . Ceci peut expliquer pourquoi ces auteurs obtiennent une rupture dans l'alumine avec la brasure à 1,8 % alors que dans notre cas nous n'observons que des ruptures à l'interface joint/alumine. Ce mode de rupture se rapproche de celui qu'ils observent avec la brasure à 4,5 % en poids, pour laquelle l'épaisseur de la zone réactionnelle est de 3,5 μm . Compte tenu de cette différence de mode de rupture il est délicat de comparer nos résultats avec ceux obtenus par ces auteurs. Cependant nous n'avons pas exploré de compositions en titane plus faibles suite aux résultats du chapitre 5 qui montrent que la couche $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ (couche II sur la figure 5.13a) devient instable en dessous de 1 % en poids de titane avec une brasure de 100 μm . Oyama et al. avec une brasure à 1,8 % et une épaisseur de 50 μm sont donc probablement dans des conditions d'instabilité de la couche II. Nous rappelons que ces auteurs ont rapporté qu'une couche réactionnelle d'un micron est formée avec cet alliage, sans toutefois donner sa composition (voir chapitre 5, paragraphe 5.1).

Dans le paragraphe d'introduction de l'essai de décollement par poinçon, nous avons introduit une expression analytique pour le calcul de l'énergie d'adhérence lors du décollement par blister ponctuel (7.2). En combinant les équations (7.1) et (7.2) on obtient l'expression qui ne dépend plus que de la force appliquée F . Cette expression est valable dans l'hypothèse d'une déformation élastique, or lors des essais sur nos échantillons nous observons une forte déformation plastique de la plaque de cuivre. Afin d'obtenir une meilleure estimation de ces énergies, nous utilisons une approche numérique (méthode aux éléments finis) qui permet de prendre en compte la plasticité du cuivre.

7.6. Simulation numérique

7.6.1. Géométrie

Comme l'assemblage a une symétrie de révolution, un modèle 2D axisymétrique convient pour la simulation de l'essai de décollement par poinçon (figure 7.11), sur lequel sont modélisés la plaque de cuivre, la rondelle en céramique et le joint de brasure.



7.6.2. Propriétés des matériaux

Le comportement de l'alumine, considéré comme élastique linéaire isotrope, dépend de deux paramètres : le module élastique E et le coefficient de Poisson ν . La loi plastique obtenue lors des essais de traction (voir Annexe 5) nous a permis de déterminer le comportement mécanique du cuivre. En ce qui concerne le joint de brasure, il est modélisé à l'aide d'éléments cohésifs disponibles dans le code de calcul ABAQUS. Ces éléments permettent une modélisation de la rupture dans le joint, incluant les phases d'amorçage et de propagation. Dans la présente étude, une loi simple de traction-séparation [26, 27] a été choisie (figure 7.12), dans laquelle l'amorçage de l'endommagement correspond à une contrainte maximale au niveau du joint $\sigma_{\max}$. Jusqu'à ce point critique, les éléments ont un comportement linéaire tel que dans la direction normale à la fissure :

$$\sigma_n = K_{nn} \cdot \delta \quad (7.4)$$

où δ – séparation,

$$K_{nn} = \frac{E}{T_0}$$

E – module de Young,

T_0 – épaisseur initiale du joint (100 μm et 200 μm).

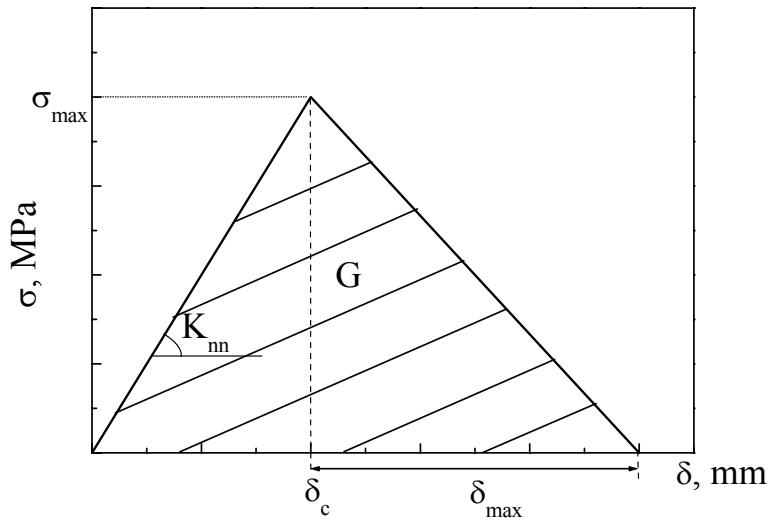


Figure 7.12. Loi de traction séparation : contrainte en fonction de l'ouverture de la fissure

La rupture finale est ensuite conditionnée par une ouverture maximale $\delta_{\max}$ à partir de l'initiation (figure 7.12). Les deux paramètres ajustables de ce modèle sont donc $\sigma_{\max}$ et $\delta_{\max}$. L'intégrale sous la courbe de la figure 7.12 correspond à l'énergie dissipée par la rupture dans le joint :

$$G = \frac{1}{2} \sigma_{\max} \cdot \left(\frac{\sigma_{\max}}{K_{nn}} + \delta_{\max} \right) = \frac{1}{2} \sigma_{\max} \cdot \delta_{\max} \quad (7.5)$$

Cette grandeur est à comparer à l'énergie d'adhérence estimée par le calcul analytique précédent. Les paramètres $\sigma_{\max}$ et $\delta_{\max}$ des éléments cohésifs sont évalués pour chaque brasure par une méthode inverse. Ils sont ajustés manuellement de sorte que les courbes simulées force-déplacement ainsi que le diamètre de décollement en fonction de la force maximale coïncident avec les courbes expérimentales correspondantes.

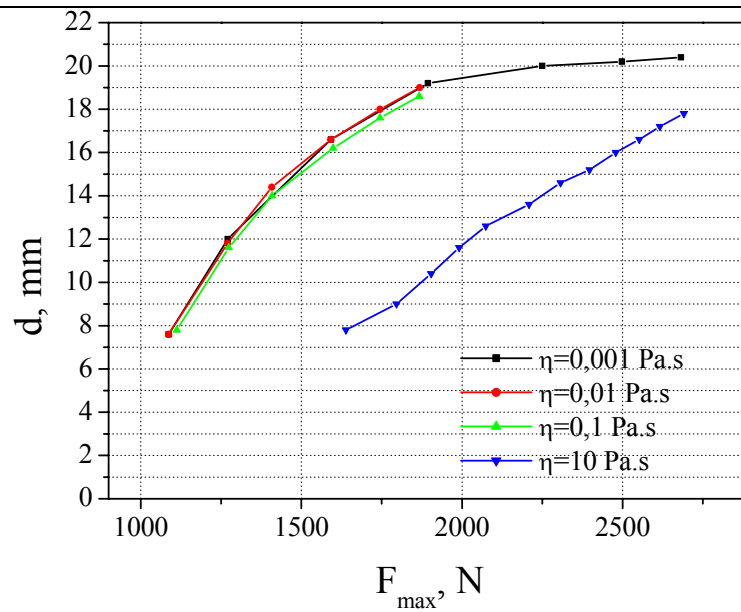


Figure 7.13. Influence de la viscosité (η) sur les courbes calculées de l'évolution du diamètre de la cloque en fonction de la force appliquée

Tableau 7.1. Propriétés des matériaux utilisées dans le calcul numérique

Matériau	E , GPa	Coefficient de Poisson, ν	α , $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Loi de comportement mécanique	Réf.
Alumine (94 %)	303	0,21	8,2	élastique linéaire	[14]
Alumine (99 %)	370	0,22	8,2		
Cuivre	132	0,3	16,7	$\sigma = H_s \varepsilon_p + \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_o) \exp(-m \varepsilon_p)$ élasto-plastique	[15]
CuAg	83	0,3	19,6	$\sigma_y = 272 \text{ MPa}$	[16]
Cusil ABA	83	0,3	18,5	éléments cohésifs	[17]
CB4	72	0,3	19,0		[17]
Encre de Ti	85	0,3	18,5		[17]

Afin de faciliter la convergence des calculs, un terme de viscosité est ajouté au comportement des éléments cohésifs. Pour nos calculs, une viscosité de l'ordre de $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ est introduite : nous avons vérifié que cette valeur permet la convergence des calculs sans en affecter le résultat final (figure 7.13).

Le tableau 7.1 récapitule toutes les données utilisées dans le calcul (E , ν , α et le type de loi de comportement mécanique) pour chaque matériau. Dans le cas de l'encre de titane nous avons pris les propriétés de brasure dont la composition est la plus proche, aucune donnée n'existant sur une brasure avec une teneur en titane si élevée.

7.6.3. Conditions limites et maillage

Pour empêcher à l'assemblage de se déplacer dans les trois directions ainsi que d'avoir des rotations, un déplacement égal à zéro dans la direction U_2 est imposé du côté du cuivre sur une zone de 10 mm à partir du bord (figure 7.11). Cette condition correspond au blocage de l'échantillon par la bride en acier lors d'un essai de décollement par poinçon.

La bille est présentée comme un corps rigide. En ce qui concerne le chargement appliqué, un déplacement est imposé à la bille dans la direction U_2 .

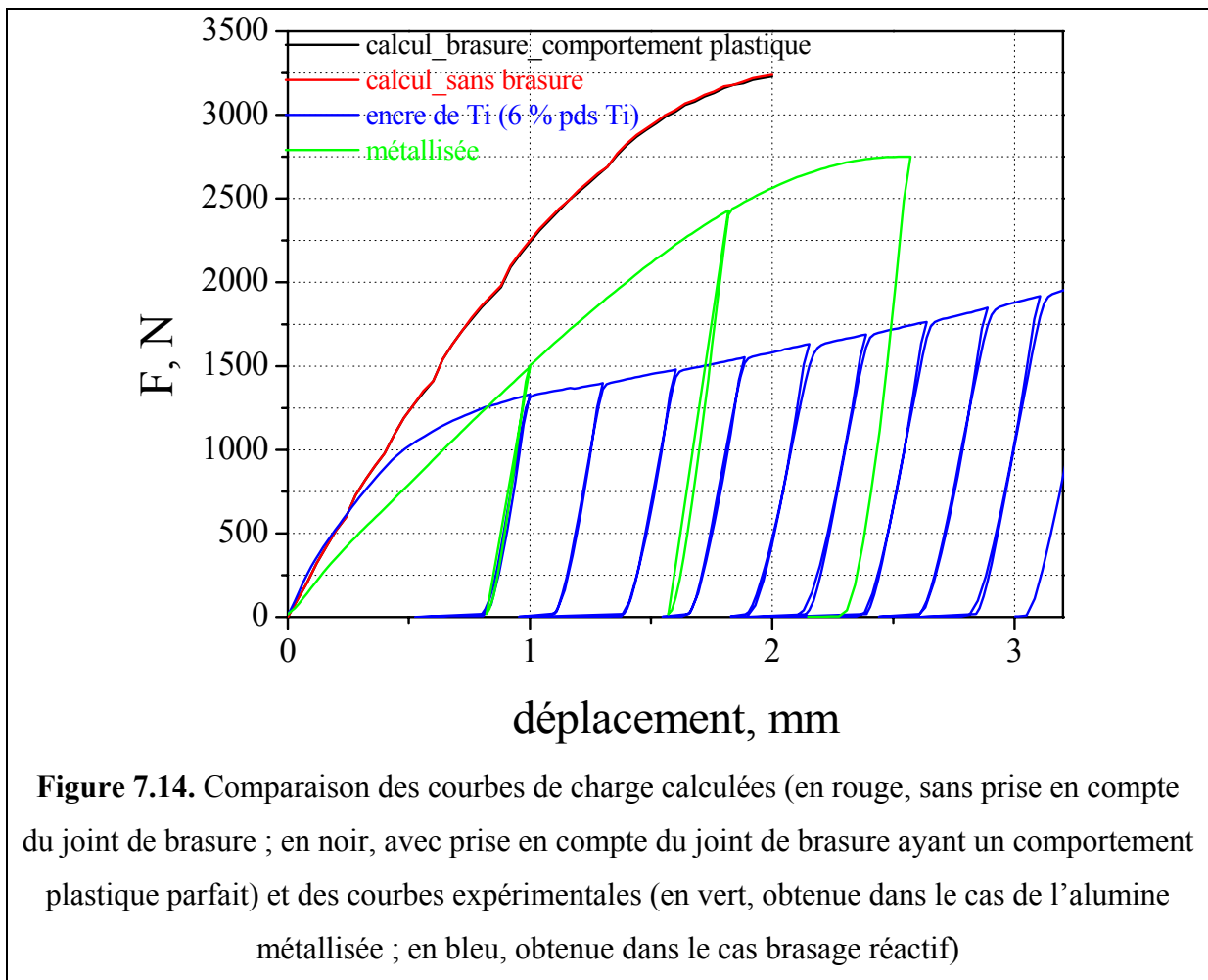
Le maillage a été raffiné dans les zones de concentration de contrainte : au contact avec la bille et au point de singularité (voir figure 7.11).

