Elaboration, microstructure et propriétés des interfaces dans les multimatériaux métalliques et céramiques

Olivier Dezellus

▶ **To cite this version:**

Olivier Dezellus. Elaboration, microstructure et propriétés des interfaces dans les multimatériaux métalliques et céramiques. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. tel-00556122

HAL Id: tel-00556122
https://theses.hal.science/tel-00556122

Submitted on 15 Jan 2011

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.

Université Claude Bernard Lyon 1

Mémoire présenté pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches

le 2 juillet 2010 par **Olivier DEZELLUS**

Elaboration, microstructure et propriétés des interfaces dans les multimatériaux métalliques et céramiques

Composition du jury :

Pr.	**Christian**	**BRYLINSKI**	examinateur
Dr.	**Jean-Marc**	**CHAIX**	examinateur
Dr.	**Dominique**	**CHATAIN**	rapporteur
Dr.	**Elisabeth**	**GAUTIER**	examinateur
Pr.	**Yann**	**LEPETITCORPS**	rapporteur
Dr.	**Jacques**	**ROGEZ**	rapporteur
Dr.	**Jean-Claude**	**VIALA**	examinateur

Celui qui veut être vrai doit risquer de se tromper.
Karl Jaspers

Table des matières

1 Introduction **7**

2 Mouillage **11**
2.1 Propriétés thermodynamiques 11
2.1.1 Equations fondamentales 11
2.1.2 Mouillage réactif et non-réactif : une définition 13
2.2 Mouillage non-réactif 14
2.2.1 Au/Carbone : interactions physiques faibles 14
2.2.2 Le cas des interactions chimiques fortes 15
2.2.3 Dynamique du mouillage non-réactif 16
2.3 Mouillage réactif métal/céramique 16
2.3.1 Force motrice du mouillage réactif 16
2.3.2 Mécanisme cinétique du mouillage réactif 17
2.4 Le cas des céramiques à caractère métallique aisément oxydables : Ag-Cu / Ti_3SiC_2 27
2.4.1 Structure de Ti_3SiC_2 27
2.4.2 Résultats 27
2.4.3 Les angles de contact 28
2.4.4 La cinétique d'étalement 29
2.4.5 Résumé 29
2.5 Conclusions 30

3 Réactivité interfaciale **31**
3.1 Démarche scientifique 31
3.2 Le système ternaire Ag-Cu-Ti 32
3.2.1 Etude expérimentale 32
3.2.2 Optimisation thermodynamique 35
3.2.3 Solidification isotherme : le couple Ag-40Cu / Ti 40
3.2.4 Applications à un cas de brasage réactif Cu/Al_2O_3 47
3.3 Réactivité interfaciale Ag-Cu / Ti_3SiC_2 49
3.3.1 Réactivité avec Ag pur 50
3.3.2 Réactivité avec l'eutectique Ag-28wt.%Cu 51
3.3.3 Réactivité avec Ag-28wt.%Cu-2wt.%Ti 53
3.3.4 Analyse thermodynamique des résultats de réactivité 54
3.4 Conclusion 58

4 Relation Adhésion / Adhérence **59**
4.1 Adhésion et adhérence 60
4.1.1 Définitions 60
4.1.2 Méthodes pour évaluer l'adhérence 61
4.2 Interfaces Ti/Al-Si : push-out et flexion circulaire 61
4.2.1 Caractéristiques de l'essai mécanique 61
4.2.2 Chimie d'interface Ti/Al-Si 63
4.2.3 Essais mécaniques 64
4.2.4 Effet d'un traitement thermique 67
4.3 Interfaces Fe/Al-Si : flexion 4-points 71
4.3.1 L'essai de flexion 4 points modifié 71
4.3.2 Chimie d'interface Fe/Al-Si 72
4.3.3 Essais mécaniques en flexion 4-points 73
4.3.4 Caractérisation du chemin de fissuration 75

5 Perspectives **79**
5.1 Perspectives scientifiques 79
5.1.1 Mouillage réactif 79
5.1.2 Diffusion 80
5.1.3 Réactivité chimique aux interfaces 80
5.2 Valorisation des résultats 81
5.2.1 Les matériaux 81
5.2.2 Les procédés 82

A Curriculum Vitae **87**

B Publications et communications **91**

Bibliographie **97**

Chapitre 1

Introduction

C'est dès mon plus jeune âge que je suis tombé dans la marmite de la recherche et elle était déjà bien teintée de chimie et de métallurgie ! En effet, mon père était alors technicien au Centre d'Études de Chimie Métallurgique (CECM) à Vitry-sur-Seine et régulièrement, les mercredis ou durant les vacances scolaires, j'avais l'occasion de l'accompagner et de suivre ses activités. A l'époque, il travaillait avec des chercheurs comme Denis Gratias et Richard Portier sur l'élaboration et la caractérisation des premiers quasi-cristaux. Ce n'est que bien plus tard que j'ai réalisé que j'avais alors assisté à l'une des plus grandes avancées du 20e siècle dans le domaine de la science des matériaux.
Plus tard, l'intérêt pour cette science m'a conduit vers l'ENSEEG (École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble) et c'est tout naturellement que j'ai fait le choix de clore mes études supérieures par un DEA puis un doctorat Science et Génie des Matériaux. J'ai alors eu l'occasion de m'investir dans un sujet passionnant sur les mécanismes de mouillage réactif à haute température. Lors de ces 4 années passées au LTPCM (Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie des Matériaux) sous la direction de Nicolas Eustathopoulos j'ai pu acquérir des compétences tant sur le plan technique que fondamental.
C'est armé de ces compétences et d'acquis méthodologiques que je suis parti au CEA-Grenoble pour deux années au cours desquelles je me suis penché sur l'une des applications potentielles de mes travaux de thèse : l'assemblage métal/céramique par brasage et plus précisément, le brasage SiC/métal pour applications hautes températures. Ce séjour m'a non seulement permis d'acquérir de nouvelles connaissances, notamment sur la mécanique des interfaces, mais aussi de conforter mon choix d'une carrière académique et mon intérêt pour le domaine des interfaces.
En septembre 2002, j'ai rejoint l'équipe Mutlimatériaux Métalliques et Céramiques du LMI (Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces) animée par Jean-Claude Viala en tant que Maître de Conférences. Au cours des 7 années passées au sein de cette équipe, j'ai poursuivi mon travail sur les interfaces selon deux axes scientifiques principaux :

1. **La réactivité chimique aux interfaces**, domaine de prédilection de mon équipe d'accueil, dans lequel j'ai eu l'occasion d'approfondir mes connaissances tant sur les aspects thermodynamique que cinétique. On peut considérer que la thermodynamique chimique moderne a vu le jour en 1876 avec John Willard Gibbs (Équilibre des substances hétérogènes), c'est donc une science relativement ancienne qui s'est développée et enrichie de manière conséquente. L'aborder requiert donc du temps pour approcher et comprendre finement ses concepts, maîtriser les techniques expérimentales propres à son étude et

finalement apporter une pierre originale à cet édifice collectif.

C'est le chemin que j'ai choisi de prendre en suivant les enseignements de Jean-Claude Viala, il est encore long mais toujours plus passionnant. Mon apport à l'équipe dans ce domaine a consisté à faire l'acquisition du logiciel de calcul thermodynamique Thermo-calc et d'investir le temps nécessaire, non pas pour en acquérir la maîtrise, mais une connaissance suffisante pour être susceptible de venir en soutien des études thermodynamiques engagées. Par ailleurs, avant mon arrivée, l'équipe avait déjà acquis une expérience importante dans le domaine de la diffusion chimique et de l'étude de ses mécanismes. C'est un domaine difficile car historiquement développé par les chimistes et les physiciens sans grande concertation, où les avancées sont rares et nécessitent un temps de maturation important.

Mon apport sur ce sujet, encore relativement mineur, est représenté par exemple par certains éléments de la thèse de Miao Zhe. Là encore, il m'a semblé important de faire un pas vers davantage de formalisation mathématique et nous avons donc fait l'acquisition du logiciel Dictra qui permet, couplé avec Thermo-calc, de prendre en compte les phénomènes de diffusion. Ce sujet sera repris dans la partie perspective de ce mémoire.

2. **L'étude des relations entre chimie et propriétés mécaniques des interfaces.** Actuellement, dans le cadre de la thèse de Miao Zhe, je m'intéresse plus particulièrement aux jonctions bimétalliques élaborées par immersion au trempé de pièces à base fer ou titane dans des bains d'alliages d'aluminium (Al-Si) ou de magnésium (Mg).

   Ces activités font suite à des études sur la réactivité chimique dans ces systèmes entreprises à la fin des années 90. Notre attachement à la science des matériaux nous pousse, une fois l'étude scientifique à caractère fondamental achevée, à lui trouver une valorisation dans le domaine des propriétés. C'est ainsi que, bien que non mécanicien, j'ai repris des campagnes d'essais mécaniques en push-out, soutenu en cela par Dominique Rouby à l'INSA de Lyon. Le test relativement simple à mettre en œuvre, associé à une parfaite maîtrise de la métallurgie de nos éprouvettes et des interfaces testées, nous a permis de progresser de manière significative et d'aboutir à des résultats probants sur les mécanismes d'endommagement des interfaces bimétalliques. Ce travail exploratoire mené à son terme [Dez07, Dez08b] nous a logiquement conduit à rechercher une collaboration avec une équipe aux compétences complémentaires (Muriel Braccini du SIMaP-Grenoble), maîtrisant parfaitement la mécanique des interfaces. Cette collaboration a débouché sur la thèse de Miao Zhe, soutenue par le cluster Macodev de la région Rhône-Alpes.

Au vu du parcours décrit ci-dessus et des activités scientifiques qui ont été les miennes ces dernières années, ce mémoire est structuré en trois parties. J'aborderais tout d'abord la thématique du **mouillage** car elle est un préalable indispensable à tout étude de chimie d'interface. En effet, la réactivité nécessite tout d'abord l'obtention d'un contact intime entre les phases, ce que le mouillage permet de caractériser. Le mouillage constitue le sommet Elaboration de notre triangle. Par ailleurs, à l'autre bout de la chaîne, nous verrons que le mouillage impacte également de manière très importante les propriétés mécaniques d'adhérence puisqu'il conditionne la qualité de l'adhésion interfaciale. L'étude successive du mouillage non-réactif et du mouillage réactif nous amènera naturellement vers la second chapitre de ce mémoire centré sur les problèmes de **réactivité chimique** aux interfaces. La réactivité, par ses mécanismes va modeler la microstructure de la zone interfaciale. Enfin, pour terminer, je présenterais les résultats

obtenus lors de nos incursions dans le domaine des **propriétés mécaniques**, dans l'objectif de valoriser les résultats de chimie et d'étudier les relations chimie-mécanique.

Chapitre 2

Mouillage

Mon premier contact avec le mouillage s'est fait lors de la recherche de mon stage de DEA en 1995. J'ai alors eu la chance d'être intégré dans l'équipe mouillage du LTPCM et de pouvoir consacrer plus de 5 années à l'étude du mouillage réactif métal/céramique.

Les études de mouillage m'ont rapidement passionné pour différentes raisons : le fait que leur analyse nécessite une approche chimique mais aussi physique, que les aspects expérimentaux sont essentiels et demandent rigueur et minutie, mais aussi et surtout par l'esthétique de ces expériences. C'est là je crois mon attrait premier pour cette science, ses manips sont élégantes et consacrer du temps à leur compréhension est un plaisir !

Principales publications utilisées dans ce chapitre :

i – [Dez99] : Dezellus, O. ; Eustathopoulos, N. *The role of van der Waals interactions on wetting and adhesion in metal carbon systems*. Scripta Materialia, 1999, 40, 1283-1288

ii – [Dez10] : Dezellus, O. ; Voytovych, R. ; Li, A. ; Constantin, G. ; Bosselet, F. ; Viala, J. *Wettability of Ti_3SiC_2 by Ag-Cu and Ag-Cu-Ti melts*. Journal of Materials Science, 2010, 45, 2080-2084

iii – [Dez] : Dezellus, O. ; Eustathopoulos, N. *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Materials Science, DOI :10.1007/s10853-009-4128-x

2.1 Propriétés thermodynamiques

2.1.1 Equations fondamentales

De très nombreux procédés d'élaboration de multimatériaux, requièrent le passage par une étape en phase liquide. On attend généralement de cette étape qu'elle permette la réalisation objective du multimatériau proprement dit. Dans tous les cas, cela nécessite le remplacement optimal de l'interface initiale séparant les matériaux, que l'on peut qualifier de "sèche", car de type liquide/vapeur, par une interface "mouillée" liquide/solide. Dans le cas d'un assemblage par soudage ou brasage cela implique de remplir un joint par la fusion d'un des matériaux de base dans le premier cas ou par un métal d'apport dans le second. Dans le cas d'un composite à matrice métallique il s'agit d'imprégner une préforme solide par la matrice liquide ou de disperser des particules dans cette matrice. La propension qu'aura un liquide à mouiller une

surface solide peut être quantifiée par une grandeur énergétique qui est le travail d'immersion W_i.

$$W_i = \sigma_{sl} - \sigma_{sv} \tag{2.1}$$

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \times \cos\theta \tag{2.2}$$

Quand W_i est négatif, le système abaisse son énergie en remplaçant une interface solide/vapeur par une interface solide/liquide : il est alors possible d'assurer l'infiltration d'un joint ou l'imprégnation d'une préforme. Combinée avec la célèbre équation de Young (équation 2.2), la condition $W_i < 0$ devient $\theta < 90°$. Ce qui correspond bien à la notion intuitive qui amène à qualifier de mouillant un liquide qui forme sur une surface solide une calotte sphérique interceptant la surface avec un angle inférieur à 90°. Eustathopoulos a montré avec un modèle simple d'interactions premiers voisins que W_i est une différence d'énergie de liaison et qu'il peut donc être corrélé à une enthalpie de formation [Eus98b]. Cette corrélation est importante car elle permet de relier les grandeurs interfaciales à des grandeurs thermodynamiques de volume bien connues. Ainsi, pour évaluer si une liaison chimique peut s'établir entre un oxyde donné AO et une série de métaux M, il est possible de vérifier la corrélation entre W_i et l'enthalpie de formation de l'oxyde MO : si cette corrélation existe, alors c'est un signe de liaison chimique à l'interface.