7.6.4. Résultats

Aucun décollement n'ayant été observé avec l'alumine métallisée, une modélisation de l'essai sans éléments cohésifs a été conduite. Deux calculs ont été effectués, l'un sur un assemblage cuivre/alumine sans joint et l'autre sur le même assemblage avec un comportement plastique parfait (Ag-Cu, tableau 7.1). La figure 7.14 présente les courbes de charge obtenues pour ces deux calculs en traçant la force de réaction en fonction du déplacement dans la direction 2 de la bille. On observe que l'introduction du comportement du joint n'a pas d'influence sur les résultats. Ces courbes sont proches du comportement des aluminés métallisés avec cependant une rigidité plus élevée. On note en revanche que cette rigidité est en accord avec le comportement des brasures réactives aux faibles déformations (avant que la fissure ne s'initie). Ceci laisse à penser que dans le cas de l'alumine métallisée soit le comportement du joint n'a pas été pris en compte correctement, soit le diamètre initial de la cloque est supérieur à 5 mm.

Dans le cas de la brasure CB4 avec un joint de 100 μm et une bride à 20 mm nous trouvons un jeu de paramètres (σ_{max} et δ_{max}) qui donnent des résultats en bonne corrélation avec les mesures expérimentales aussi bien du point de vue de la courbe force-déplacement

qu'en ce qui concerne l'évolution du diamètre de fissure (figure 7.15). La figure 7.16a montre la déformée obtenue après 1,5 mm de déplacement de la bille et est à comparer à l'image 7.16b présentant une coupe métallographique sur un échantillon avec la brasure CB4. On note que la forme générale de la cloque est bien reproduite, notamment la plastification du cuivre au contact avec la bille. Sur cette structure déformée, les éléments cohésifs totalement rompus apparaissent en rouge ce qui permet d'évaluer une longueur de fissure.



A partir des paramètres $\sigma_{\max}$ et $\delta_{\max}$ on calcule une énergie de rupture entre 420-470 J/m². Cette valeur paraît raisonnable si on la compare à des valeurs obtenues sur des système métal/oxyde [28, 29] même si elle ne prend pas en compte la dissipation plastique dans le joint. En effet le joint est constitué d'un alliage ductile qui doit se déformer plastiquement lors de l'essai et l'énergie ainsi dissipée est incluse dans l'énergie de rupture des éléments cohésifs. Pour corriger cet effet il faudrait choisir un autre modèle pour les éléments cohésifs

tenant compte de la plasticité ou placer les éléments cohésifs à l'interface entre le joint et la céramique et modéliser le joint avec une loi élasto-plastique [30, 31].

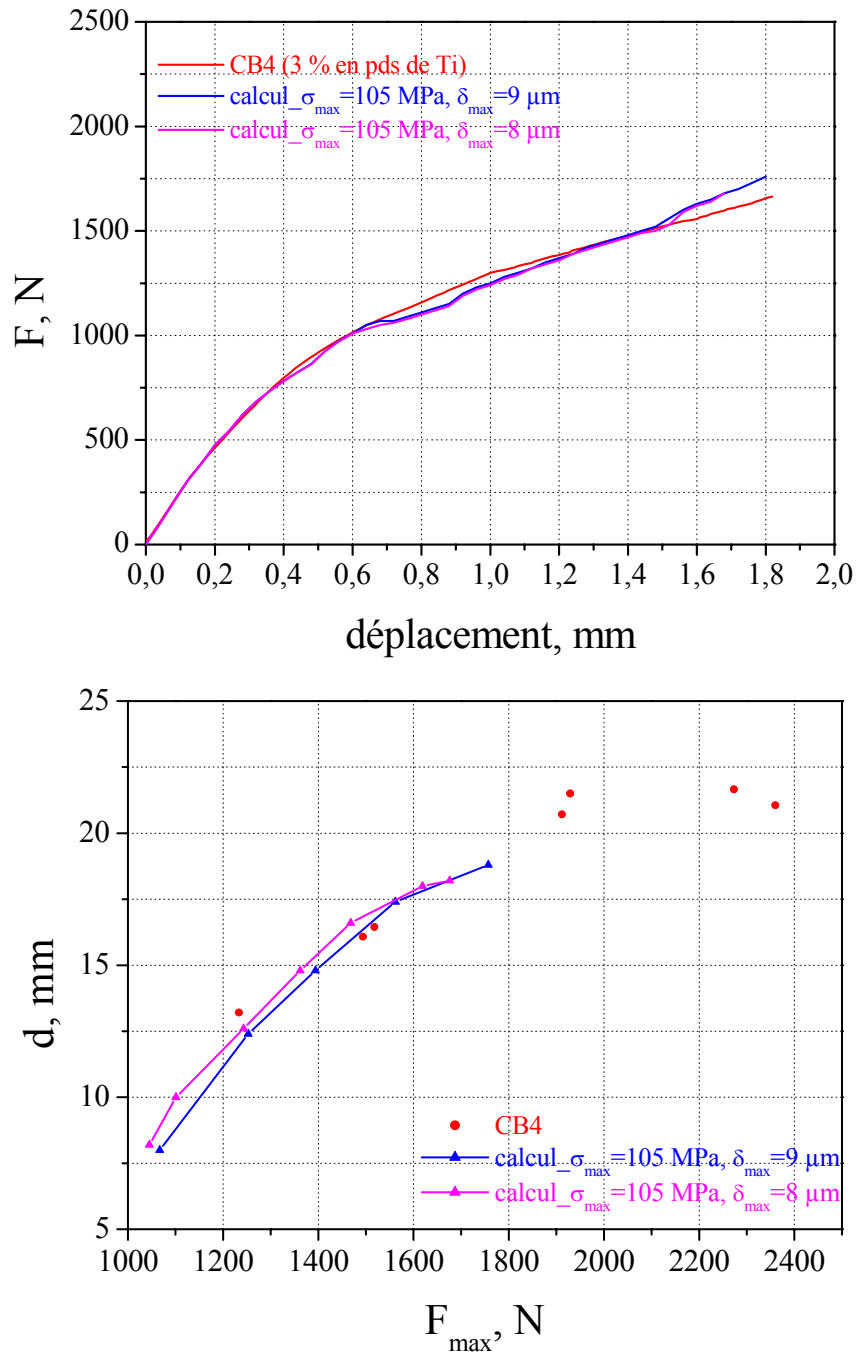


Figure 7.15. Comparaison de la courbe rouge (a) $F(d)$ et (b) $d(F_{\max})$ obtenue expérimentalement dans le cas d'une brasure CB4 (3 % en poids de Ti) à 100 μm d'épaisseur et des courbes bleue et rose calculées à l'aide du logiciel ABAQUS pour différentes valeurs de $\sigma_{\max}$ et $\delta_{\max}$

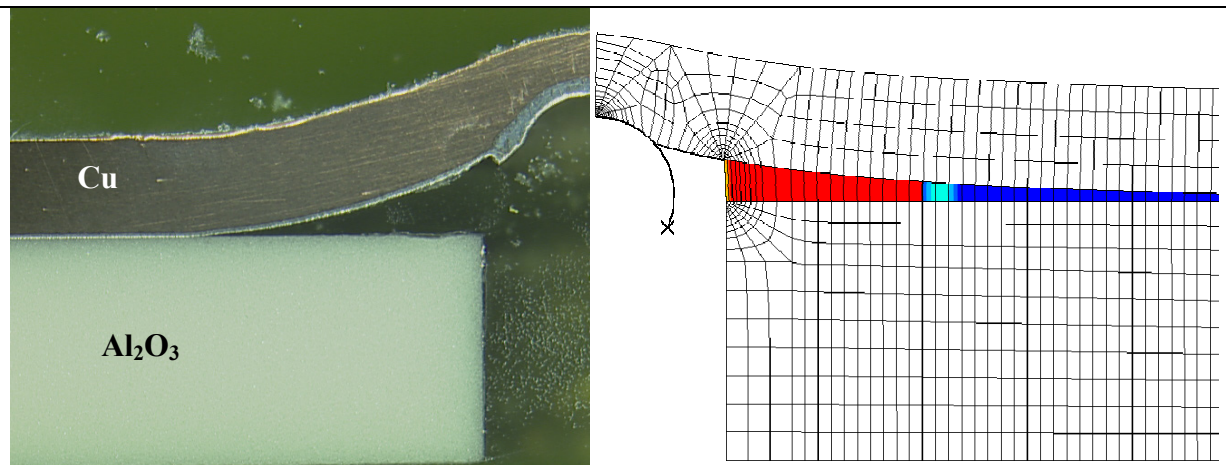


Figure 7.16. Déformée de l'assemblage cuivre/alumine brasé à l'aide d'une brasure CB4 obtenue (a) expérimentalement, (b) par calcul avec le logiciel ABAQUS après un déplacement de la bille de 1,5 mm. En rouge sont représentés les éléments cohésifs totalement rompus.

7.7. Conclusions du chapitre 7

L'objectif recherché lors de la transposition de l'essai de décollement par poinçon à l'étude des brasures a été atteint, puisqu'il conduit à une fissuration progressive à l'interface joint/céramique. De plus les résultats obtenus montrent une sensibilité à la composition en titane des brasures réactives : les brasures à 3 et 6 % en poids de titane donnent des résultats similaires supérieurs à ceux obtenus sur la brasure à 1,75 % en poids de titane. La tendance observée alors est différente de celle obtenue avec l'essai de traction mais dans le cas de cet essai l'évolution de la résistance du joint est liée à la formation d'intermétalliques pour des teneurs en titane supérieures à 4,5 % en poids. Cette modification de la microstructure ne se reproduit pas dans le cas des échantillons réalisés pour l'essai de décollement par poinçon. Par contre, une augmentation de l'épaisseur du joint de 100 à 200 μm n'a pas d'effet mesurable comme observé lors des essais de traction.