La seconde condition qui doit être remplie pour obtenir une interface propre, et cela quel que soit le procédé d'élaboration (voie solide ou voie liquide), est d'obtenir une interface vraie et intime entre les matériaux. Vraie indique une interface établie exempte de toute couche intermédiaire comme les couches d'oxydes par exemple. C'est à cette condition que pourront s'établir des interactions physiques ou chimiques entre les matériaux situés de part et d'autre de l'interface. Au niveau thermodynamique, la force d'une interface se mesure à l'aide d'une grandeur énergétique qui est le travail d'adhésion de Dupré, W_a. Ce travail correspond à la quantité d'énergie qui doit être fournie pour séparer une unité d'aire d'interface. Dans le cas d'une interface liquide/solide cela donne l'expression suivante :

$$W_a = \sigma_{lv} + \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \tag{2.3}$$

On peut remarquer, que combinée avec l'équation de Young, l'équation précédente conduit à l'expression fondamentale du mouillage de Young-Dupré :

$$cos\theta = \frac{W_a}{\sigma_{lv}} - 1 \tag{2.4}$$

Si on applique la définition du travail d'adhésion à un volume de liquide, on obtient une relation entre le travail de cohésion, nécessaire pour rompre la cohésion du liquide, et son énergie d'interface liquide/vapeur :

$$W_c = 2 \times \sigma_{lv} \tag{2.5}$$

Compte tenu du sens physique de W_a et de σ_{lv}, il apparaît que le mouillage 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). Comme pour W_i, un modèle d'interactions

premiers voisins montre que W_a est directement proportionnel à l'énergie de liaison au travers de l'interface ce qui justifie pleinement son appellation de travail d'adhésion et qui explique pourquoi cette grandeur est si importante, notamment dans la recherche d'une interface mécaniquement forte.

Là encore, l'obtention d'une interface forte, c'est-à-dire l'optimisation de W_a, passe par la minimisation de l'angle de contact. A ce stade deux remarques peuvent être faites :

- Il est important de noter que, la densité des métaux dans les états liquide et solide étant très voisine, la valeur du travail d'adhésion qui peut être relativement aisément obtenue à l'état liquide est très proche de sa valeur à l'état solide. Cela implique qu'une étude de mouillage apportera des résultats qui pourront être extrapolés à l'état solide.
- Les métaux liquides étant des liquides à forte énergie de cohésion (la variation à la fusion étant inférieure à 10%), l'expression de Young-Dupré indique qu'un bon mouillage sur un substrat solide ne peut être obtenu que si l'adhésion interfaciale est forte ce qui n'est possible qu'à la condition que des interactions fortes de type chimique, équivalentes à celles qui assurent la cohésion du liquide, puissent s'établir au travers de l'interface.

Ces équations fondamentales du mouillage montrent qu'une bonne connaissance de l'angle d'équilibre caractéristique d'un couple liquide/solide est un préalable indispensable à l'obtention d'une interface propre. La bonne compréhension des phénomènes mis en jeu au niveau de l'interface doit également permettre d'interpréter correctement les résultats de mouillage et d'envisager des pistes pour améliorer les propriétés de l'interface.

2.1.2 Mouillage réactif et non-réactif : une définition

La distinction entre ces deux cas de mouillage apparaîtra plus clairement au fil de ce chapitre. Néanmoins, il me semble nécessaire d'apporter ici au lecteur non averti un début de définition afin de faciliter la compréhension de ce qui suit. De façon générale, on peut définir trois degrés d'interaction à une interface liquide/solide :

i – la simple mise en contact des atomes à l'interface, au travers de laquelle ils peuvent établir entre eux des interactions faibles ou fortes en fonction de leur nature.

ii – la dissolution du solide dans le liquide, plus ou moins intense là encore selon les systèmes.

iii – la formation d'un nouveau composé solide.

Le premier cas correspond sans ambiguïté à un cas de mouillage non-réactif, que les interactions établies au travers de l'interface soient faibles (cas Au/C, cf. section 2.2.1) ou fortes (Pb/Fe, cf. section 2.2.2). Les deux autres cas peuvent correspondre à du mouillage réactif. La condition pour cela est que le processus d'étalement soit **couplé à** la réactivité, les deux phénomènes devant être étroitement interdépendants : la réactivité a besoin de l'étalement du liquide pour que ce dernier entre en contact avec une surface fraîche de solide, tandis que le mouillage est fortement influencé par les conséquences de la réactivité chimique sur les grandeurs interfaciales. Dans le cas contraire, si la réactivité intervient par exemple après le phénomène d'étalement, sans influencer l'angle de contact d'équilibre, bien que le système soit réactif, on parlera de mouillage non-réactif.

2.2 Mouillage non-réactif

Dans cette section seront successivement discutés deux cas de mouillage non-réactif : le premier que j'ai personnellement étudié au cours de ma thèse concerne un système métal/céramique, caractérisé par des interactions faibles (Au et Cu sur carbone). Ensuite, bien que je n'ai pas eu l'occasion de travailler sur ces systèmes, je présenterai rapidement le cas non-réactif avec interactions fortes, de type chimique, au travers de l'interface. Ce cas, qui est le cas général des systèmes métal/métal sera nécessaire à la compréhension d'ensemble du chapitre et notamment de la dernière section.

2.2.1 Au/Carbone : interactions physiques faibles

Le système métal/carbone est important dans différents domaines comme par exemple l'élaboration de compact graphite-métal ou encore le brasage de matériaux carbonés. Dans certains cas (moules, tuyaux et de façon général les outillages pour la manipulation de métaux liquides), l'absence de mouillage est requise ainsi qu'une réactivité négligeable. Lors de ma thèse nous nous sommes intéressés à ce sujet en étudiant la mouillabilité de substrats carbonés (carbone vitreux et pseudo-monocristal) par Au et Cu liquides [Dez99]. Dans ces systèmes les angles de contact d'équilibre obtenus sont élevés avec des valeurs supérieures à 120°, ce qui correspond à des travaux d'adhésion qui ne représentent que 20 à 30% du travail de cohésion du liquide. Les interfaces sont donc faibles et les interactions qui s'y établissent sont certainement de nature physique. La confirmation par le calcul est cependant difficile. Il peut être effectué sur la base des potentiels de paire qui privilégient les interactions courtes distances, plus fortes, par rapport aux longues distances, plus nombreuses, mais les résultats, bien qu'ils donnent le bon ordre de grandeur, ne sont pas totalement satisfaisants avec des écarts entre grandeur expérimentale et calculée qui peuvent être d'un facteur 3 [Nai68]. Des modèles plus complexes peuvent être utilisés, basés par exemple sur la théorie du continuum de Lifshitz. Cependant, la justesse des résultats est alors très dépendante de paramètres dont les valeurs sont très difficiles à estimer. C'est pour cette raison que nous avons choisi de mettre en évidence la nature des interactions qui s'établissent à ce type d'interface métal/carbone non réactive par une approche différente mettant plutôt en avant le rôle des paramètres physiques essentiels. Le potentiel d'interactions (de type van der Waals) entre deux surfaces planes s'exprime généralement à partir de la constante de Hamaker. Celle-ci est directement proportionnelle au nombre d'atomes par unité de volume dans chacun des matériaux situés de part et d'autre de l'interface selon l'expression suivante, où C est le coefficient d'interactions de paires qui ne dépend que de la nature des atomes :

$$A = \pi^2.C.\rho_1.\rho_2 \tag{2.6}$$

Nous avons donc réalisé des expériences de mouillage par la technique de la goutte déposée (variante de la goutte posée classique) sur deux substrats différents : du carbone vitreux (C_v) qui est un matériau carboné de faible densité ($1.5\ \mathrm{g/cm^3}$) qui ne peut pas être graphitisé, et du graphite pseudo-monocristallin (C_g) qui présente un excellent degré de cristallinité (97%) qui se reflète notamment dans sa densité proche de la densité théorique du graphite ($2.25\ \mathrm{g/cm^3}$). Toutes choses égales par ailleurs, le travail d'adhésion dû aux forces dispersives est directement proportionnel à la constante de Hamaker et par conséquent à la densité atomique des matériaux en présence. Les résultats obtenus qui sont résumés dans le tableau 2.1 montrent effectivement

que le travail d'adhésion est bien directement proportionnel à la densité atomique, conformément aux prévisions d'un modèle d'interactions de type dispersives.

Système	θ	W_a mJ/m^2	ΔW_a	$W_a(C_v)/W_a(C_g)$	$\frac{\rho(C_v)}{\rho(C_g)}$
Au/C_v	135 ± 2	338	9	0.57	0.66-0.69
Au/C_g	119 ± 2	595	8		
Cu/C_v	139 ± 2	319	6	0.52	0.66-0.69
Cu/C_g	122 ± 2	611	5		

TABLE 2.1 – Angles de contact et travaux d'adhésion obtenus pour Au et Cu sur C_v et C_g à 1100 °C. Comparaison des rapports des travaux d'adhésion expérimentaux avec les prévisions d'un modèle d'interactions physiques de type dispersives (les valeurs d'énergies d'interface liquide/vapeur à 1100 °C pour Au et Cu sont respectivement de 1156 et $1300\ mJ/m^2$ [Kee93]).

Cet exemple permet d'illustrer une propriété commune à la plupart des céramiques, qui est d'être généralement mal mouillées par les métaux liquides non réactifs. La raison réside dans la différence de leurs liaisons électroniques : la liaison métallique suppose une délocalisation totale des électrons de valence qui sont mis en commun dans un nuage électronique. A l'inverse, la liaison ionique est extrêmement localisée, avec un partage d'électrons entre éléments d'électronégativité différente. Ces deux liaisons ne sont pas compatibles ce qui explique l'absence de mouillage observée sur les oxydes iono-covalents.

2.2.2 Le cas des interactions chimiques fortes

Comme indiqué précédemment, l'équation de Young-Dupré (équation 2.4) implique que dans le cas des métaux liquides, un bon mouillage ne peut être obtenu qu'à la condition d'établir au travers de l'interface des liaisons fortes, équivalentes à celles assurant la cohésion du liquide.
Pour cette raison, les liaisons étant de même nature de part et d'autre de l'interface, l'obtention d'un angle de contact mouillant est la règle générale pour les couples métal/métal. On peut par exemple citer Pb/Fe (θ=40°) [Pop71, Pro02] et Ag-Cu/Acier (θ=10-60°) [Koz08].
Dans le cas d'un solide covalent, la liaison est fortement orientée en fonction de l'hybridation des orbitales ce qui marque une différence avec la liaison métallique. Sur certains solides covalents à énergie de gap faible (Si) ou modérée (SiC) un bon mouillage est possible [Rad00]. Dans le cas du SiC, la raison du bon mouillage observé pourrait résider dans un phénomène de reconstruction de surface. En raison de la très forte perturbation que représentent les liaisons manquantes au niveau de la surface libre, celle-ci se reconstruit afin de diminuer son énergie spécifique. Cette reconstruction confère à la surface un caractère métallique [Sab97], facilitant ainsi l'établissement de liaisons fortes avec une phase métallique liquide et donc l'obtention d'un bon mouillage.
Enfin, les métaux liquides sont également susceptibles de bien mouiller certaines céramiques telles que des carbures, nitrures ou borures de métaux de transitions car une part significative de la cohésion de ces solides est apportée par des liaisons de type métallique [Li93, Leq98, Fra02, Kri94]. On peut par exemple citer les couples Au-Ni/ZrB_2 avec θ=25° [Voy07] et Ag ou

Cu sur TiC_{1-x} où θ=60-80° [Fra02].

Cependant, il faut noter que même pour ces solides, des angles de contact supérieurs à 90° peuvent être obtenus en raison de la présence de barrières de mouillage à leur surface. C'est pourquoi, comme nombre de ces matériaux sont très oxydables (borures, SiC, aciers inoxydables, etc.), leur mouillabilité est très affectée par la présence éventuelle d'un film d'oxyde qui, bien que d'épaisseur nanométrique, est particulièrement difficile à éliminer à basse température [Pro02, Rad04]. Un exemple de mouillage non-réactif avec établissement d'interactions fortes au travers de l'interface, mais nécessitant l'élimination d'une barrière de mouillage, sera traité en fin de chapitre (cf. section 2.4).

2.2.3 Dynamique du mouillage non-réactif

Dans ce mémoire je n'aborderai pas le cas du mouillage non réactif des métaux et alliages. Ce dernier est caractérisé par des temps d'étalements très courts, de l'ordre de $10\ \mathrm{ms}$ (dans le cas d'un angle d'équilibre supérieur à 20° pour des gouttes de dimensions millimétriques) que je n'ai pas eu l'opportunité d'approcher sur le plan expérimental. De plus le processus d'étalement est limité par la dissipation visqueuse dans le volume de la goutte ou le voisinage immédiat de la ligne triple [Sai04]. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux travaux de de Gennes [dG85], Blake [Bla93], ou Saiz par exemple [Sai04].

2.3 Mouillage réactif métal/céramique

A hautes températures, l'interface entre deux matériaux distincts est souvent hors d'équilibre thermodynamique et elle est susceptible d'être le siège d'une réactivité qui peut aller de la simple dissolution à la formation de nouvelles phases et donc à la multiplication des interfaces. La réactivité est par conséquent un élément essentiel qui doit être pris en compte, non seulement parce qu'elle affecte l'adhésion interfaciale mais également les processus dynamiques de mouillage.

2.3.1 Force motrice du mouillage réactif

La force motrice qui est responsable du mouillage réactif d'un métal liquide sur un substrat céramique est longtemps restée un sujet de controverse. Deux modèles distincts l'expliquaient soit comme provenant de l'énergie libérée par la réaction chimique elle-même [Nai81, Aks74] soit comme résultant de la modification d'énergie interfaciale due au remplacement du substrat initial par le produit de réaction.

Kritsalis et al. en 1991 ont apporté les premiers éléments expérimentaux montrant que dans le cas de liquides Cu-Ti, l'énergie libre libérée par la réaction chimique liquide/solide ne contribue à l'augmentation du travail d'adhésion que de manière négligeable [Kri91]. Ce furent ensuite Espié et al. qui montrèrent à l'aide de liquide CuPd-Ti sur différents substrats

(Al_2O_3 ou SiO_2) que, malgré des variations importantes de l'intensité de la réaction à l'interface liquide/solide, les angles de contact d'équilibre sont identiques si les réactions conduisent aux mêmes produits de réaction [Esp94]. Enfin, en 1997 plusieurs études montrèrent que les angles de contact finaux obtenus pour un alliage réactif sur le substrat initial ou sur le produit de réaction sont quasiment identiques mais que en revanche les cinétiques diffèrent largement : étalement très rapide sur le produit de réaction et très lent sur le substrat initial [Lan96b, Lan97, Dez98].

En 2000 Saiz et al. ont proposé un modèle de mouillage réactif original incluant les aspects thermodynamique et cinétique [Sai00]. Selon ces auteurs, l'adsorption dans les systèmes réactifs tels que Sn-Ti et AgCu-Ti sur alumine est susceptible de conduire seule à l'obtention d'angles de contact aussi faibles que 20°. D'après ces auteurs le produit de réaction observé *post-mortem* serait dans la plupart des cas formé après l'étalement, voire durant le refroidissement. Les preuves expérimentales d'un tel effet de l'adsorption sur le mouillage restent cependant peu nombreuses et encore sujettes à caution [Eus05]. Par ailleurs des résultats récents sur les borures métalliques ont mis en avant l'influence relative de l'adsorption et de la formation d'un composé interfacial sur le mouillage, cette dernière ayant un effet nettement plus marqué [Voy07]. Lors de ma thèse j'ai utilisé la technique de la goutte déposée pour réaliser des expériences dites de *Touch & Go* au cours desquelles une goutte liquide est déposée sur le substrat avant d'en être immédiatement retirée. Au cours de ces expériences dans le système Cu-Si/C, malgré les temps d'interaction très courts qui ont été étudiés (inférieurs à 1 s), l'interface liquide-solide s'est toujours avérée couverte par un très grand nombre de germes de SiC de dimension nanométrique (cf. figure 2.1). Ces résultats montrent que, contrairement à l'une des hypothèses formulées dans le modèle de Saiz et al., le temps caractéristique de la nucléation dans les systèmes métal/céramique peut être très court.

En conclusion, dans l'état actuel des connaissances, il semble raisonnable de considérer que dans la plupart des systèmes réactifs conduisant à la formation d'une couche d'un nouveau composé à l'interface liquide/solide, l'angle de contact d'équilibre qui est obtenu à l'issu d'une cinétique d'étalement réactif est dicté par la nature chimique du produit de réaction.

2.3.2 Mécanisme cinétique du mouillage réactif

Les cinétiques d'étalement réactif dans les systèmes métal/céramique sont caractérisées par un temps total pour atteindre l'équilibre capillaire compris entre 10^1s et 10^4s. Ces temps sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs à ceux obtenus dans le cas de cinétiques non réactives ce qui permet de conclure de manière sûre que les cinétiques d'étalement réactif ne sont pas limitées par la dissipation visqueuse.

Dans le cadre du modèle proposé par Saiz et al., les cinétiques d'adsorption interfaciale étant rapides, les auteurs sont amenés à introduire l'existence d'un *ridge*, vaguelette de dimension nanométrique formée en surface du solide qui aurait pour effet d'ancrer la ligne triple et de ralentir son déplacement [Sai00]. La cinétique d'étalement serait alors limitée par le mouvement de cette vaguelette. Des preuves expérimentales convaincantes ont été apportées sur la formation d'un *ridge* au niveau d'une ligne triple, notamment dans le système Cu/Al_2O_3 [Ghe02]. Néanmoins, corréler la formation de ce *ridge* à la cinétique d'étalement réactive s'avère difficile et demande un effort expérimental conséquent :

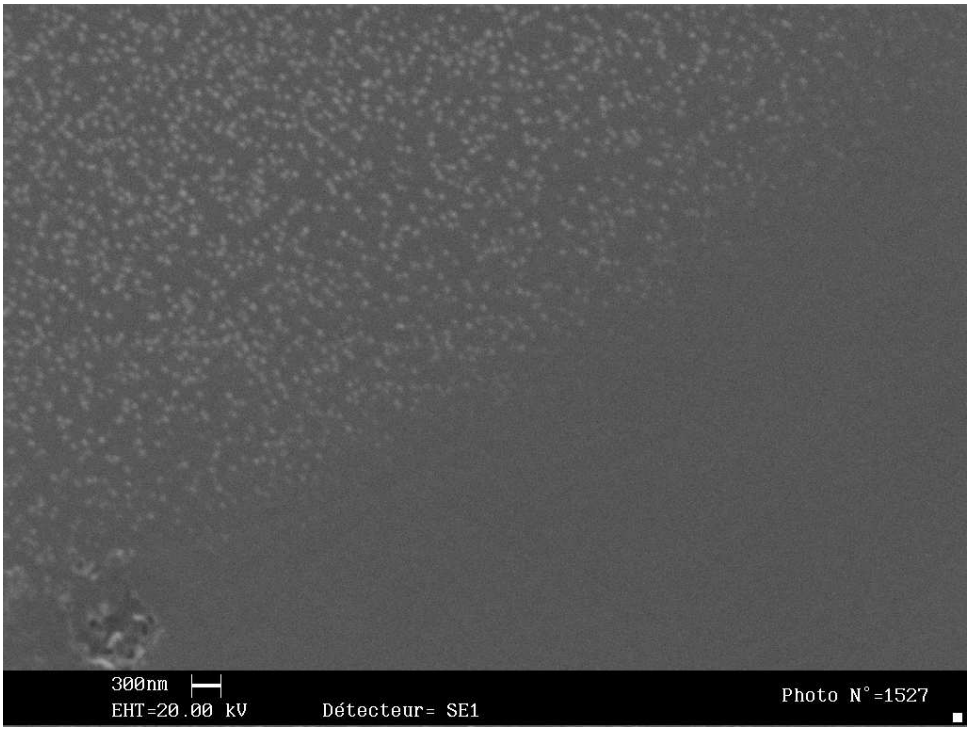

FIGURE 2.1 – Vue de dessus d'une interface Cu-25at.% Si/C_v après un temps de contact liquide/solide à 1100 °C inférieur à 1 s. Présence d'îlots de SiC.

- les rugosités des substrats d'origine doivent être rigoureusement mesurées car ce sont des grandeurs importantes à rapprocher des hauteurs de *ridge*,
- l'évolution de toutes les caractéristiques dimensionnelles des gouttes (rayon de base, hauteur, angle de contact) au cours des cinétiques d'étalement doivent être précisément suivies afin, par exemple, de déterminer si les angles obtenus sont des angles d'avance ou de recul,
- les caractérisations de l'interface doivent être systématiques et diversifiées. Ainsi, des couches réactionnelles de très faible épaisseur qui peuvent passer inaperçues sur une section transverse en MEB peuvent en revanche devenir évidentes après une dissolution sélective de la goutte et une caractérisation en vue de dessus.

En définitive, malgré les efforts conséquents effectués durant mon doctorat pour vérifier son intérêt potentiel, le modèle proposé par Saiz et al. ne s'est pas avéré pertinent pour la description des cinétiques d'étalement métal/céramique dans les systèmes qui seront présentés dans la suite de ce document. En ce qui concerne l'aspect purement cinétique, on peut par exemple noter que pour les températures inférieures à 1200 °C, la cinétique de croissance et de déplacement de la vaguelette en surface du substrat céramique est encore trop lente au regard des cinétiques d'étalement réactif observées. De façon plus générale, une argumentation sur les mécanismes de mouillage réactif se construit souvent sur un faisceau de preuves qui sont toujours obtenues par une caractérisation *post-mortem* des interfaces. Je reviendrais dans les perspectives (cf. p. 79) sur la nécessité de franchir un pas en s'engageant dans la conception d'expériences modèles avec une caractérisation *in-situ* de l'interface.

Mes travaux de thèse se situent dans la continuité de ceux de Landry et dans la logique du modèle RPC *Reaction Product Control* développé à Grenoble au tournant des années 1990-2000 [Eus98a]. Selon Landry toutes les cinétiques d'étalement réactif se déroulent entre deux angles de contact qui sont : l'angle de contact initial sur le substrat initial et l'angle de contact final qui est celui sur le produit de réaction (cf. 2.3.1). Par ailleurs, la cinétique d'étalement est elle aussi étroitement dépendante de la réactivité interfaciale et plus particulièrement de la cinétique de croissance latérale (parallèlement à la surface du substrat) du produit de réaction. Sur la base de ces premières considérations Landry a distingué deux cas limites :

i – Le cas où la cinétique de croissance du produit de réaction est limitée par la cinétique des processus réactionnels localisés à la ligne triple,

ii – Celui où la cinétique réactionnelle est limitée par l'alimentation du front de réaction en élément réactif par le biais de la diffusion depuis le cœur de la goutte liquide.

Landry a montré que le premier cas est associé à une cinétique d'étalement réactif présentant une vitesse constante [Lan96a]. Cependant, une analyse plus détaillée des cinétiques d'étalement montre que la vitesse n'est que quasiment indépendante de θ et que la linéarité n'est satisfaite que pour des angles de contact inférieurs à 90°. Lors de mon doctorat, je me suis attaché à aller plus loin dans la description de la relation entre cinétique d'étalement et réactivité interfaciale dans ce cas.

Mortensen et al. se sont quant à eux intéressés au *mouillage réactif diffusionnel* et ont montré qu'il est caractérisé par l'équation suivante reliant la vitesse de la ligne triple à l'angle de contact instantané [Mor97] :

$$U \sim \frac{D\Delta C}{e}\theta \tag{2.7}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'élément réactif dans la phase liquide, e est l'épaisseur du produit de réaction formé à la ligne triple, ΔC la différence de concentration en élément réactif entre le volume de la goutte et la valeur correspondant à la composition du liquide dans l'équilibre triphasé liquide/produit de réaction/substrat et θ l'angle de contact instantané. Ce modèle prévoit une dépendance linéaire entre U et θ jusqu'à l'obtention de l'angle d'équilibre θ_f à partir duquel l'étalement s'arrête. Selon l'équation 2.7, l'intersection entre la droite liant U et θ et l'axe des abscisses est attendue à 0°, or les valeurs expérimentales montrent une interception entre 30° et 40° dans le cas des alliages Cu-Cr sur C_v (cf. figure 2.8 p. 25). J'ai là aussi apporté une contribution au cours de mon doctorat dans l'objectif de résoudre cette difficulté.