Des améliorations pourraient être apportées au dispositif expérimental notamment un système de mesure de la taille de cloque *in-situ*. Ceci permettrait d'une part l'étude de métaux moins ductiles que le cuivre ou des épaisseurs plus élevées de métal, pour lesquels la déformation plastique de la cloque ne permet plus une mesure *ex-situ* de la taille de fissure. Cela permettrait également de se limiter à des déformations élastiques et ainsi de pouvoir appliquer des expressions analytiques pour le calcul de l'adhérence.

L'étude numérique montre que les éléments cohésifs peuvent être utilisés pour l'étude des brasures et donne des résultats encourageants pour la brasure CB4 pour laquelle une énergie d'adhérence de l'ordre de 450 J/m^2 a pu être estimée. Nous rappelons que l'énergie d'adhésion thermodynamique dans ce type de système est de l'ordre de 1 J/m^2 . Comme prévu, l'énergie d'adhérence résulte pour l'essentiel de phénomènes dissipatifs présents dans le système. Une approche similaire pourrait être conduite sur les brasures Cusil ABA et l'encre de titane afin de pouvoir classer ces brasures en fonction de leur énergie d'adhérence. Le choix de modéliser le joint par des éléments cohésifs a permis de dissocier l'énergie dissipée par la déformation plastique du cuivre de celle dissipée par la fissuration. Cependant une partie de l'énergie est probablement également dissipée plastiquement dans le joint : pour prendre en compte cette dissipation, les éléments cohésifs doivent être placés à l'interface joint/céramique et le joint est alors modélisé par une couche élasto-plastique.

Références de la partie IV

- [1] Howe J.M., International Materials Reviews, 1993, 38, 5, p.257.
- [2] Cho H.C., Yu J., Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 26, p.797.
- [3] Paiva O.C., Barbosa M.A., Journal of Materials Science, 1997, 32, p.653.
- [4] Oyama, T., Stribe, K., DVS-Berichte, 1998, 192 (Hart- und Hochtemperaturloten und Diffusionsschweissen), p.94.
- [5] Cassidy, R.T., Pence, R.E., Moddeman, W.E., Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1989, 10(11-12), p.1582.
- [6] Barry C.J., Leatherman G.L., Br. Ceram. Trans. J., 1992, 91, p.83.
- [7] Cho H.C., Yu J., Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 26, p.797.
- [8] Yang S.H., Kang S., Journal of Materials Research, 2000, 15, 10, p.2238.
- [9] Vianco P.T., Stephens J.J., Hlava P.F. and Walker C.A., Welding Research, 2003, p.268s.
- [10] Cazajus V., Lorrain B., Weleman H., Karama M., Advances in Science and Technology, 2006, 45, p. 1543.
- [11] Nono M.C.A., Barroso J.J., Castro P.J., Materials Sciences and Engineering A, 2006, 435-436, p.602.
- [12] Paiva O.C., Barbosa M.A., Materials Sciences and Engineering A, 2008, 480, p.306.
- [13] Voytovych R., Robaut F., Eustathopoulos N., Acta Materialia, 2006, 54, p.2205.
- [14] Fiche technique, Ceramic Properties Standard, CoorsTek Amazing Solutions.
- [15] Catalogue des matériaux, Cuivre OFHC, 1997.
- [16] Fiche technique, Alloys by Mechanical & Physical Properties, Wesgo Metals.
- [17] Lovato G., Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 1995.
- [18] Ashby M.F., Jones D.R.H., Matériaux, 2. Microstructure et mise en œuvre, traduit par Brechet Y., Courbon J., Dupeux M., DUNOD, Paris, 1991.
- [19] Cazajus V., Thèse INP Toulouse, 2007.
- [20] Nicholas M.G., Proceedings of NATO Advanced Research Workshop on Interfacial Science in Ceramic Joining, Series 3: High Technology, 1998, 58, p.97.
- [21] Wan K.-T., Liao K., Thin Solid Films, 1999, 352, p.167.
- [22] O'Brien E.P., Goldfarb S., White C.C., J. Adhesion, 2005, 81, p.599.
- [23] Jensen H.M., Eng. Fract. Mech., 1991, 40, p.475.

- [24] Dupeux M., Bosseboeuf A., Proceedings of NATO Advanced Research Workshop on Interfacial Science in Ceramic Joining, Series 3: High Technology, 1998, 58, p.319.
- [25] Wan K.-T., J. Adhesion, 1999, 70, p.209.
- [26] Cornec A., Scheider I., Schwalke K.H., Eng. Fract. Mech., 2003, 70, p.1963.
- [27] Abaqus Inc., 2006, Cohesive elements, ABAQUS 6.6 Analysis User's Manual, Pawtucket, U.S.A.
- [28] Toscan F., Thèse INP Grenoble, 2004.
- [29] Thery P.-Y., Thèse, Université Joseph Fourier, 2007.
- [30] Tvergaard V., Hutchinson J.W., Philosophical Magazine A, 1994, 70, 4, p.641.
- [31] Tvergaard V., Engineering Fracture Mechanics, 2003, 70, p.1859.

Conclusions et perspectives

Ce travail a porté sur les assemblages intervenant dans les ampoules à vide, assemblages du type métal/métal et métal/alumine.

Assemblages métal/métal

Nous rappelons que pour ces assemblages les objectifs que nous nous sommes fixés étaient de diminuer la température de brasage de 980 °C à une température inférieure à 900 °C et de remplacer l'acier 316L très coûteux par un autre acier, en particulier par l'acier 321 (voir introduction).

La solution proposée est résumée dans le tableau 1. Nous avons montré qu'il était tout à fait possible de braser à 860 °C, voire à 820 °C, à condition d'opérer avec un vide de bon niveau (10^{-4} Pa). Nous avons également montré que si l'acier 316L conduit à d'excellentes propriétés de mouillage et de brasage à 860 °C, l'acier 321 conduit aussi à des résultats très satisfaisants. Notons que si le choix final portera sur ce dernier acier, une température de brasage plus proche de 860 °C que de 820 °C s'impose.

Tableau 1. Paramètres de brasage pour des liaisons métal/métal. Quand deux solutions sont possibles, la meilleure solution est soulignée.

	Solution actuelle	Solution proposée
Température, °C	980 °C	820 – <u>860</u>
Temps de brasage, min	15	<u>15</u> – 30
Alliage de brasure	NiCuMn	Eutectique CuAg
Niveau de vide, Pa	10^{-4}	10^{-4}
Epaisseur de la brasure, μm	100	100
Acier (soufflet)	316L	321

Sur un plan plus fondamental nous avons mis en évidence que la désoxydation des aciers inoxydables sous vide se fait par le carbone contenu dans l'acier. De ce fait tout élément d'alliage de l'acier présentant une forte affinité pour le carbone, rend plus difficile la désoxydation et par voie de conséquence détériore la mouillabilité et la brasabilité. De façon plus générale nous avons montré que dans une expérience classique de goutte posée le processus d'étalement des alliages non réactifs ou faiblement réactifs sur un acier sous vide

secondaire a lieu en trois étapes : (i) un étalement non réactif très rapide (vitesse de la ligne triple U de l'ordre du m/s), (ii) un étalement contrôlé par la désoxydation de l'acier sensiblement plus lent (U de l'ordre de $10^2 \mu\text{m/s}$) et (iii) un étalement du type dissolutif encore plus lent ($U \sim 1 \mu\text{m/s}$).

Assemblage métal/céramique

C'est sur cette liaison qu'a porté la majeure partie de cette étude. Nous rappelons les deux questions posées concernant la liaison métal/céramique : (i) Peut-on obtenir par brasage réactif, des joints cuivre/alumine étanches ayant des propriétés mécaniques comparables à celles des liaisons réalisées par le procédé classique utilisant l'alumine métallisée ? (ii) Peut-on obtenir par brasage réactif à encre de titane les mêmes résultats qu'avec les brasures bien plus coûteuses en feuillet de CuAgTi ?

Nous résumons dans la dernière colonne du tableau 2 la solution optimale en brasage réactif issue de cette étude. La teneur proposée en titane de l'alliage est 3 % en poids. Avec une teneur bien plus faible (de l'ordre de 1 % en poids voire moins), la chimie interfaciale n'est plus stable. Avec des teneurs en titane élevées (4 % en poids et plus) on peut former dans le joint des intermétalliques susceptibles d'abaisser les performances mécaniques du joint. Le vide utilisé dans ce travail de 10^{-4} Pa, imposé par l'application visée, est largement suffisant pour le brasage. Il est important de noter que pour le brasage un vide de l'ordre de 10^{-3} Pa pourrait suffire. Quant aux questions précédentes, la réponse à la première est : la résistance en traction d'une ampoule fermée par brasage réactif est plus faible *mais proche* de celle obtenue par la solution actuelle. Sur ce point la nouvelle solution est jugée comme satisfaisante compte tenu de la sollicitation mécanique relativement limitée du joint brasé dans l'ampoule. Pour ce qui est de la deuxième question, nous avons montré que le brasage réactif à encre de titane donnait des résultats identiques à ceux obtenus par des brasures en feuillet CuAgTi contenant la même teneur en titane. Enfin nous remarquons que les conditions de température, de temps de brasage, de teneur en titane et d'épaisseur de joint définissent une solution techniquement stable. En effet, à la vue de l'ensemble des résultats obtenus, des fluctuations limitées de chacun de ces paramètres, fluctuations inévitables dans la pratique industrielle, ne sont pas susceptibles de provoquer une détérioration importante des performances techniques (étanchéité et résistance mécanique) du joint brasé.

Par ailleurs, en comparant les tableaux 1 et 2, on peut facilement conclure que le brasage métal/métal et cuivre/alumine en une seule opération est tout à fait possible en choisissant pour paramètres de température et de durée de brasage : $T=850\text{ °C}$ et $t=15\text{ min}$.

Tableau 2. Paramètres de brasage pour la liaison Cu/alumine. Quand deux solutions sont possibles, la meilleure solution est soulignée

	Solution actuelle	Solution proposée
Température, °C	850	820 – <u>850</u>
Temps de brasage, min	15	<u>15</u> – 60
Alliage de brasure	Eutectique Cu-Ag	Eutectique CuAg-Ti
Teneur en titane, % en poids	-	2,5 – <u>3,0</u>
Niveau de vide, Pa	10^{-4}	10^{-3} – 10^{-4}
Epaisseur de la brasure, μm	100	100
Force à la rupture*, N	F_1	$(0,7-0,75)F_1$

* configuration ampoule

Sur le plan de la recherche fondamentale nous avons mis l'accent sur deux points, la dynamique du mouillage de l'alumine par des alliages réactifs CuAgTi et la détermination de l'énergie de propagation de fissure dans les joints brasés. Sur le premier point, grâce à la technique de goutte déposée, nous avons pu proposer une description originale de l'étalement des gouttes CuAgTi sur l'alumine. Cet étalement a lieu en trois étapes avec des temps caractéristiques t_s très différents : un étalement non réactif ($t_s \sim 1\text{ ms}$), un étalement provoqué par adsorption du titane à l'interface métal liquide/alumine ($t_s \sim 10^2\text{ ms}$) et enfin un étalement réactif dû à la formation à l'interface d'une couche continue du composé de caractère métallique $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ ($t_s \sim 10^2\text{ s}$).