2.3.2.1 Mouillage réactif contrôlé par le processus local

Microstructure de la couche de réaction La réactivité à la ligne triple et le processus d'étalement étant étroitement liés, la microstructure de la zone réactionnelle et son évolution au cours de l'étalement sont des empreintes qui caractérisent les conditions de formation à un instant et un angle de contact donnés. La dissolution sélective en bain d'acide permet, dans le cas de certains systèmes métal/carbone, de révéler aisément le carbure produit au cours de l'interaction liquide/substrat. Combinées avec des micrographies classique sur des sections polies, les vues de dessus de l'interface donnent des indications microstructurales précises.

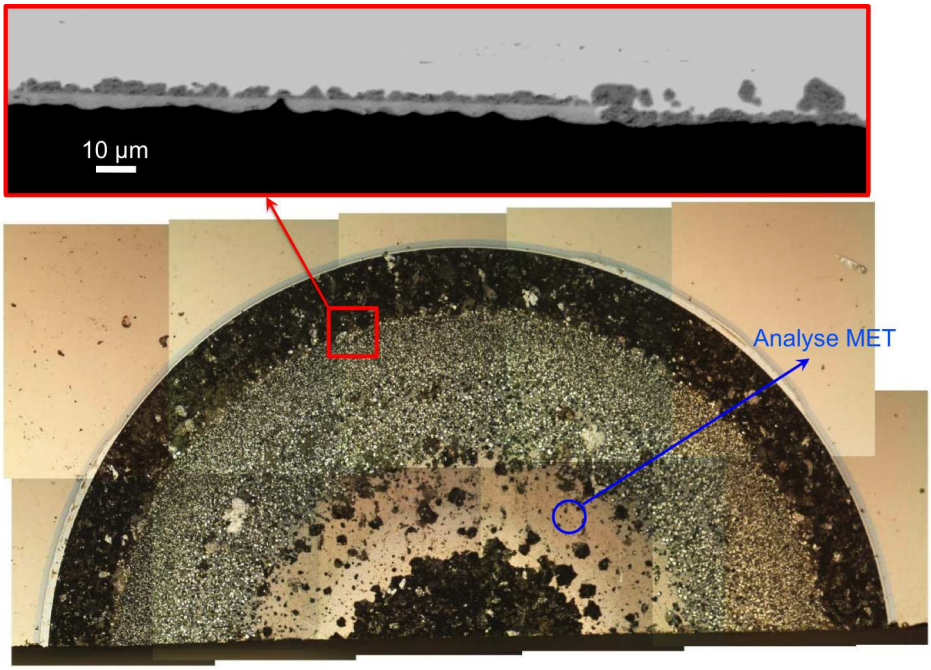

FIGURE 2.2 – Microstructure de la couche de SiC associée à une cinétique d'étalement de Si sur C_v à 1420 ˚C par la méthode de la goutte déposée. Vue de dessus obtenue après dissolution acide. L'encart montre la zone de transition autour de θ_N. La zone caractérisée en MET sur la figure 2.3 est également figurée.

Un exemple est donné sur la figure 2.2 dans le cas de Si sur C_v à 1420 ˚C. Au centre de la goutte on observe une microstructure typique équiaxe qui résulte du processus de nucléation/croissance intervenant lors des premiers instants du contact. Cette zone disparaît ensuite (pour un angle de contact $\theta \sim 120^{\circ}$) au profit d'une zone qui apparaît très lisse, sans aucune taille de grains décelable. Des analyses en microscopie électronique en transmission réalisées par Sylvain Jacques au LMI ont permis de montrer que cette zone est en fait constituée de grains de dimension nanométrique (cf. figure 2.3).

Dans le cas d'un alliage Cu-Si, l'activité thermodynamique de Si est réduite et la réactivité également. Après dissolution de la goutte, l'interface présente des similitudes avec le cas Si pur avec notamment une zone de grains équiaxes au centre de la goutte mais à laquelle succède une zone de croissance colonnaire, la direction de croissance étant manifestement orientée de manière radiale, alignée avec la direction d'étalement. Depuis ces premières caractérisations, d'autres études ont confirmé l'intérêt d'étudier la microstructure des couches de réaction et ont permis de conforter les résultats dans le cas des alliages Me-Si sur carbone [Cal10].

A noter que dans les deux cas, Si pur ou alliages Me-Si, on observe une transition du premier ordre pour un angle de contact θ_N en fin d'étalement avec un retour soudain à la microstructure équiaxe. Sur les cinétiques d'étalement, cette transition peut également être très marquée et intervient, pour ces systèmes Me-Si/C_v, pour des angles de 50˚ environ (cf. par exemple les figures 2.4 et 2.5 où la transition est marquée par les flèches). Je reviendrais ultérieurement sur les explications possibles de cette transition.

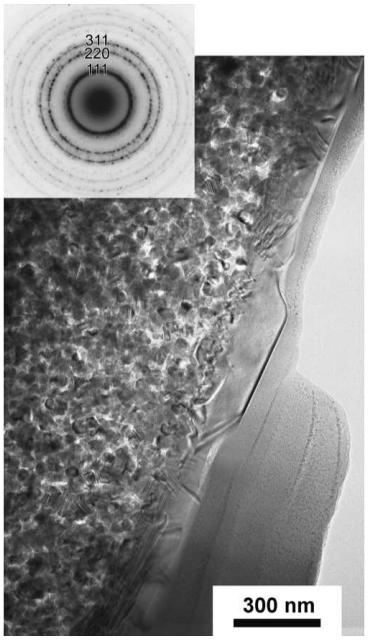

FIGURE 2.3 – Image en microscopie électronique en transmission en champ clair de la couche de SiC avec un cliché de diffraction en aire sélectionnée des cristaux de dimension nanométrique.

Modèle proposé Dans le cas d'une cinétique d'étalement limitée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple, le modèle que nous avons proposé au cours du doctorat repose sur l'importance de la réactivité à la ligne triple et est construit sur deux hypothèses :

i – A chaque instant, l'angle de contact instantané reflète la chimie de l'interface à la ligne triple.

ii – La vitesse de réaction est déterminée par la cinétique de dissolution du substrat initial dans le liquide à la ligne triple, c'est à dire par l'étape de transfert atomique à l'interface liquide/substrat.

Ce qui conduit à l'équation suivante décrivant l'évolution en fonction du temps de l'angle de contact instantané :

$$\cos\theta_F - \cos\theta = (\cos\theta_F - \cos\theta_0).\exp(-k.t) \tag{2.8}$$

où θ_0 est l'angle de contact initial, θ_F l'angle final et k est relié à la constante cinétique k_d et à la force motrice de la réaction de dissolution du substrat à la ligne triple selon la relation :

$$k = \frac{k_d.V_{RP}^m}{f.e}.RT\ln\frac{a_R}{a_R^I} \tag{2.9}$$

V_{RP}^m est le volume molaire du produit de réaction, e est l'épaisseur moyenne du produit de réaction formé à la ligne triple et f un facteur géométrique qui permet de prendre en compte les détails de la configuration à la ligne triple. L'exposant I dans l'équation 2.9 indique que

l'activité thermodynamique de l'élément réactif correspond à celle de l'équilibre triphasé entre le substrat initial, le produit de réaction et le liquide.

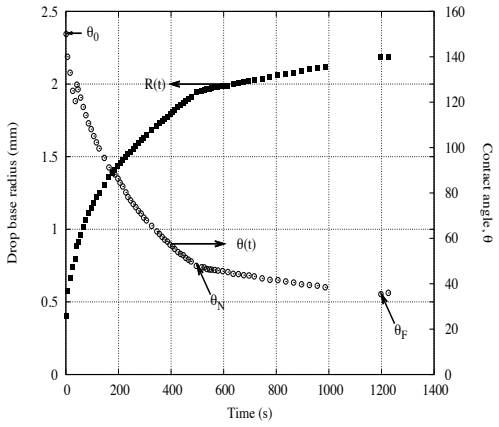

FIGURE 2.4 – Cinétique d'étalement R(t) et θ(t) pour un alliage Ni-63at.%Si sur C_v à 1200 °C.

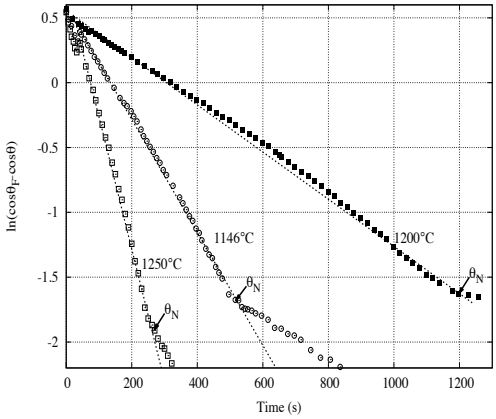

FIGURE 2.5 – Logarithme Néperien de $\cos\theta_F - \cos\theta$ en fonction du temps pour un alliage Ni-63at.% Si sur C_v à différentes températures.

Selon cette expression, le tracé de $\cos\theta_F - \cos\theta$ en fonction du temps en coordonnées logarithmique doit être linéaire avec une pente d'une valeur de $-k$. Un exemple est donné sur la figure 2.5 pour un alliage Ni-63at.% Si sur carbone vitreux à différentes températures. Les données expérimentales sont en bon accord avec la linéarité prévue sur un domaine de θ entre 120 et 50° environ, bien plus étendu que l'approche initiale de Landry, ce qui permet donc de rendre compte de l'accélération de la ligne triple observée aux grands angles en l'attribuant à la décroissance initiale rapide de la quantité d'aire de l'interface liquide/solide non réagi. Le changement de pente observé avec l'augmentation de température reflète la valeur élevée de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution (environ $250\ \mathrm{kJ/mol}$ dans ce cas). La constante cinétique k_d de la dissolution de réaction du substrat est également très sensible à la structure cristalline du substrat initial. Ce point est confirmé par la forte variation de la vitesse de la ligne triple observée pour un alliage Cu-50at.% Si sur deux substrats de carbone ayant un taux de cristallinité : carbone vitreux et graphite pseudo-monocristallin (cf. figure 2.6).

Variation de l'intensité du couplage entre mouillage et réactivité La figure 2.5 montre que la vitesse d'étalement chute brutalement pour un angle de contact particulier noté θ_N proche de 50°. Cette transition du premier ordre de la vitesse d'étalement s'accompagne également d'une transition de même nature au niveau de la microstructure de la couche réactionnelle interfaciale. Rappelons que celle-ci est équiaxe aux premiers instants de l'étalement avant de devenir progressivement colonnaire dans le régime quasi-stationnaire. A l'inverse, pour $\theta < \theta_N$, la microstructure redevient subitement équiaxe (cf. figure 2.2).
Au cours de la thèse nous avons proposé une explication de ce phénomène qui s'appuie sur l'intensité du couplage entre mouillage et réactivité. Pour $t < t_N$, ($\theta > \theta_N$), un contact direct entre le liquide et le substrat initial reste possible ce qui induit une cinétique de dissolution rapide et un couplage fort entre la cinétique d'étalement et la réactivité à la ligne triple. En revanche, pour $t > t_N$, ($\theta < \theta_N$),le liquide n'est plus en contact direct avec le substrat ce qui a

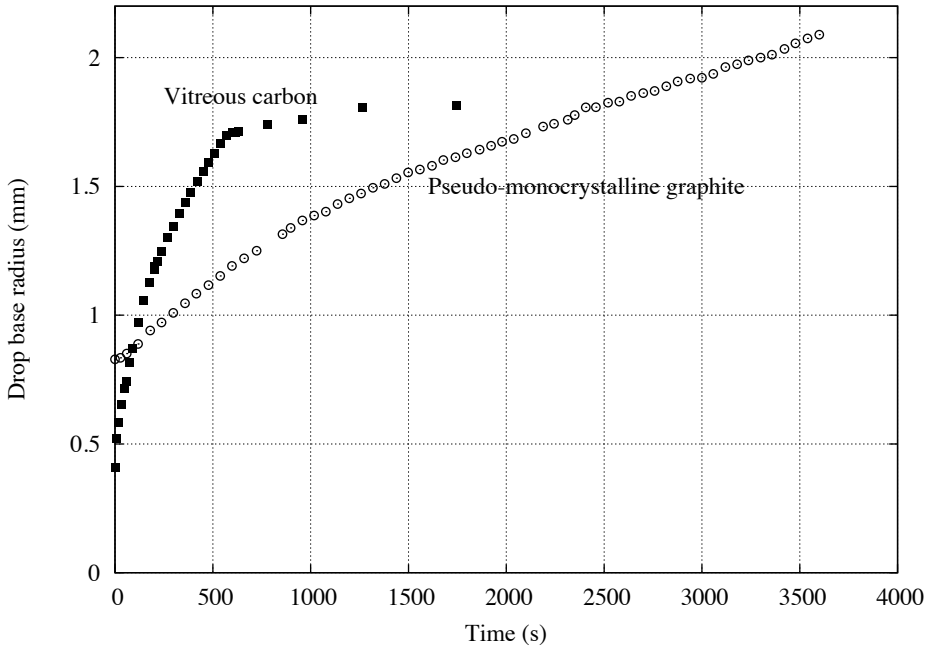

FIGURE 2.6 – Cinétiques d'étalement R(t) et θ(t) en fonction du temps pour un alliage Cu-50at.% Si sur deux substrats de carbone différents : carbone vitreux et graphite pseudo-monocristallin à 1200 ˚C.

pour conséquence un retour à la formation du produit de réaction par nucléation/croissance sur la surface libre du substrat en avant de la ligne triple (voir la figure 2.7 pour une présentation schématique de la configuration à la ligne triple). Une mise en évidence expérimentale de ce phénomène a récemment été apportée par Calderon et al. [Cal10] pour le système Al-Si sur C_v. Le tableau 2.2 résume les principales caractéristiques des deux régimes d'étalement pour le Cu-Si sur C_v. La dernière colonne donne une estimation de la vitesse d'extension radiale du produit de réaction sur la surface libre du substrat de carbone une fois l'équilibre capillaire atteint. Ce cas correspond donc à un découplage total entre étalement et réactivité. Il apparaît clairement que la vitesse du régime linéaire (pour $\theta_P < \theta < \theta_N$) est plus proche de la vitesse de croissance du SiC au cours de la croissance découplée que de la vitesse de la ligne triple au cours du régime quasi-stationnaire.