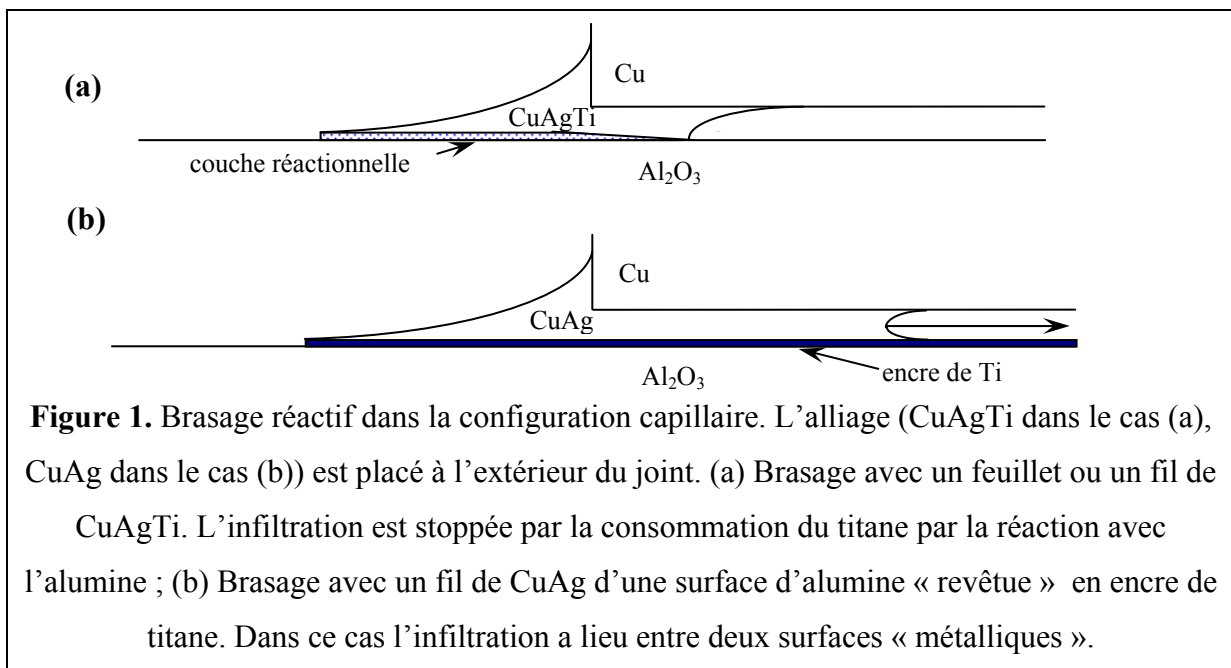
Quant à la physicochimie du brasage nous avons montré l'importance de la petite taille du système, qui est à l'origine d'une instabilité des couches réactionnelles dans le domaine des faibles teneurs en titane. Nous avons montré que les deux facteurs déterminant la microstructure des joints brasés sont (i) la *dissolution du cuivre*, qui diminue l'activité thermodynamique du titane et transforme la microstructure eutectique initiale de la brasure en une microstructure mixte dendritique-eutectique et (ii) la *teneur en titane*, élément qui favorise la dissolution du cuivre et, au delà d'une certaine valeur, conduit à la formation d'intermétalliques Cu-Ti. Ces facteurs semblent toutefois n'avoir que peu d'influence sur la chimie interfaciale qui dans le domaine exploré (entre 1 et 10 % en poids de titane) est

constituée de deux couches : une couche submicronique de Ti_xO formée du côté de l'alumine, et une couche micronique du composé $Ti_3(Cu,Al)_3O$ formée du côté de l'alliage.

Sur ce type de systèmes nous avons appliqué avec succès un essai de décollement par poinçon qui a conduit à un classement de tenue mécanique de l'interface joint/céramique en fonction de la teneur en titane de la brasure. Par ailleurs le couplage des essais expérimentaux à une étude numérique aux éléments finis avec éléments de zone cohésive a permis de calculer une énergie de 450 J/m^2 pour une brasure CuAgTi contenant 3 % en poids de titane.

Perspectives

Dans ce travail le brasage réactif cuivre/alumine a été réalisé toujours dans la configuration « sandwich ». Pour un certain nombre d'applications, en particulier celles faisant intervenir des géométries complexes, le brasage capillaire (figure 1.20, chapitre 1) est une solution très attractive. A notre connaissance aucune étude publiée à ce jour ne fait état de brasage réactif en configuration capillaire. La raison pour cela est que le brasage capillaire nécessite l'infiltration de la brasure sur de longues distances. Cette infiltration est bien évidemment impossible quand on utilise des feuillets ou des fils de brasure CuAgTi pour cause d'épuisement de soluté réactif (figure 1a). Cet épuisement n'a pas en principe lieu dans le cas où l'alumine est couverte d'une couche sérigraphiée de titane (figure 1b).



Le brasage réactif capillaire ne manquera sans doute pas de créer des difficultés. Ainsi la question comment sérigraphier des surfaces complexes sera posée. De plus, l'interaction Cu-Ti lors de l'infiltration pourra conduire, si la température n'a pas été correctement choisie, à un appauvrissement de l'alliage en cuivre résultant d'une solidification prématurée de l'alliage. Malgré ces réticences le brasage réactif capillaire, qui peut en principe être réalisé grâce à l'encre de titane, est susceptible de trouver de nombreuses applications.

Comment on peut utiliser les conclusions de ce travail relatif au couple cuivre/alumine à un autre partenaire métallique de l'alumine (par exemple l'acier) ? Outre les problèmes de compatibilité thermomécanique, la question de la compatibilité physicochimique se pose. En effet ce travail a confirmé la forte influence des interactions entre le partenaire métallique et l'alliage de brasure sur la microstructure du joint et la réactivité aux interfaces. La thermodynamique peut fournir sur ce point des indications intéressantes, qualitatives ou dans le meilleur des cas semiquantitatives. Compte tenu de la complexité des systèmes polyconstitués impliqués, pour aller plus loin l'approche expérimentale s'impose en privilégiant des géométries simples.

La solution établie dans ce travail pourrait être utilisée directement dans le brasage réactif de composants métalliques avec l'alumine. En effet le cuivre sous forme de feuillet d'épaisseur millimétrique pourra s'intercaler entre le composant métallique et la céramique (figure 2).

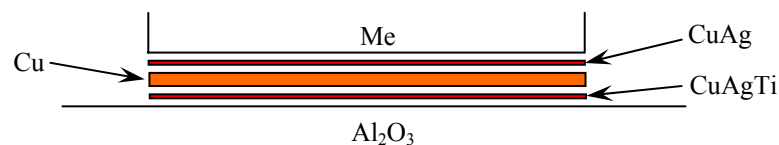


Figure 2. Brasage réactif d'un composant métallique Me avec l'alumine à l'aide d'un intercalaire de cuivre

Sur le plan physicochimique, cet intercalaire jouera le rôle de barrière de diffusion tandis que sur le plan mécanique, il pourra dissiper, par déformation plastique, les contraintes thermomécaniques créées par le couple métal/alumine. Les essais de poinçon seront d'une grande utilité pour mesurer l'adhérence joint/céramique en prenant soin de modéliser chaque couche intermédiaire (intercalaire et alliage de brasure) afin d'en évaluer la dissipation plastique. Toutefois on est conscient que la réponse mécanique dépendra non seulement des propriétés du joint mais aussi de tous les matériaux constituant l'assemblage et de la

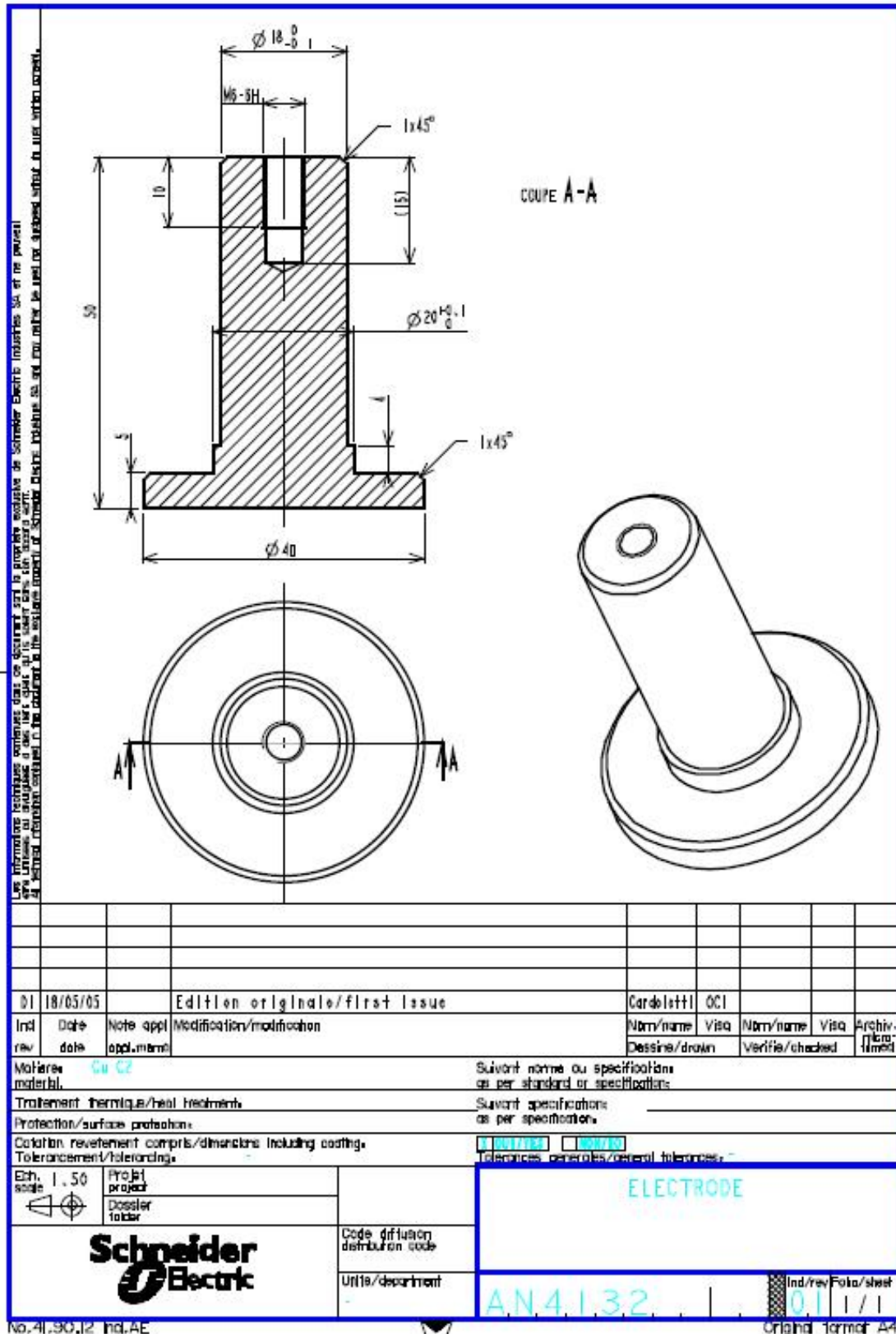
géométrie de l'objet. Un travail important dans ce domaine reste donc à accomplir pour les années à venir.

Annexes

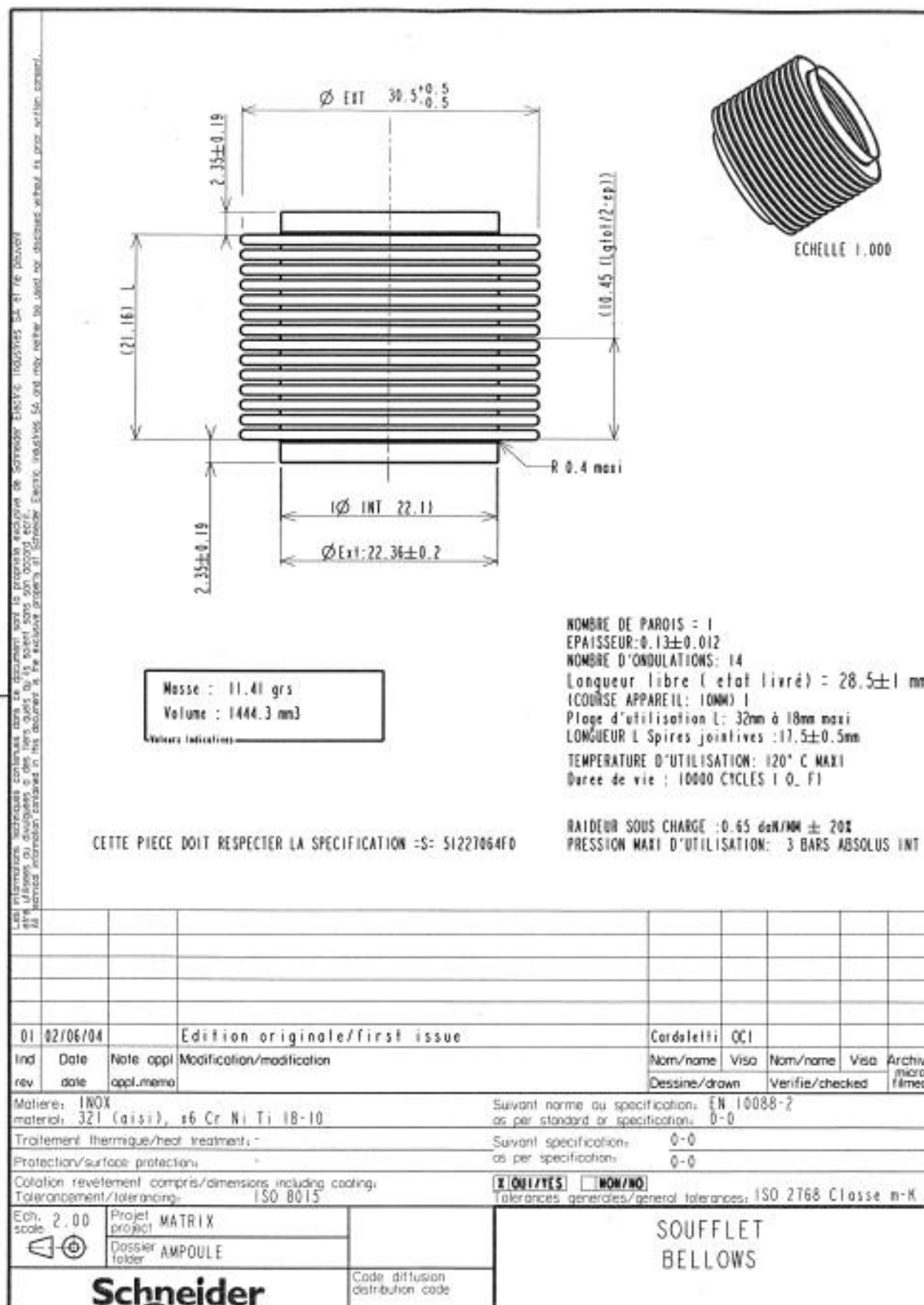
Annexe 1 : Plans des pièces métalliques pour l'assemblage Métal/Métal.....	253
Annexe 2 : Calcul de la consommation de titane Δx_{Ti} (en % poids) pour former 1 μm de M_6O pour un joint d'épaisseur L.....	257
Annexe 3 : Sérigraphie de l'encre de titane.....	259
Annexe 4 : Plan du capot en cuivre.....	261
Annexe 5 : Traction du cuivre.....	263
Annexe 6 : Simulation des contraintes résiduelles et de l'essai de traction sur la géométrie ampoule.....	267
Annexe 7 : Liste des communications faites sur ce travail à ce jour.....	271

Annexe 1 : Plans des pièces métalliques pour l'assemblage Métal/Métal

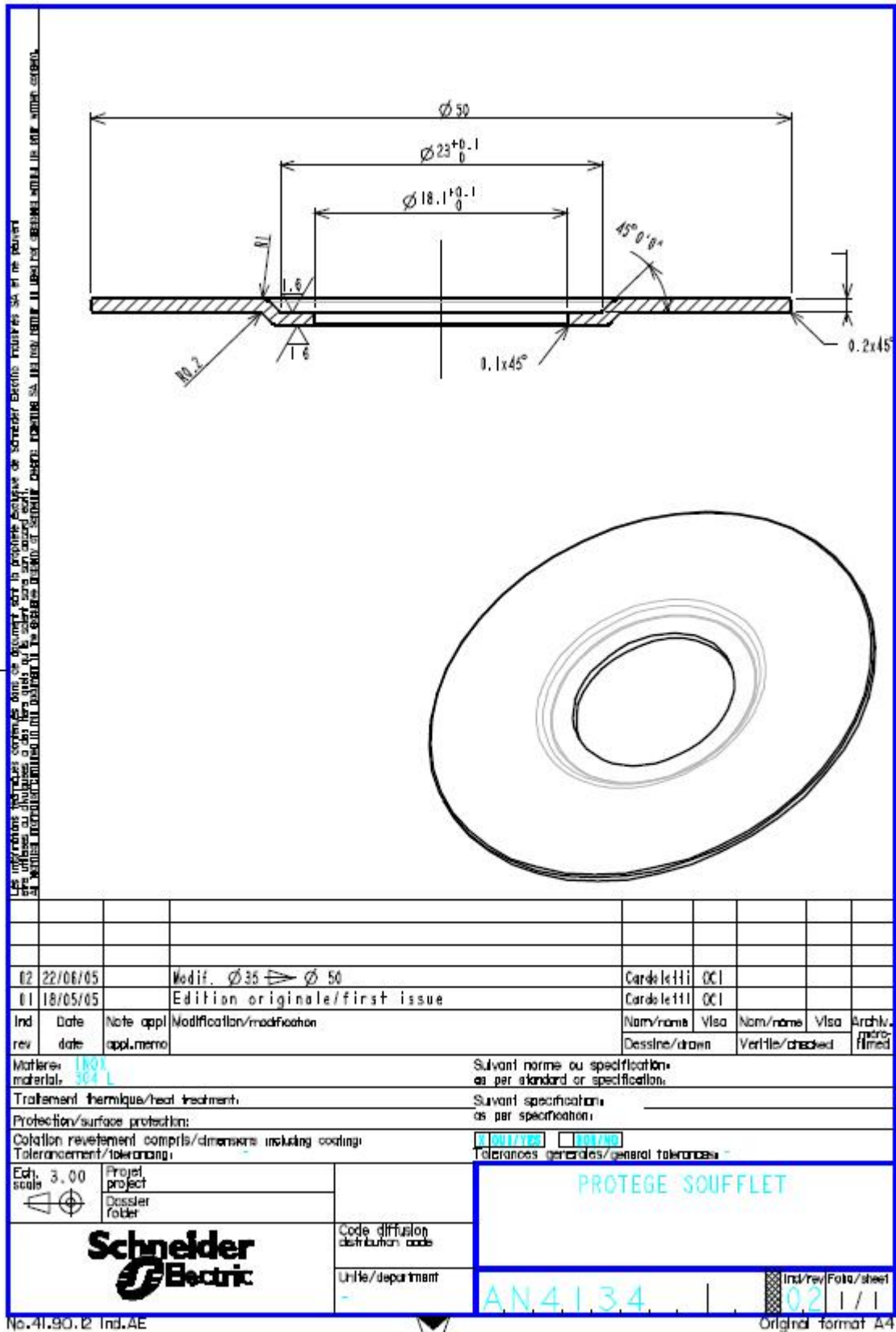
Electrode en cuivre



Soufflet (aciers 316L et 321)



Protège soufflet (acier 304 L)



Annexe 2 : Calcul de la consommation de titane Δx_{Ti} (en % poids) pour former 1 μm de M_6O pour un joint d'épaisseur L

On considère que le joint brasé a pour épaisseur $L=100\mu m$.

Masses molaires : $M_{Ti}=48$ g/mole, $M_O=16$ g/mole, $M_{Cu}=63,5$ g/mole.

Hypothèse : la couche réactionnelle est formée par le composé Cu_3Ti_3O (M_6O)

– 3 atomes de Ti pour 3 atomes de Cu, 3 atomes de Ti et 1 atome de O,

– $\frac{3 \times M_{Ti}}{N_A}$ g de Ti pour $\frac{M_{M_6O}}{N_A} = \frac{3 \times M_{Ti} + M_O + 3 \times M_{Cu}}{N_A}$ g de Cu_3Ti_3O (N_A – nombre d'Avogadro).

La masse de titane m_{Ti} contenu par cm^2 dans la couche réactionnelle d'épaisseur 1 μm (10^{-4} cm) est donnée par l'équation suivante :

$$m_{Ti} = (1cm^2 \times 10^{-4} cm) \times \rho_{M_6O} \times \frac{3M_{Ti}}{M_{M_6O}} \quad (1)$$

où $\rho_{M_6O} = 6 \frac{g}{cm^3}$ densité de la couche réactionnelle estimée à partir de $\rho_{TiO} = 5 \frac{g}{cm^3}$,

$\rho_{Ti} = 4,5 \frac{g}{cm^3}$, $\rho_{Cu} = 8,9 \frac{g}{cm^3}$ et $\rho_{Cu_2O} = 6 \frac{g}{cm^3}$.

Le joint d'épaisseur 100 μm (10^{-2} cm) est constitué de l'eutectique cuivre-argent dont la masse contenue par cm^2 s'exprime :

$$m_{CuAg} = (1cm^2 \times 10^{-2} cm) \times \rho_{CuAg} \quad (2)$$

où $\rho_{CuAg} = 9,77 \frac{g}{cm^3}$.

La consommation de titane Δx_{Ti} (en % poids) pour former 1 μm de M_6O pour un joint d'épaisseur 100 μm est obtenue par l'équation :

$$\Delta x_{Ti} = \frac{m_{Ti}}{m_{CuAg} + m_{Ti}} \times 100 \quad (3)$$

Application numérique :

$$m_{Ti} = (1 \times 10^{-4}) \times 6 \times \frac{3 \times 48}{3 \times 48 + 16 + 3 \times 63,5} = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ g ;}$$

$$m_{CuAg} = (1 \times 10^{-2}) \times 9,77 = 9,77 \cdot 10^{-2} \text{ g ;}$$

$$\Delta x_{Ti} = \frac{2,47 \cdot 10^{-4}}{9,77 \cdot 10^{-2} + 2,47 \cdot 10^{-4}} = 0,3 \text{ \% en poids.}$$

Conclusion :

Pour former 1 micron du composé M_6O dans un joint d'épaisseur 100 μm , il faut consommer 0,3 % en poids de titane.

Annexe 3 : Sérigraphie de l'encre de titane

Pour les échantillons utilisant la brasure avec l'encre de titane, le dépôt d'encre a été fait automatiquement à l'aide d'une machine à sérigraphie « Presco » (figure 1). La technique de sérigraphie est la suivante. On vient placer des plaquettes en alumine sous un pochoir ayant pour motif un carrée de 20 x 20 mm dont la surface correspond à la zone à sérigraphier. On dépose ensuite l'encre de titane sur le pochoir et la machine balaye le pochoir (figure 2). On a alors déposé une couche de titane uniforme sur les plaquettes en alumine. Pour éliminer le solvant organique, on chauffe ensuite les échantillons dans une étuve à 100 °C pendant 10 minutes. Pour doser la teneur en titane de la brasure CuAg+Ti, on prend une référence de masse de brasure CuAg, on dépose ensuite l'encre de titane puis on contrôle la masse de titane déposée pour qu'elle corresponde au pourcentage visé de la masse totale de la brasure.