Regime	$\theta > \theta_N$	$\theta_P < \theta < \theta_N$	$\theta = \theta_P$
Loi R(t)	quasi-linéaire	linéaire	constante
U (nm/s)	630	54	20
Energie d'activation ($\mathrm{kJ/mol}$)	255 ±30	335 ±15	-
Microstructure	colonnaire	Equiaxe	Equiaxe

TABLE 2.2 – Caractéristiques des deux régimes d'étalement réactif observés dans le cas d'alliages Cu-50at.%Si sur C_v à 1200 ˚C. Comparaison avec la croissance découplée du produit de réaction une fois l'équilibre capillaire atteint.

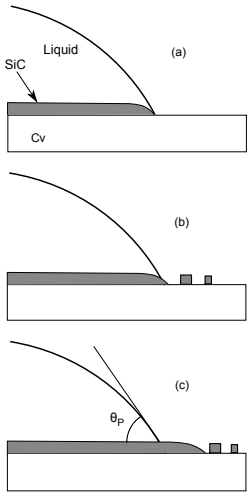

FIGURE 2.7 – Représentation schématique de la configuration à la ligne triple (a) pour $\theta < \theta_N$, contact direct contact entre le liquide et le substrat initial conduisant à un fort couplage entre réaction locale et cinétique d'étalement. (b) à $\theta = \theta_N$, le liquide n'est plus en contact direct avec le substrat, le couplage est faible, et l'extension du film se fait par germination et croissance de particules de P en avant de la ligne triple (c) quand θ_P est atteint, la croissance du produit de réaction en avant de la ligne triple se poursuit mais est maintenant totalement découplée du processus d'étalement.

2.3.2.2 Mouillage réactif contrôlé par la diffusion

Mortensen et al. ont montré en 1997 [Mor97] que le mouillage réactif contrôlé par la diffusion est caractérisé par une vitesse d'étalement qui dépend du temps et varie proportionnellement à l'angle de contact instantané θ :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2DF(t)}{en_v} \times (C_0 - C_e) \times \theta \tag{2.10}$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté réactif dans le liquide, n_v le nombre de moles de soluté réactif par unité de volume du produit de réaction, e l'épaisseur de ce produit *à la ligne triple*, C_0 et C_e les concentrations en soluté réactif respectivement nominale et à l'équilibre avec le produit de réaction. $F(t)$ est une fonction du temps mais dont la variation est suffisamment faible au cours d'une expérience de goutte posée pour pouvoir être considérée comme une constante proche de 0.04.

Ce modèle analytique simple se révèle d'une très bonne qualité prédictive pour des systèmes tels que AgCuSn-Ti/C_v pour lequel l'angle de contact final est très proche de 0° [Dez01]. Cependant, des désaccords apparaissent pour d'autres systèmes tels que Cu-Cr/C_v. Dans ce cas, l'intersection entre la droite donnant $\frac{dR}{dt}$ vs. θ avec l'axe des abscisses θ ne s'effectue pas à l'origine comme prévu mais pour un angle d'une valeur proche de 40° comme indiqué sur la figure 2.8 [Voi99]. Il faut noter que l'équation 2.10 a été obtenue en supposant que la totalité du flux de soluté réactif dans le liquide est consommé par la réaction à la ligne triple, négligeant ainsi l'éventuel épaississement de la couche de réaction interfaciale en arrière de la ligne triple. Cette hypothèse n'est pas valide pour le système Cu-Cr/C_v pour lequel la couche de carbure Cr_7C_3 formée à l'interface est relativement épaisse (plusieurs microns) et continue d'épaissir

si la goutte est maintenue en température, révélant ainsi une croissance relativement rapide du carbure dans ce système.

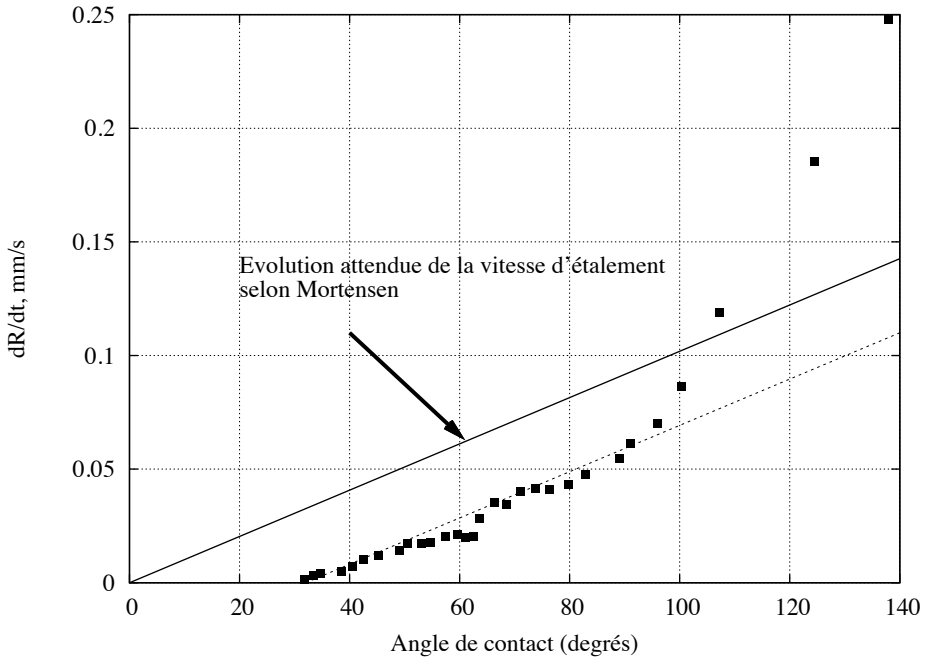

FIGURE 2.8 – Vitesse d'étalement en fonction de l'angle de contact instantané pour un alliage Cu-1at.% Cr sur carbone vitreux à 1150 ˚C [Voi99] et vitesse d'étalement prévue par le modèle analytique de Mortensen [Mor97]

Afin de vérifier l'influence de l'épaississement en arrière de la ligne triple sur la cinétique d'étalement, des calculs numériques ont été entrepris en réalisant une modélisation éléments finis du processus de mouillage d'un liquide Cu-Cr sur substrat de carbone [Hod07]. Les calculs sont effectués en faisant varier de manière arbitraire la valeur du coefficient de diffusion D_C du carbone dans le carbure de chrome. Les résultats montrent que pour les très faibles valeurs de D_C, la vitesse de réaction en arrière de la ligne triple est négligeable. Dans ces conditions, la vitesse de la ligne triple est directement proportionnelle à l'angle de contact instantané θ, comme prévu par le modèle de Mortensen. En revanche, lorsque D_C augmente, la courbe donnant la vitesse de la ligne triple en fonction de θ reste bien linéaire et conserve la même pente mais son intersection avec l'axe des abscisses augmente progressivement (cf. figure 2.9). Finalement, les résultats expérimentaux sont relativement bien décrits pour une valeur du coefficient de diffusion D_C proche de $6\ 10^{-15}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ ce qui, selon la littérature, est une valeur tout à fait réaliste pour ce système [Fri67].

En conclusion, la simulation conduit à l'énoncé du résultat général suivant : la réactivité interfaciale en arrière de la ligne triple se manifeste par l'existence d'un angle mort qui doit être soustrait de l'angle de contact instantané θ dans l'équation analytique de Mortensen (2.10), cette dernière reste cependant valide. La signification physique de cet angle mort est présentée sur la figure 2.10 : le flux de soluté réactif au travers de l'angle solide délimité par l'angle mort est dévié de la ligne triple et consommé par la croissance de la couche de réaction interfaciale en arrière de la ligne triple.

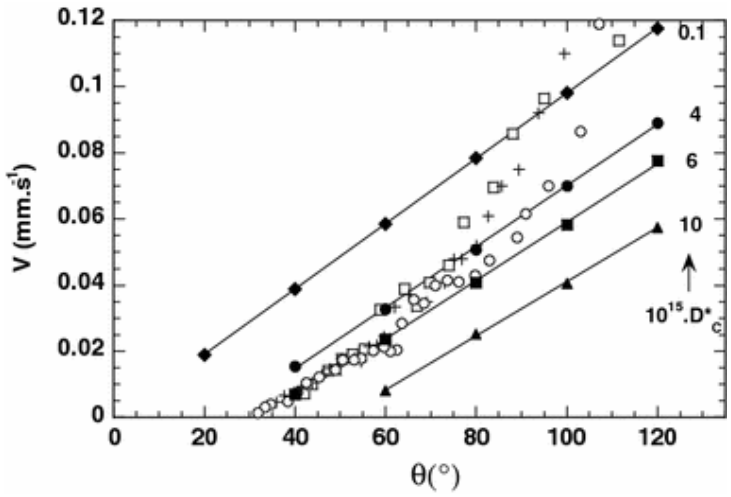

FIGURE 2.9 – Vitesse de la ligne triple expérimentale (+ , ∘ , ▫) et valeurs calculées (◆ , ● , ■ , ▲) avec e=40 nm en fonction de l'angle de contact instantané θ pour différentes valeurs de D_C exprimé en multiple de $10^{-15}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$, pour un alliage Cu-1.50at.% Cr sur C_v à 1150 °C [Hod07].

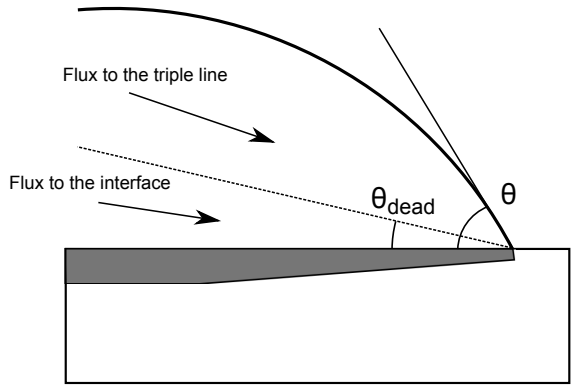

FIGURE 2.10 – Représentation schématique du sens physique que revêt l'existence de l'angle mort qui doit être soustrait à l'angle de contact instantané dans l'équation de Mortensen (Eq. 2.10). Le flux de soluté réactif qui pénètre dans l'angle solide délimité par l'angle mort ne parvient pas à la ligne triple et est consommé par l'épaississement de la couche de réaction en arrière de la ligne triple.

2.4 Le cas des céramiques à caractère métallique aisément oxydables : Ag-Cu / Ti_3SiC_2

2.4.1 Structure de Ti_3SiC_2

Le carbure ternaire Ti_3SiC_2 fait partie de la famille des phases MAX qui combinent dans leur structure lamellaire deux types de liaisons : une majorité de liaisons métalliques fortes dans le plan des feuillets et des liaisons relativement faibles entre ces feuillets. Il possède des propriétés intéressantes qui associent des caractéristiques plutôt métalliques comme une bonne conductivité thermique et électrique mais aussi céramiques comme son haut point de fusion, son module élastique élevé ou encore sa résistance à l'oxydation [Bar96a, Bar99b]. La structure cristalline qui confère ses propriétés originales à Ti_3SiC_2 est hexagonale avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$. La maille élémentaire repose sur une double couche d'octaèdres Ti_6C qui partagent une arête commune, chaque double couche étant séparée selon l'axe c par un feuillet d'atomes Si répartis sur un réseau bidimensionnel carré (cf. figure 3.16 p. 50).