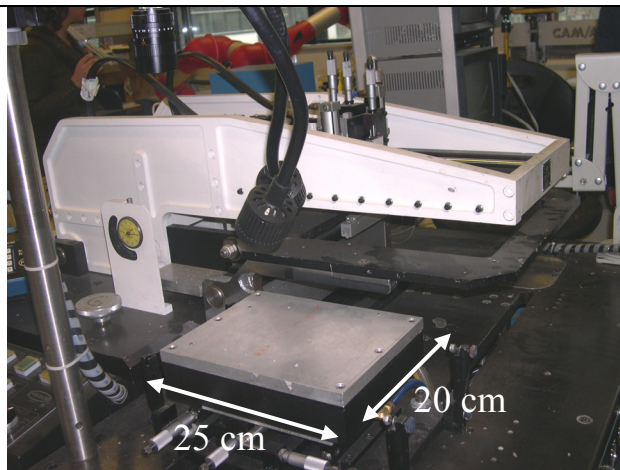


Figure 1. Machine à sérigraphie « Presco »

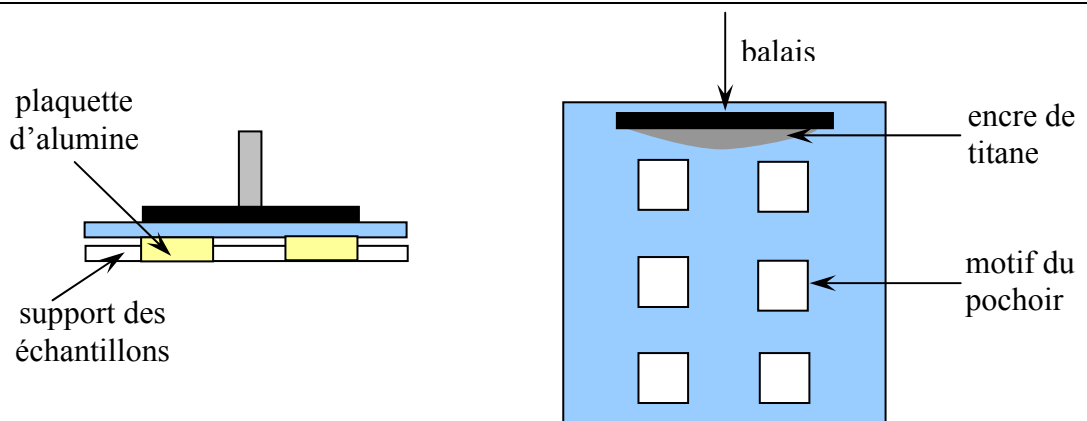
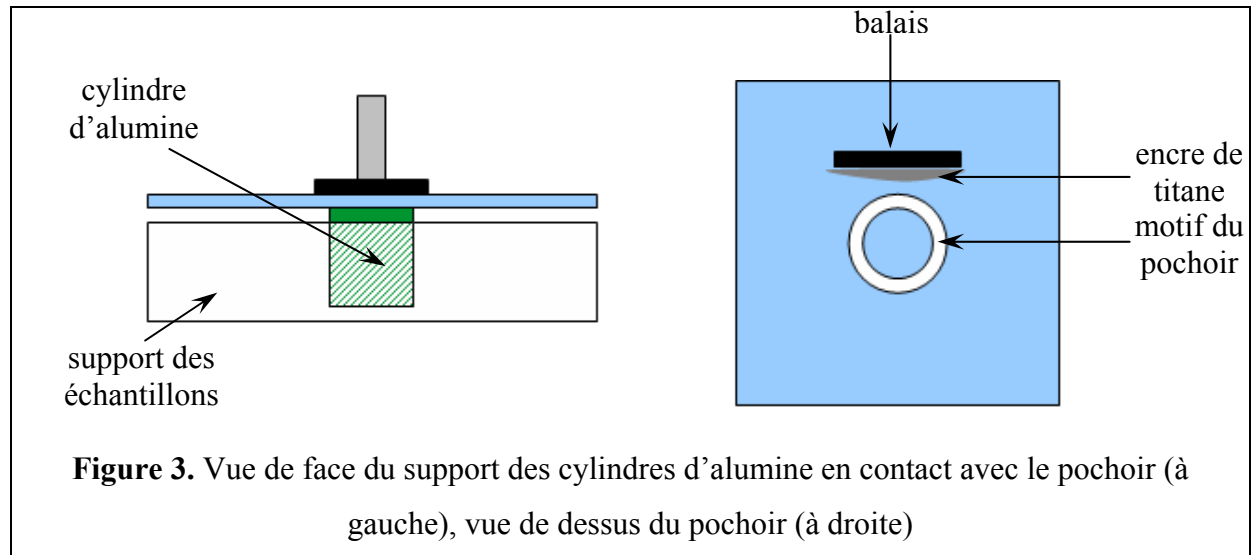
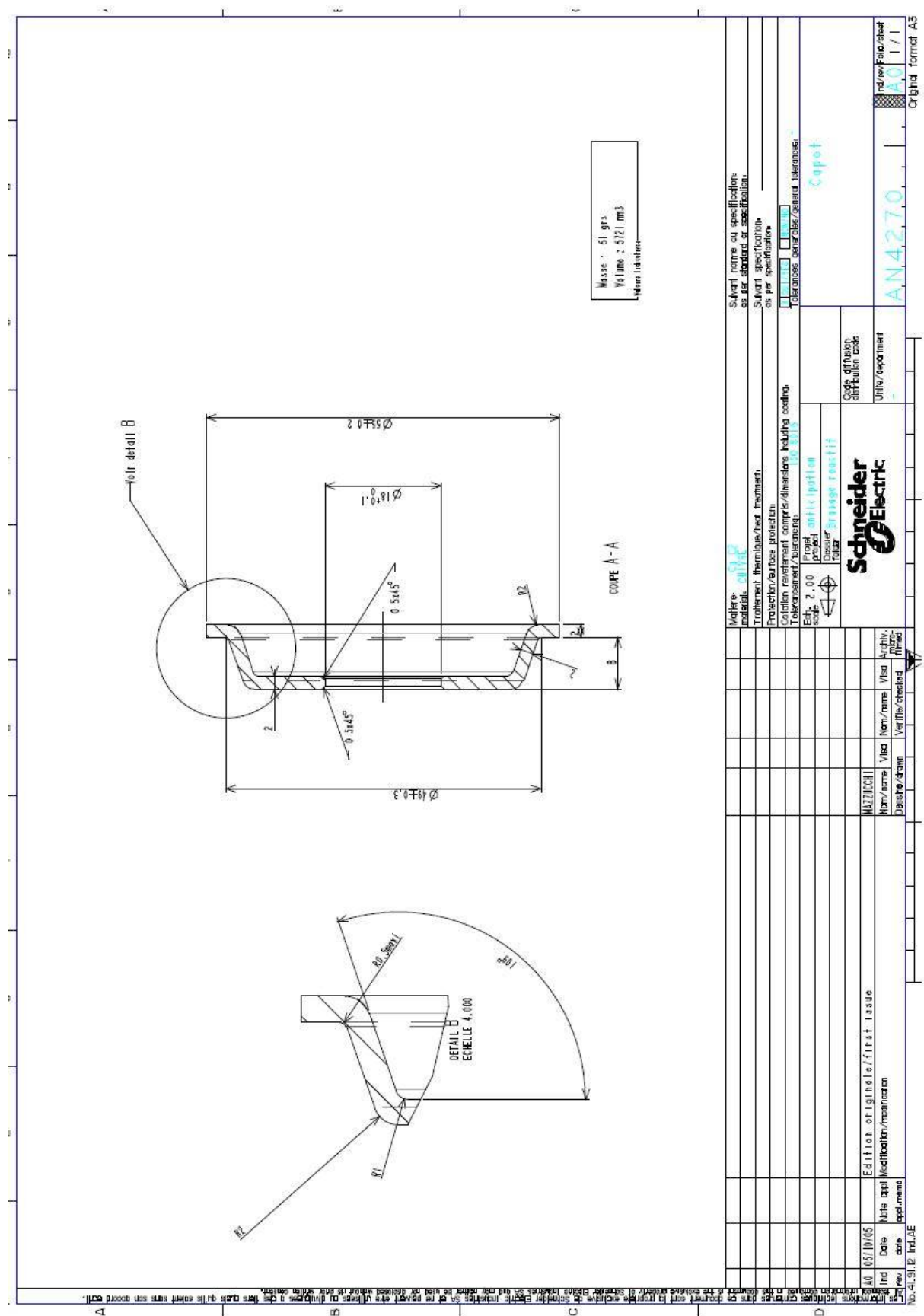


Figure 2. Vue de face du support des plaquettes d'alumine en contact avec le pochoir (à gauche), vue de dessus du pochoir (à droite)

Quant à la sérigraphie des cylindres en alumine ou encore des disques en alumine (ces deux types d'échantillons ont été utilisés pour des essais mécaniques), le pochoir a pour motif un anneau dont l'épaisseur correspond à la zone à sérigraphier (figure 3).



Annexe 4 : Plan du capot en cuivre



Annexe 5 : Traction du cuivre

Afin de réaliser les simulations numériques de l'essai de décollement par poinçon, nous avons besoin de caractériser le comportement plastique du cuivre. Pour cela quatre éprouvettes ont été découpées à partir d'une plaque de cuivre OFCH (99,99 %) de 2 mm d'épaisseur, la zone utile de l'éprouvette étant une section rectangulaire avec des côtés de 10 mm et de 2 mm sur une longueur de 57 mm. On leur fait subir ensuite le même cycle thermique utilisé pour le brasage, à savoir une montée à 750 °C avec une vitesse de 20 °C/min, puis un palier de 40 min, ensuite une montée à la température de brasage de 850 °C avec un maintien de 15 min à cette température. Le cycle se termine par un refroidissement contrôlé avec une vitesse moyenne de 20 °C/min. Ensuite, une introduction d'un flux de gaz (Ar froid) à 400 °C est réalisée afin d'accélérer le refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Les essais de traction sont réalisés à vitesse de déplacement constante égale à 0,5 mm/min. Pour les essais à faible déformation, un extensomètre est utilisé. Pour les essais à forte déformation, une correction de la rigidité de la machine est appliquée aux courbes force-déplacement présentées sur la figure 1a. Pour évaluer une loi de comportement du matériau, il est nécessaire de transformer les courbes force-déplacement en courbes contrainte-déformation. La déformation vraie s'exprime selon la formule suivante :