La structure électronique du composé montre la prédominance de liaisons de type iono-covalente le long des chaînes atomiques Ti_{II}-C-Ti_I-C-Ti_{II}-Si qui expliquent ses propriétés céramiques tandis que dans les plans parallèles au plan basal, les liaisons entre chaînes Ti_{II}-C-Ti_I-C-Ti_{II}-Si font intervenir une proportion importante de liaisons de type métallique notamment entre atomes Ti_{II}. L'anisotropie de cette structure électronique explique également l'anisotropie des propriétés électriques telles qu'elles sont mesurées expérimentalement [Zho00, Med98]. Etant donné cette combinaison originale des trois types de liaisons chimiques fortes (ionique, covalente et métallique), on peut s'interroger sur la mouillabilité d'un tel solide par les métaux liquides. Il est effectivement reconnu que la difficulté à concilier les propriétés contradictoires de certaines liaisons comme la localisation électronique inhérente à la liaison ionique et la délocalisation caractéristique de la liaison métallique, conduit à l'impossibilité d'établir des interactions chimiques fortes. Dans ce cas, seules des interactions physiques faibles de type van der Waals peuvent être développées à l'interface ce qui conduit, conformément aux prédictions de l'équation de Young-Dupré (équation 2.4) à un mauvais mouillage par les métaux liquides avec des angles de contact proches ou supérieurs à 120° (cf. Me/Al_2O_3 ou encore Me/C dans la section 2.2.1). Par ailleurs, outre son intérêt fondamental, une étude de mouillage du composé Ti_3SiC_2 présente également un intérêt pratique car comme tout matériau céramique son intégration dans des structures complexes nécessitera des étapes d'assemblage et le brasage par un alliage métallique est une solution potentielle.

2.4.2 Résultats

A la suite d'un travail préparatoire réalisé dans les installations du LMI (Stage de Master Recherche Matériaux de Angela Pei-Heng Li) nous avons entrepris une étude expérimentale en collaboration avec Rayissa Voytovych du laboratoire SIMaP (INP-Grenoble) dans des installations adaptées aux études de mouillage. Le liquide choisi est l'eutectique Ag-40at.%Cu car il constitue la matrice d'une importante famille de brasures. Deux expériences ont été réalisées par la méthode de la goutte déposée [Dez02] sous vide secondaire. Lors de la première expérience, le liquide est déposé sur le substrat une fois la température de travail de 800 °C atteinte.

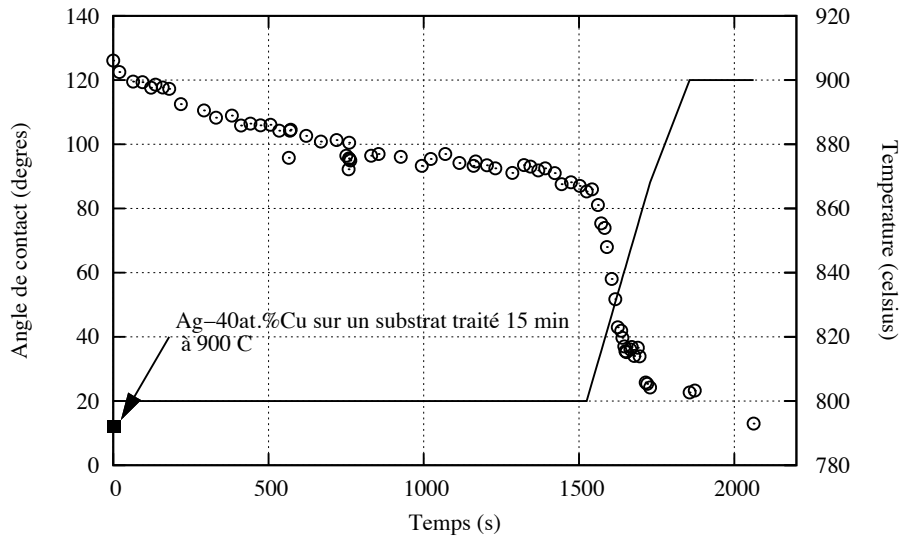

FIGURE 2.11 – Variation de l'angle de contact θ et de la température en fonction du temps pour l'étalement de deux gouttes d'alliage Ag-40at.%Cu sur Ti_3SiC_2 : (i) à 800 ˚C après un traitement du substrat à 900 ˚C pendant $15\ \mathrm{min}$ (▪, indiqué par la flèche), (ii) à 800 ˚C pendant $1500\ \mathrm{s}$ puis montée jusqu'à 900 ˚C (⊙). L'évolution de la température dans ce second cas est présentée par la ligne continue.

La figure 2.11 montre que dans ce cas l'angle de contact initial a une valeur de 120° et qu'une cinétique d'étalement lente, caractérisée par une vitesse de $7\ \mu\mathrm{m/s}$ conduit la goutte vers son état d'équilibre. Après $1500\ \mathrm{s}$ de contact, la température a été portée à 900 ˚C et une nette accélération de l'étalement s'en est suivie, l'angle final d'équilibre à 900 ˚C étant de 13°. Lors de la seconde expérience, le substrat a été porté à 900 ˚C sous vide secondaire pendant $15\ \mathrm{min}$ avant de redescendre la température à 800 ˚C et de procéder à l'expérience de mouillage. Dans ces conditions, on observe que l'angle de contact d'équilibre de 13° est atteint en moins de $40\ \mathrm{ms}$ avec une vitesse de la ligne triple qui est proche du mètre par seconde ce qui est typique du mouillage non réactif (cf. section 2.2.2).

2.4.3 Les angles de contact

L'angle de contact initial de 120 ˚ obtenu en l'absence de traitement thermique préalable atteste de l'établissement d'interactions faibles au travers de l'interface ce qui est bien souvent le cas pour les couples métal/céramique lorsqu'une barrière de mouillage telle qu'une couche d'oxyde natif est présente à la surface du solide (cf. section 2.2.2).
A l'inverse, l'angle d'équilibre final proche de 13 ˚ obtenu dans tous les cas (que ce soit dans le cas d'une cinétique lente ou après un étalement rapide sur la surface du solide préalablement traitée sous vide à haute température), associé à la valeur de l'énergie d'interface liquide vapeur du liquide Ag-40at.%Cu qui est de $950\ \mathrm{mJ/m^2}$ [Bri72] conduit à une valeur du travail d'adhésion de $1880\ \mathrm{mJ/m^2}$. Cette valeur représente plus de 98% du travail de cohésion du liquide métallique. Elle est donc le signe de l'établissement d'interactions fortes, de type métallique, à l'interface entre l'eutectique Ag-Cu et le carbure Ti_3SiC_2 .
Il est essentiel de s'interroger sur la nature chimique de l'interface que caractérise l'angle de

contact final de 13 °. Cette interface est-elle modifiée par une réactivité allant au-delà de l'élimination d'une barrière de mouillage ou non ? Nous montrerons dans le chapitre réactivité que Cu réagit fortement avec Ti_3SiC_2 conduisant à une décomposition de ce dernier relativement complexe (cf. 3.3, p. 49). Néanmoins, dans le cadre du mouillage, le système sera tout de même qualifié de non-réactif. En effet, le mouillage réactif correspond au cas d'un étalement **couplé à** un phénomène de réactivité, les deux processus étant interdépendants (cf. section 2.1.2). Dans le cas présent, la réactivité intervient après que l'étalement ait eu lieu. La comparaison des vitesses relatives des deux processus apporte un élément pour illustrer cette absence de corrélation. Ainsi, bien que la cinétique de l'interaction avec Cu soit relativement rapide, le substrat étant transformé sur près de $40\ \mu\mathrm{m}$ en $400\ \mathrm{s}$ environ (cf. figure 3.18, p. 52), la vitesse de progression du front de réaction de $10^{-1}\mu\mathrm{m/s}$ reste cependant près de 7 ordres de grandeur inférieure à la vitesse d'avancée de la ligne triple.

Etant donné la structure cristalline de Ti_3SiC_2 expliquée ci-dessus, qui s'avère proche de celle de $TiC_{0,67}$, il est intéressant de comparer le mouillage de ces deux solides par des liquides similaires [Dez10]. Malgré les difficultés expérimentales associées à la non-stœchiométrie de TiC_{1-x} ainsi qu'à la difficulté de le désoxyder, les valeurs d'angles de contact pour Ag et Cu sont typiquement de 60 ° [Fra02] c'est-à-dire plus élevées que sur Ti_3SiC_2 (proche de 13 °).

2.4.4 La cinétique d'étalement

Les grandeurs thermodynamiques caractéristiques du mouillage de Ti_3SiC_2 par un liquide Ag-Cu sont caractéristiques d'interactions fortes de type métal/métal à l'interface, et la cinétique typique d'un étalement non-réactif. En effet, une fois le substrat désoxydé par un traitement thermique sous vide, l'étalement est extrêmement rapide (la vitesse de la ligne triple est proche de $1\ \mathrm{m/s}$), tout comme peut l'être la cinétique d'étalement du même liquide sur un substrat d'acier inoxydable désoxydé par un maintien prolongé sous vide [Koz08]. Cette cinétique est limité par un processus physique comme la dissipation visqueuse dans le volume du liquide ou à la ligne triple.
A l'inverse, la cinétique d'étalement lente obtenue en l'absence de traitement thermique préalable est attribuée à un mouillage réactif dans lequel la réactivité consiste en la désoxydation de la surface du substrat. Au vu des résultats de l'expérience avec traitement thermique préalable, on peut noter que la décomposition de la couche superficielle oxydée sous vide secondaire est lente et difficile à 800 °C mais s'avère relativement aisée à des températures supérieures à 850 °C. Le mécanisme de désoxydation peut être relativement complexe et plus ou moins assisté par la réactivité liquide/solide.

2.4.5 Résumé

Nos résultats confirment donc que la phase MAX Ti_3SiC_2 est aisément désoxydée sous-vide dés 850 °C et attestent également du caractère fortement métallique de cette phase. Ces résultats sont importants pour toutes les applications dans lesquelles une interface avec une phase métallique est envisagée car ils montrent qu'au niveau de la liaison chimique, une très bonne adhésion interfaciale peut-être obtenue. Ce n'est pas une condition suffisante mais elle est indispensable en vue de l'obtention d'interfaces mécaniquement fortes ou susceptibles de

bien conduire la chaleur par exemple.
Par ailleurs, au vu des résultats obtenus, il paraît raisonnable de conclure que, sur une surface préalablement désoxydée, la réactivité entre Cu et Ti_3SiC_2 intervient après l'étalement non-réactif du liquide sur le substrat, ce qui en fait un cas très particulier de mouillage non-réactif.

2.5 Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre que l'on peut distinguer deux types de mouillage : le mouillage non-réactif dans lequel il n'existe pas de corrélation entre le processus d'étalement du liquide et une éventuelle réactivité liquide/solide, et le mouillage réactif qui est au contraire caractérisé par une étroite inter-dépendance des deux processus. A ce niveau, il est toutefois important de noter que, même dans le cas de couples liquide/solide pour lesquels on peut attendre un mouillage non-réactif (couples métal/métal ou métal/céramique à caractère métallique telles que TiC_{1-x}, TiB_2, etc.), une réactivité peut intervenir dans le processus de mouillage pour éliminer les films d'oxydes natifs présents en surface des solides et qui constituent des barrières de mouillage. La réactivité, si elle ne se développe pas réellement entre le liquide et le substrat solide initial, n'en joue cependant pas moins un rôle crucial sur le processus de mouillage [Dez].

Dans ce chapitre, deux cas limites ont été présentés dans le cadre du modèle RPC (*Reaction Product Control*) développé à Grenoble. Le cas où l'étalement est étroitement lié à la cinétique réactionnelle à la ligne triple et celui où c'est l'apport par diffusion du soluté réactif vers la ligne triple qui est déterminant. Il est remarquable que dans les deux cas, la réactivité chimique joue un rôle essentiel et que son analyse ne peut être dissociée de l'étude de mouillage. Nous reviendrons dans le chapitre 3 sur les aspects thermodynamique et cinétique de la réactivité susceptible de se développer aux interfaces métal/métal ou métal/céramique à haute température.

Chapitre 3

Réactivité interfaciale

Dans le cas des matériaux haute température, l'interface entre deux matériaux distincts est rarement à l'équilibre thermodynamique et elle est par conséquent susceptible d'être transformée par une réactivité qui peut aller de la simple dissolution à la formation de nouvelles phases et donc à la multiplication des interfaces. La réactivité est donc un élément essentiel qui doit être pris en compte, non seulement parce qu'elle affecte l'adhésion interfaciale mais surtout parce qu'elle peut avoir des conséquences majeures sur l'adhérence et les autres propriétés de transfert (thermique, électronique).

Depuis mon arrivée au LMI j'ai accompagné l'équipe sur le système Al-Fe-Si mais ma contribution est restée mineure sur ce sujet. Ce n'est que récemment, dans le cadre de la thèse de Miao Zhe que nous avons repris véritablement des études de réactivité en phase solide. N'ayant pas encore fait l'objet de publications, elles ne seront que rapidement évoquées. Dans le domaine de la réactivité, mon activité s'est essentiellement concentrée sur deux systèmes : le ternaire Ag-Cu-Ti et la réactivité entre la phase MAX Ti_3SiC_2 et les liquides de ce même système ternaire, à savoir l'eutectique Ag-40 at.%Cu (éventuellement additionné de Ti) et Ag pur. C'est ce travail, qui a déjà fait l'objet de trois publications et de plusieurs conférences [And08, And09, Dez08a], qui sera principalement synthétisé dans ce chapitre.