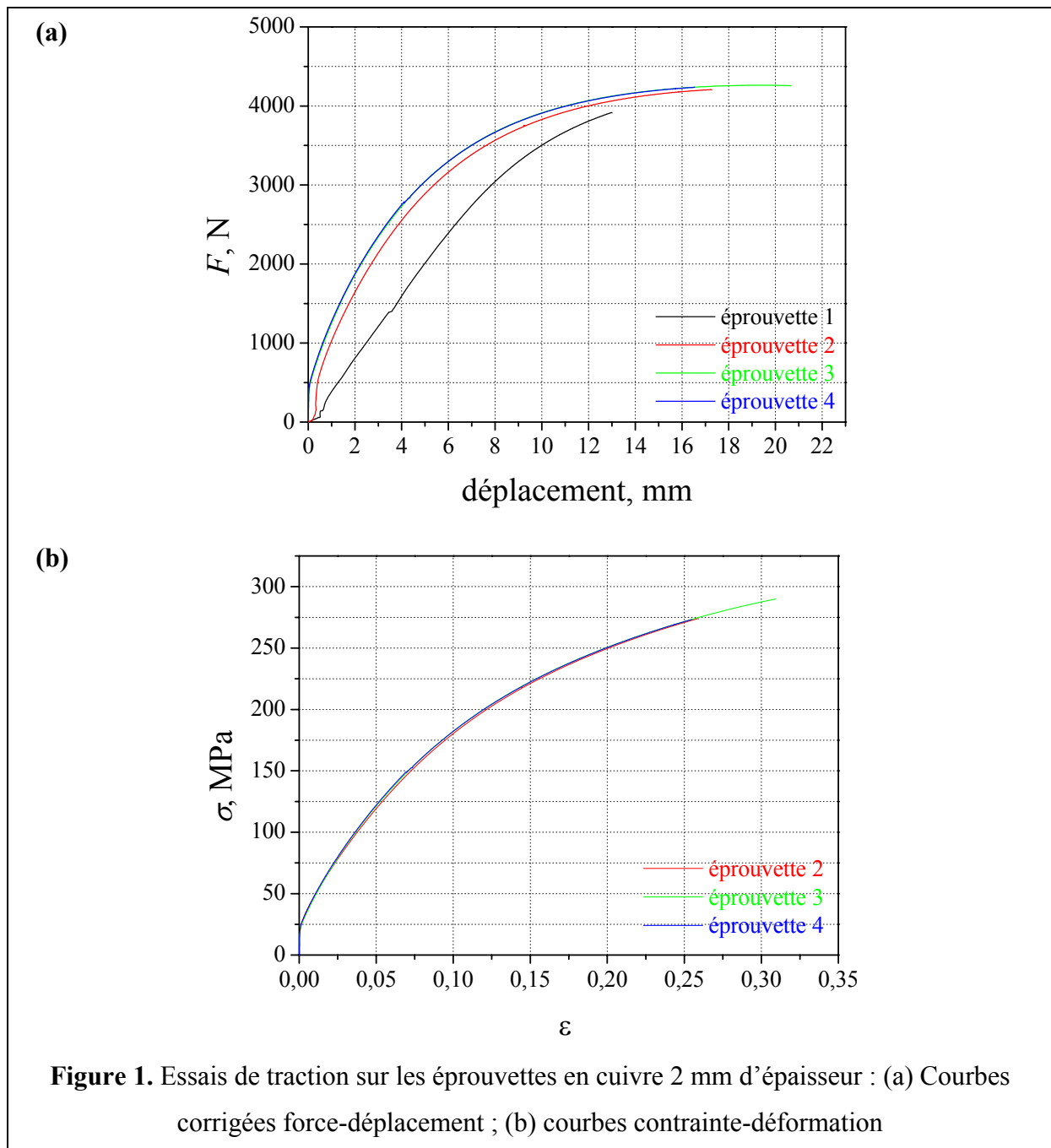
$$\varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad (1)$$

et la contrainte vraie selon la formule écrite ci-dessus, sachant que la conservation du volume nous donne $S_0 \cdot l_0 = S \cdot l$ soit

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad (2)$$

Les courbes expérimentales reliant les contraintes vraies aux déformations vraies $\sigma(\varepsilon)$ sont présentées sur la figure 1b. L'éprouvette 1 n'a pas été traitée car son comportement diffère des trois autres, peut être du fait d'un problème de montage (glissement au niveau des mors). Toutes les courbes présentent une faible partie linéaire et une partie non linéaire. A partir de ces résultats, il est possible d'identifier une loi plastique en s'appuyant sur un des différents

modèles phénoménologiques de la littérature : Holomon, Ramberg-Osgood, Hockett-Sherby [1].



Cependant, aucun de ces modèles ne décrit complètement la courbe obtenue pour le cuivre des petites déformations aux grandes déformations. Pour cela nous avons écrit une loi inspirée du modèle Hockett-Sherby auquel nous avons ajouté un terme linéaire (figure 2) :

$$\sigma = H_s \varepsilon_p + \underbrace{\sigma_s - (\sigma_s - \sigma_o) \exp(-m \varepsilon_p)}_{\text{Hockett-Sherby}} \quad (3)$$

où ε_p est la déformation plastique, σ_o la limite d'élasticité, σ_s la contrainte seuil dans le modèle Hockett-Sherby et H_s le durcissement seuil dans notre cas. Le tableau ci-dessous contient les valeurs de ces paramètres qui fittent au mieux les courbes de traction du cuivre. Cette loi plastique sert pour le calcul numérique sous ABAQUS.

Tableau 1. Paramètres de l'approximation des courbes de traction du cuivre

σ_o (MPa)	σ_s (MPa)	m	H_s (MPa)
25	210	12	280

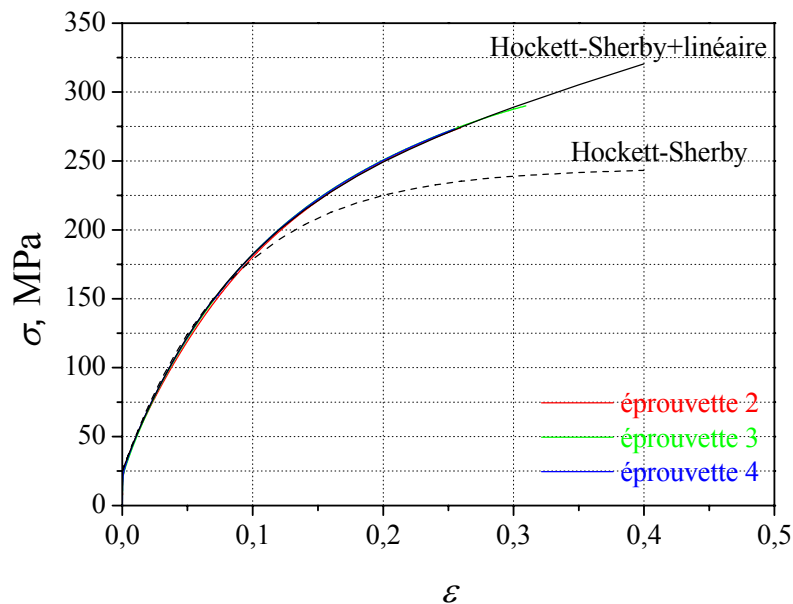
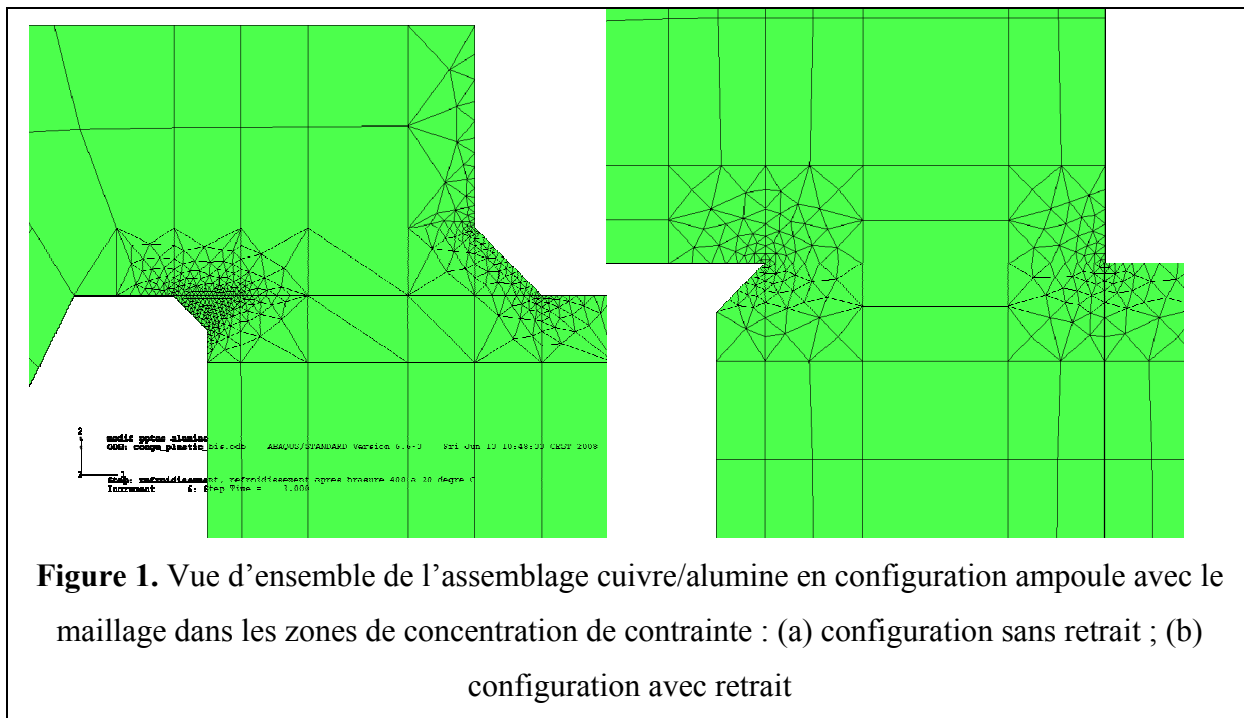


Figure 2. Approximation des courbes contrainte-déformation pour les éprouvettes en Cu 2 mm d'épaisseur à l'aide du modèle Hockett-Sherby (courbes noires : en pointillé - sans un terme linéaire ($\sigma_s=245$ MPa, $\sigma_o=25$ MPa, $m=12$); en trait plein - avec un terme linéaire

[1] S. Dziallach, W. Bleck, M. Blumbach, T. Hallfeldt. Advanced Engineering Materials. 2007, 9, 11, 987-994

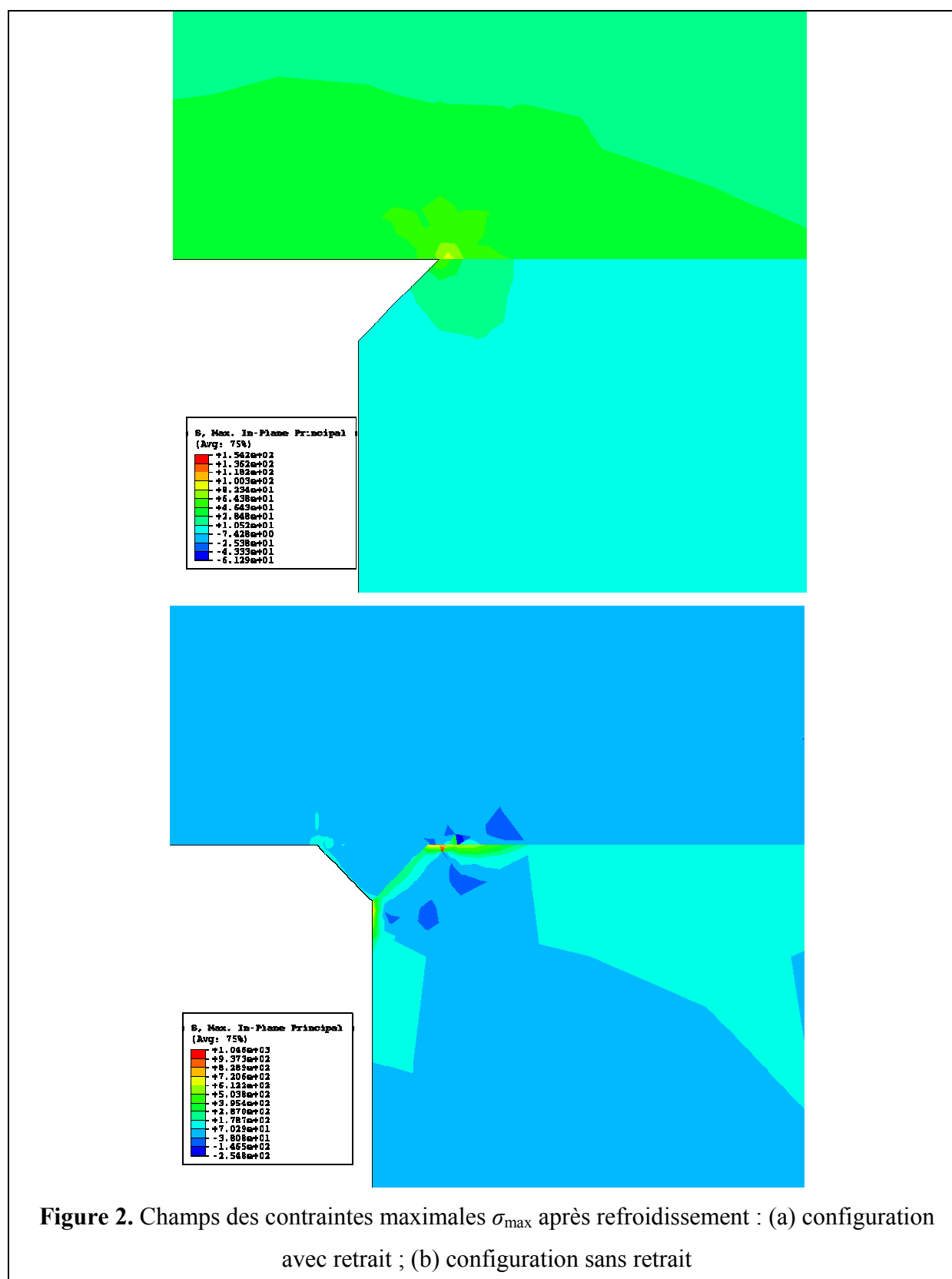
Annexe 6 : Simulation des contraintes résiduelles et de l'essai de traction sur la géométrie ampoule

Dans cette étude deux géométries de congé sont simulées sous ABAQUS, correspondant aux éprouvettes avec ou sans retrait. Les ampoules ayant une symétrie de révolution, nous avons choisi une modélisation 2D axisymétrique, avec des profils correspondant aux coupes métallographiques observées (figure 6.8a et 6.21a.). Le maillage est réalisé avec des éléments CAX4, avec un raffinement au niveau des congés (figure 1).



Le calcul est divisé en deux étapes : une première étape correspondant au refroidissement après brasage, permettant d'évaluer les contraintes résiduelles, et une deuxième étape correspondant à l'essai de traction et simulé par le déplacement d'un plan rigide en contact avec le capot. Le refroidissement est considéré seulement entre 400 °C et la température ambiante (20 °C), car on estime que seulement dans ce domaine la brasure est suffisamment rigide pour transmettre l'effort. De plus, on utilise les propriétés des matériaux à la température ambiante (tableau 6.3) par manque de données sur le cuivre. Ceci conduit à une surestimation de contraintes résiduelles. Par simplicité, le joint n'a pas été modélisé et en ce qui concerne les congés, on leur a attribué les propriétés du cuivre. Les figures 2 et 3 montrent les champs en contrainte maximale principale obtenus pour les deux géométries

après refroidissement et après 0,1 mm de déplacement en traction. Les cartographies en contraintes σ_{22} sont données sur les pages 216 et 217.



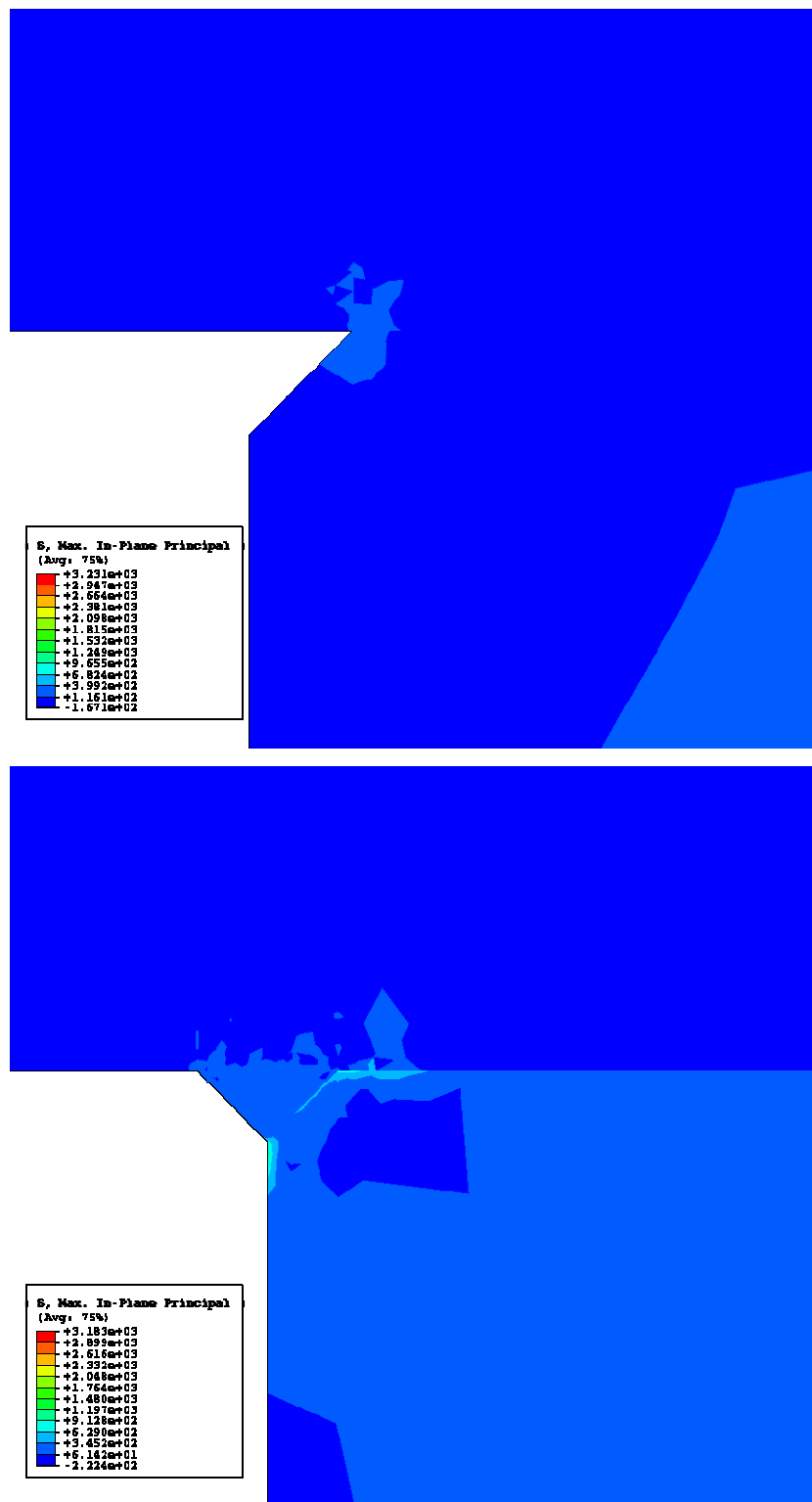


Figure 3. Champs des contraintes maximales $\sigma_{\max}$ à déplacement imposé : (a) configuration avec retrait ; (b) configuration sans retrait

Annexe 7 : Liste des communications faites à ce jour en relation avec ce travail

A. Publications :

1. Wetting and brazing of stainless steels by copper silver eutectic

O. Kozlova, R. Voytovych, M-F. Devismes, and N. Eustathopoulos

Materials Science and Engineering A, 2008, v.495, p.96-101

2. Shaft loaded blister test for metal/ceramic brazing fracture

O. Kozlova, M. Braccini, N. Eustathopoulos, M.-F. Devismes, M. Dupeux

Materials Letters, 2008, v.62, p.3626-3628

3. Dissolutive wetting of Si by molten Cu

P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych, N. Eustathopoulos

Journal of Materials Science, 2008, v.43, p.5669-5671

(Publication en relation avec la thèse mais pas contenue dans celle-ci)

B. Communications à des conférences :

1. Wetting and brazing of alumina by reactive alloys

N. Eustathopoulos, R. Voytovych and O. Kozlova

Communication orale

Conférence invitée, 11 th International Ceramics Congress (CIMTEC), Acireale, Italy, June 4-9, 2006

2. Wetting and brazing of stainless steels by copper silver-base alloys

O. Kozlova, R. Voytovych, M-F. Devismes, and N. Eustathopoulos

Communication poster

High Temperature Capillarity Conference (HTC), Alicante, Spain, March 21-24, 2007

3. Dissolutive wetting of Si by Cu

P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych, N. Eustathopoulos

Communication orale

High Temperature Capillarity Conference (HTC), Alicante, Spain, March 21-24, 2007
(Communication en relation avec la thèse mais pas contenue dans celle-ci)

4. Reactive brazing: The effect of Ti concentration in CuAg-Ti alloys on the microstructure and performances of metal/ alumina joints

O. Kozlova, R. Voytovych, M-F. Devismes, M. Braccini, N. Shah and N. Eustathopoulos
Communication orale

8th International Conference: Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding (LOT 2007), Aachen, Germany, June 19-21, 2007

5. Interfacial chemistry and joint microstructure of alumina/alumina and copper/alumina joints brazed by CuAg-Ti alloys

O. Kozlova, R. Voytovych, M-F. Devismes and N. Eustathopoulos

Communication orale

EUROMAT, Symposium – C21 Joining: Processes, Nürnberg, Germany, September 10-13, 2007

6. Mechanical properties of alumina/copper brazed joints: reactive versus non-reactive brazing

O. Kozlova, M. Braccini, M-F. Devismes and N. Eustathopoulos

Communication orale

EUROMAT, Symposium – C22 Joining: Mechanical Testing and Modelling, Nürnberg, Germany, September 10-13, 2007

RESUME

Dans ce travail nous étudions les aspects physicochimiques et mécaniques des joints brasés cuivre/acier inoxydable et cuivre/alumine. Dans la partie physicochimique nous étudions la mouillabilité, la réactivité aux interfaces et la microstructure des joints brasés. La partie mécanique porte sur les joints cuivre/alumine obtenus par brasage réactif et comprend des tests de traction et des essais de décollement par poinçon. A partir de résultats obtenus nous proposons des solutions optimales d'assemblage en terme de température, de durée de brasage et de composition des alliages de brasure.

MOTS CLES : mouillage, interface, réactivité, brasage, propriétés mécaniques, énergie d'adhérence, cuivre, acier inoxydable, alumine, titane

TITLE: Copper to stainless steel and copper to alumina reactive brazing

SUMMARY

In this work we study the physico-chemical and mechanical aspects of the copper/stainless steel and copper/alumina brazed joints. In the physico-chemical part we study the wettability, the reactivity at the interfaces and the microstructure of the brazed joints. The mechanical part relates to the copper/alumina joints obtained by reactive brazing and includes tensile tests and shaft loaded blister tests. From the results we propose optimal solutions of assemblies in term of temperature, brazing time and composition of the braze.

KEY WORDS: wetting, interface, reactivity, brazing, mechanical properties, adhesion energy, copper, stainless steel, alumina, titanium

Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP)
1130, rue de la Piscine, DU
38402 Saint Martin d'Hères