Principales publications utilisées dans ce chapitre :

i – [And08] : Andrieux, J. ; Dezellus, O. ; Bosselet, F. ; Sacerdote-Peronnet, M. ; Sigala, C. ; Chiriac, R. ; Viala, J. C. *Details on the formation of Ti_2Cu_3 in the Ag-Cu-Ti system in the temperature range 790 to 860 degrees C*. Journal of phase equilibria and diffusion, 2008, 29, 156-162

ii – [And09] : Andrieux, J. ; Dezellus, O. ; Bosselet, F. ; Viala, J. C. *Low-Temperature Interface Reaction Between Titanium and the Eutectic Silver-Copper Brazing Alloy*. Journal of phase equilibria and diffusion, 2009, 30, 40-45

3.1 Démarche scientifique

Dans un système, qu'il soit binaire, ternaire ou d'ordre supérieur, lorsque l'on est intéressé par l'étude des réactions interfaciales entre deux phases de ce système il est dans un premier temps incontournable d'avoir recours à l'outil de la thermodynamique. En effet, celle-ci est indispensable non seulement pour évaluer si ces deux phases sont en équilibre ou non, mais aussi

pour envisager quels pourraient être les produits résultant de leur interaction. Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire d'effectuer une étude bibliographique détaillée afin de collecter des informations sur la thermodynamique du système ou de ses sous-systèmes : diagrammes, sections diverses, grandeurs thermodynamiques et enfin les résultats des éventuelles optimisations déjà publiées. Les premiers résultats expérimentaux doivent être comparés à cette littérature. Il peut arriver que les données soient manquantes ou soient en désaccord avec les résultats. Il est alors nécessaire d'effectuer une étude thermodynamique à proprement parler afin d'établir une description thermodynamique la plus indiscutable possible. Celle-ci sera par la suite d'une aide précieuse pour la discussion des résultats de réactivité. Au LMI les moyens dont nous disposons nous permettent de préciser des données d'équilibre de phases. Ces derniers sont établis soient par la réalisation de couples de diffusion, soit par des traitements isothermes de longue durée sur des compacts de poudres. La caractérisation des phases est ensuite effectuée par l'analyse des micrographies mais aussi, et conjointement, par diffraction des rayons X (DRX) afin d'obtenir une information structurale, et par micro analyse par sonde électronique (MASE) pour préciser la composition chimique. De manière plus ponctuelle nous pouvons avoir recours à l'analyse élémentaire ou à la microscopie électronique en transmission (MET) lorsque l'approche classique DRX+MASE s'avère insuffisante (analyses de volumes important ou à l'inverse de phases de trop petites dimensions).

3.2 Le système ternaire Ag-Cu-Ti

3.2.1 Etude expérimentale

Les alliages du système ternaire Ag-Cu-Ti et plus particulièrement autour de la composition eutectique Ag-40at.%Cu, additionnés de quelques pourcents de Ti, sont très fréquemment utilisés comme brasures, et notamment pour l'assemblage de pièces céramiques. La température de mise en œuvre est généralement comprise entre 800 °C et 900 °C. Bien que très largement utilisé, les données expérimentales sur ce système sont peu nombreuses et l'étude la plus complète, effectuée par Eremenko et al. date de la fin des années soixante [Ere69, Ere70a, Ere70b]. Par ailleurs, à ce jour, aucune optimisation des paramètres thermodynamiques n'a été publiée de manière exhaustive, seul Raymundo Arroyave, dans son manuscrit de thèse a reporté un jeu complet de paramètres pour décrire l'énergie de Gibbs des différentes phases du système [Arr04]. Il ressort de l'analyse de la littérature un doute sur la stabilité relative des différents composés Ti_xCu_y et plus particulièrement celle de Ti_2Cu_3. Eremenko lui attribue un liquidus dans le binaire Cu-Ti ainsi que dans le ternaire Ag-Cu-Ti alors que d'autres auteurs lui donne une décomposition de type péritectoïde dans le système binaire. Par ailleurs, Eremenko considère une décomposition eutectoïde à 800 °C alors que les auteurs d'optimisation thermodynamique prolonge sa stabilité jusqu'à température ambiante. Au cours de notre étude de la réaction interfaciale entre les liquides Ag-Cu et Ti solide à 800 °C, nous avons mis en évidence l'absence systématique de la phase Ti_2Cu_3 dans les zones de réaction interfaciale [And09]. C'est pour cette raison, afin de clarifier son domaine d'existence que nous avons entrepris une étude thermodynamique [And08].

Nos résultats de réactivité interfaciale nous laissant penser que si la phase Ti_2Cu_3 était effectivement stable sa croissance devait être contrariée par celle des phases voisines que sont Ti_3Cu_4 et $TiCu_4$ nous avons décidé de procéder en deux temps :

i – tout d'abord vérifier la décomposition à haute température de la phase, plus facile car les réactions à haute température sont toujours favorisées.

ii – Ensuite, dans un second temps, nous avons tenté d'apporter une contribution significative quant à sa décomposition en dessous de 800 °C.

Un compact de poudre d'un mélange $Ag_{20}Cu_{50}Ti_{30}$ (en at.%) a été réalisé à partir de poudres pures des éléments simples (à noter que la poudre de Ti a été préalablement tamisée afin de faciliter l'obtention de l'équilibre dans le domaine de température étudié). Ce compact a ensuite subi une série de 6 traitements thermiques successifs à l'issu desquels une analyse par DRX a été systématiquement réalisée : 815 °C - 205 h, 825 °C - 353 h, 835 °C - 237 h, 850 °C - 50 min, 854 °C - 50 min et 860 °C - 50 min. Une analyse microsonde a également été effectuée à la suite du premier traitement. Les phases Ti_2Cu_3 et Ti_3Cu_4 ont des structures cristallines très similaires et des paramètres de maille également voisins (Ti_2Cu_3 : tetragonal, P4/nmm, a = 0.313 nm, c = 1.395 nm et Ti_3Cu_4 : tetragonal, I4/mmm, a = 0.313 nm, c = 1.994 nm) ce qui leur confère des diffractogrammes sur poudres extrêmement semblables. Les deux phases ne peuvent être discernées que par un pic autour de 2θ =43 °.

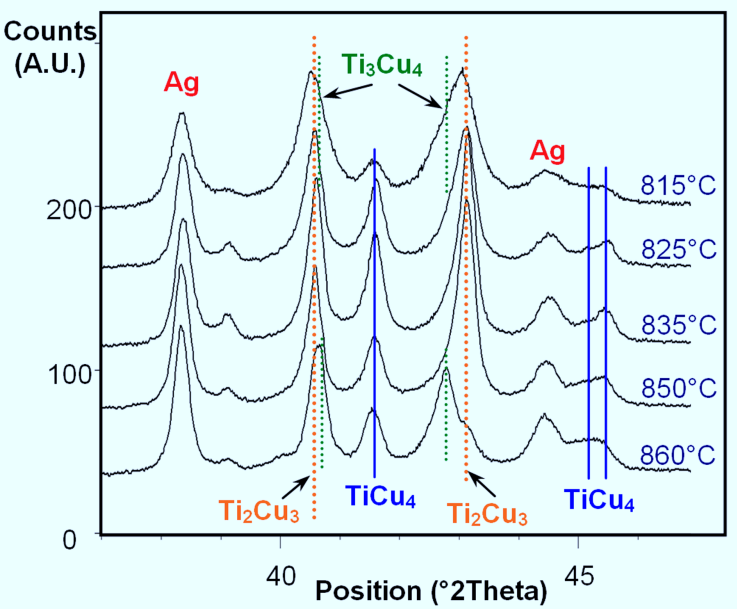

FIGURE 3.1 – Évolution du diffractogramme d'un mélange de composition $Ag_{20}Cu_{50}Ti_{30}$ (en at.%) réagit 205 h à 815 °C puis recuit à plus haute température : 825, 835, 850, 854 et 860 °C

Le diffractogramme X montre que les traitements successifs en dessous de 850 °C conduisent à la formation majoritaire de Ti_2Cu_3, la quantité résiduelle de Ti_3Cu_4 décroissant constamment. Un changement important est amorcé à partir de 854 °C, température à partir de laquelle, le rapport d'intensité des pics s'inverse au profit de Ti_3Cu_4. Ce résultat, ainsi que les observations micrographiques nous ont permis de déterminer la température de décomposition de Ti_2Cu_3 en présence d'argent solide, 852±2 °C selon la réaction :

$$Ti_2Cu_3 + Ag \rightleftharpoons Ti_3Cu_4 + L \tag{3.1}$$

Cette réaction dans le système ternaire Ag-Cu-Ti impliquant quatre phases, il s'agit d'une transformation invariante sous pression constante (péritexie transitoire). La stabilité de la phase

Ti_2Cu_3 a ensuite été investiguée à 700 °C en comparant deux compacts de même composition $Ag_{20}Cu_{50}Ti_{30}$ (en at.%) traités simultanément pendant 512 h : le premier issu d'un premier traitement à 825 °C pendant 424 h et le second contenant directement les éléments purs. La synthèse directe à 700 °C a conduit à la formation des phases Ti_3Cu_4, Ag et $TiCu_4$ tandis que dans l'échantillon recuit, les composés Ti_2Cu_3, Ag et $TiCu_4$ sont restés majoritaires. Il est bien évident que l'une des deux compositions n'est pas à l'équilibre mais il est difficile de déterminer laquelle, tant, dans ce domaine de température les cinétiques de réaction peuvent être lentes. Afin de trancher sur la nature de la phase en équilibre avec Ag et $TiCu_4$ en dessous de 800 °C nous avons donc procédé à une étude cinétique isotherme à 790 °C pendant des durées croissantes allant de 30 min à 330 h. Le suivi de la composition de l'échantillon a été réalisé par DRX. Les résultats (cf. figure 3.2) montrent que la première phase qui se forme est $TiCu_4$ après seulement 11 min de traitement. On peut noter que des expériences d'analyse thermique différentielle ont montré que lors de la fusion d'un liquide Ag-Cu eutectique avec quelques pourcents de Ti, le pic endothermique de fusion est totalement masqué par le pic exothermique de formation du composé $TiCu_4$, ce qui indique une cinétique de formation particulièrement rapide. Nous verrons plus loin que la formation de ce composé s'accompagne d'une consommation considérable de Cu, ce qui peut conduire à la solidification isotherme de l'alliage de composition eutectique.

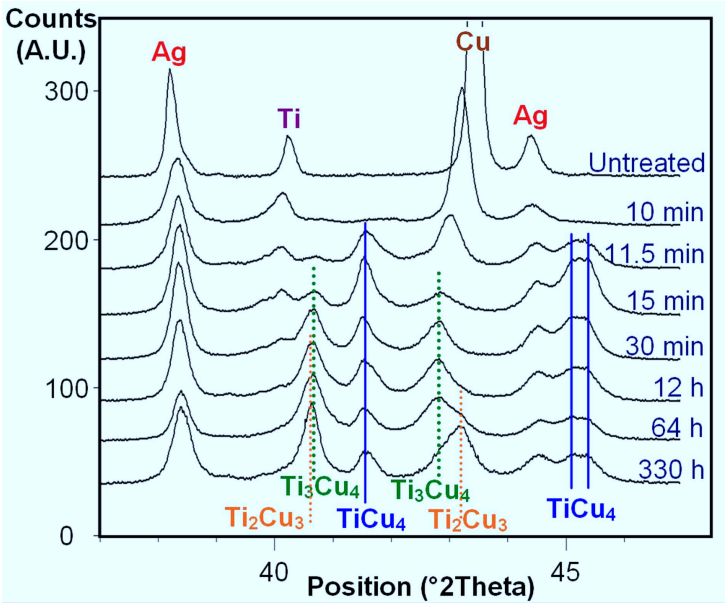

FIGURE 3.2 – Évolution du diffractogramme obtenu en DRX d'un mélange $Ag_{20}Cu_{50}Ti_{30}$ (en at.%) recuit pendant des durées croissantes à 790 °C.

Après 15 min de traitement à 790 °C, le pic de $TiCu_4$ atteint son maximum tandis que les premières traces de Ti_3Cu_4 sont détectées. Dans le même temps, le pic de Cu a complètement disparu (ce qui est confirmé par les micrographies optiques). Finalement ce n'est qu'au-delà de 64 h de traitement que l'on peut voir le développement du pic caractéristique de Ti_2Cu_3 au détriment de Ti_3Cu_4. Cette étude nous a conduit a proposé un mécanisme de formation de Ti_2Cu_3 à 790 °C en 3 étapes :

i – la formation instantanée, dés l'apparition de la première goutte de liquide du composé

$TiCu_4$ par réaction entre Cu contenu dans le liquide et la poudre de Ti. A l'issue de cette étape, la consommation de Cu est telle que la solidification isotherme du liquide est rapidement achevé et que les phases en présences sont Ag, $TiCu_4$ et Ti.

ii – Ensuite, par réaction à l'état solide entre Ti et $TiCu_4$, le composé Ti_3Cu_4 se forme.

iii – Enfin, $TiCu_4$ etTi_3Cu_4 réagissent à l'état solide au travers de la matrice Ag pour former le composé d'équilibre Ti_2Cu_3.

En conclusion de cette étude, il apparaît que la cinétique de formation du composé Ti_2Cu_3 est plus lente que celle de Ti_3Cu_4 ce qui conduit systématiquement, dans un premier temps, à la formation du second tandis que le premier n'apparaît que tardivement, même lorsqu'il est la phase d'équilibre. Il serait intéressant de poursuivre cette étude, par exemple par le biais de calculs *ab-initio* et notamment de diffusion, afin d'identifier les raisons de cette difficulté à former Ti_2Cu_3 par rapport à Ti_3Cu_4.

3.2.2 Optimisation thermodynamique

Malgré l'importance que revêt ce système ternaire et en particulier pour les applications de brasage réactif des céramiques, aucune optimisation des paramètres thermodynamiques n'a fait l'objet d'une publication complète. Paulasto et al. se sont intéressés à la lacune de miscibilité du liquide et sont parvenus à la décrire correctement en utilisant un unique paramètre ternaire pour la phase liquide [Pau95]. Toutefois, ils n'ont pas publié le jeu complet des paramètres utilisés. Arroyave dans sa thèse a réalisé la seule optimisation complète du système [Arr04]. Elle concerne le binaire Ag-Ti ainsi que des paramètres ternaires comme : la solubilité de Ag et Cu dans les composés Ti_2Cu, TiCu et Ti_2Ag, TiAg respectivement, et comme Paulasto et al. le paramètre d'interaction ternaire dans le liquide. Cependant, si la description thermodynamique réalisée par Arroyave s'avère satisfaisante pour décrire les équilibres à l'état solide en dessous de 700 ˚C ainsi que la lacune de miscibilité du liquide au-delà de 900 ˚C, elle est en revanche mise en défaut entre 780 ˚C et 900 ˚C. Or ce domaine de température est justement celui qui revêt une importance technologique pour l'application brasage des alliages Ag-Cu-Ti. Eremenko et al. ont reporté dans ce domaine de température plusieurs invariants qui ont ensuite été repris dans les différentes revues du système et que nous avons en partie confirmés lors de nos propres travaux. Ces équilibres correspondent soit à des réactions invariantes entre la matrice Ag et les composés Cu_xTi_y riches en Cu ($TiCu_4$, Ti_2Cu_3, Ti_3Cu_4), soit à l'intersection de lignes monovariantes avec la lacune de miscibilité (respectivement notés U_9, U_{11}, U_{12}, U_{13} et U_6, U_8, U_{10} dans le tableau 3.1).

Une simple étude d'influence des paramètres thermodynamiques indique sans ambiguïté qu'il est très difficile, avec le jeu de paramètres existant, d'améliorer la description. En effet, parmi les grandeurs ayant une influence sur les invariants du tableau 3.1 on note : les ΔG de formation des composés binaires Ti_xCu_y et le paramètre régulier d'interaction ternaire dans le liquide. Agir sur ce dernier provoque très rapidement une faiblesse de la description à haute température (lacune de miscibilité). A l'inverse, agir sur les premiers n'a que peu de conséquences dans le ternaire mais s'avère rédhibitoire quant à la qualité du binaire Cu-Ti. Par ailleurs l'étude expérimentale que nous avons menée sur ce système a permis de mettre en évidence de manière systématique la présence de près de 1.5at.%Ag dans les composés $TiCu_4$, Ti_2Cu_3 et Ti_3Cu_4. Il nous est donc apparu nécessaire d'envisager d'ajouter à la description thermodynamique existante la possibilité d'une solubilité de Ag dans les composés Cu-Ti riche en

Réaction	Type	Référence	T (°C)	Phase	Composition (at.%)		
					Ag	Cu	Ti
$L_1 + (\beta Ti) \rightleftharpoons L_2 + Ti_2Cu$	U_1	[Kub07]	982	L_1	13	30	57
				L_2	88	10	2
		[Arr04] & Ce travail	996	L_1	8	36	56
				L_2	79	13	8
$L_3 \rightleftharpoons L_4 + Ti_2Cu + TiCu$	E_1	[Kub07]	954	L_3	10	38	52
				L_4	84	14	2
$L_3 + L_4 \rightleftharpoons Ti_2Cu + TiCu$	U_2	[Arr04] & Ce travail	985	L_3	7.8	38.2	54
	U_2			L_4	78	14	8
$L + (\beta Ti) \rightleftharpoons Ti_2Cu + TiAg$	U_3	[Kub07]	960	-	-	-	-
		[Arr04] & Ce travail	971	L	87.5	5	7.5
$L + TiAg \rightleftharpoons Ti_2Cu + (Ag)$	U_4	[Kub07]	929	-	-	-	-
		[Arr04] & Ce travail	935	L	89	5	6
$L + Ti_2Cu \rightleftharpoons TiCu + (Ag)$	U_5	[Kub07]	908	-	-	-	-
		[Arr04] Ce travail	910	L	84	11	5
$L_5 + TiCu \rightleftharpoons L_6 + Ti_3Cu_4$	U_6	[Kub07]	900	L_5	6	61	33
				L_6	66	32	2
		[Arr04]	864	L_5	11.5	66.7	21.8
				L_6	54	42	4
		Ce travail	907	L_5	9.6	61.6	28.8
				L_6	60.5	35	4.51
$Ti_3Cu_4 + TiCu_2 \rightleftharpoons L + Ti_2Cu_3$	U_7	[Kub07]	875-851	-	-	-	-
		[Arr04]	874	L	1.5	73	25.5
		Ce travail	884	L	2.5	70.7	26.8
$TiCu_2 \rightleftharpoons L + Ti_2Cu_3 + TiCu_4$	E_1	[Kub07]	851	L	5	72	23
		[Arr04]	868	L	2.3	73	24.7
		Ce travail	882	L	4.7	68.9	26.4
$L_7 + Ti_3Cu_4 \rightleftharpoons L_8 + Ti_2Cu_3$	U_8	[Arr04]	835	L_7	15	69.4	15.6
				L_8	44.6	51	4.4
		Ce travail	879	L_7	11.8	66	22.2
				L_8	52.6	43	4.4
$L + TiCu \rightleftharpoons Ti_3Cu_4 + (Ag)$	U_9	[Kub07]	860	-	-	-	-
		[Arr04]	822	L	68	30	2
		Ce travail	847	L	73	24	2
$L_9 + Ti_2Cu_3 \rightleftharpoons L_{10} + TiCu_4$	U_{10}	Ce travail	836	L_9	18.5	69.2	12.3
				L_10	36.3	58	5.7
$L + Ti_3Cu_4 \rightleftharpoons Ti_2Cu_3 + (Ag)$	U_{11}	[Kub07]	843		-	-	-
		[Arr04]	806	L	64.2	34	1.8
		Ce travail	826	L	69	29	2
$L + Ti_2Cu_3 \rightleftharpoons TiCu_4 + (Ag)$	U_{12}	[Kub07]	808		-	-	-
		[Arr04]	793	L	60.2	38	1.8
		Ce travail	796	L	61.3	37	1.7
$L + TiCu_4 \rightleftharpoons (Cu) + (Ag)$	U_{13}	[Kub07]	783		-	-	-
		[Arr04]	788	L	58.4	40	1.6
		Ce travail	786	L	58.4	40	1.6

TABLE 3.1 – Liste des invariants dans le système ternaire Ag-Cu-Ti. Comparaison des valeurs retenues par [Kub07], calculées par Arroyave [Arr04] et calculées dans le cadre de ce travail

Cu qui pourrait étendre leur stabilité dans le ternaire et remonter ainsi les températures des réactions invariantes (cf. tableau 3.1). De plus, cette option est cohérente avec les propriétés des autres composés Cu-Ti puisque Ti_2Cu présente une solution solide continue avec Ti_2Ag et TiAg une solution solide étendue pouvant contenir jusqu'à près de 10at.% de Ag. Il n'est donc pas aberrant de voir cette solubilité s'étendre aux autres composés. Sur le plan cristallographique, Ti_3Cu_4 et Ti_2Cu_3 sont trop originaux pour pouvoir être comparés avec d'autres composés de même structure. En revanche, le prototype de $TiCu_4$ qui est Au_4Zr autorise également la mise en solution de Ag et une étude expérimentale évalue la limite à environ 3at.% à 700 °C [Zha06].

L'optimisation de ce système, sur la base du travail précédemment réalisé par Arroyave, s'est déroulée lors d'un séjour d'un mois au sein de l'Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation - ICAMS (Université de la Ruhr - Bochum) [1], à l'invitation de Suzanna Fries et Ingo Steinbach. La stratégie suivie lors de l'optimisation fut la suivante : nous avons tout d'abord choisi de ne pas modifier les binaires, ensuite, la description de Arroyave donnant satisfaction au-delà de 900 °C nous avons fait le choix de ne modifier ni la description des phases Ti_2Cu et TiCu ni celle du liquide. Notre intervention s'est donc limitée à intégrer au modèle en sous réseau des composés riches en Cu la possibilité d'une solubilité en Ag. Dans le cas de Ti_3Cu_4 et Ti_2Cu_3 ; étant préalablement décrits comme stœchiométriques nous avons fait l'hypothèse d'une substitution de Cu par Ag sur le sous-réseau Cu ce qui introduit deux paramètres thermodynamiques par phase : l'énergie de stabilité de réseau (ou *lattice stability*) du composé fictif Ti_yAg_x et un paramètre d'interaction (Ag,Cu :Ti). Pour le composé $TiCu_4$ les choses sont plus compliquées. En effet, le composé binaire n'étant pas stœchiométrique la description retenue implique la prise en compte de défauts de type anti-site, c'est-à-dire la présence possible de Cu et Ti sur chacun des deux sous-réseaux. Dans ces conditions, étant donné le faible nombre de valeurs expérimentales dont nous disposions pour réaliser l'optimisation, nous avons fait le choix de n'introduire Ag que sur le sous-réseau riche en Cu. Cela conduit à l'introduction de 2 *lattice statibilities* pour les composés fictifs $CuAg_4$ et $TiAg_4$, et de 4 paramètres d'interactions. A priori le nombre de variables maximum pouvant être introduit est donc de 10. Pour que l'optimisation se passe correctement, il est nécessaire d'avoir un nombre de valeurs expérimentales à utiliser pendant la procédure de minimisation au moins égal [Luk07]. Vu la stratégie employée, les paramètres expérimentaux retenus sont les températures des 4 invariants U_9, U_{11}, U_{12} et U_{13} (cf. tableau 3.1) ainsi que les solubilités maximales en Ag mesurées dans ce domaine que l'on peut considérer comme représentant 3 valeurs expérimentales, soit un total de 7. Face à ce manque de données expérimentales nous avons utilisée la règle des 5000 J/atomes du consortium SGTE pour la détermination des *lattice stabilities* et vérifier que cela n'induit pas de perturbation sur le binaire Ag-Ti (stabilisation non souhaitée de l'un des intermétalliques Ti_xAg_y). Enfin, nous avons fait l'hypothèse simplificatrice de considérer les 4 nouveaux paramètres d'interaction dans $TiCu_4$ comme égaux, réduisant ainsi le nombre de variables à 3.

La procédure d'optimisation a ensuite consisté à prendre les invariants un par un dans le sens des températures croissantes. Cela permet ainsi d'optimiser d'abord $Ti(Cu,Ag)_4$ seul, puis d'ajouter les autres un à un. Ensuite un cycle d'optimisation commun aux 3 variables a clôt la procédure. Enfin, les paramètres, tels que reportés dans le tableau 3.2, ont été arrondis selon la méthode préconisée par Lukas et al. [Luk07, p273].

1. http ://www.icams.de/content/departments/stks/index.html

Phase	Paramètres	Valeur optimisée (J/mol)
Ti_2Cu_3	$L^{Ti_2Cu_3}_{Ti:Cu,Ag}$	+27800
Ti_3Cu_4	$L^{Ti_3Cu_4}_{Ti:Cu,Ag}$	+51300
$TiCu_4$	$L^{TiCu_4}_{i:Ti,Ag}$ $L^{TiCu_4}_{i:Cu,Ag}$ $L^{TiCu_4}_{Ti,Cu:i}$	+102000

TABLE 3.2 – Valeurs des paramètres thermodynamiques ayant fait l'objet d'une optimisation dans le cadre de ce travail

Les résultats de ce travail d'optimisation sont visualisés sur la figure 3.3 qui présente la section verticale à 60at.%Ag nouvellement calculée. Alors que précédemment, les 4 invariants étaient mal reproduits sur un intervalle de température beaucoup trop restreint de 49 K, ils sont maintenant mieux décrits sur un intervalle de 150 K. Le tableau 3.1 montre que pour la plupart d'entre eux, le désaccord avec la valeur expérimentale est inférieur à 2%. On note par exemple un écart de près de 25 K entre la valeur que nous calculons et la valeur que nous avons déterminée expérimentalement pour la réaction Ti_2Cu_3 + Ag $\rightleftharpoons$ L + Ti_3Cu_4 (cf. 3.2). Etant donné son intérêt pratique nous reportons également la section isotherme à 850 °C (cf. figure 3.4).

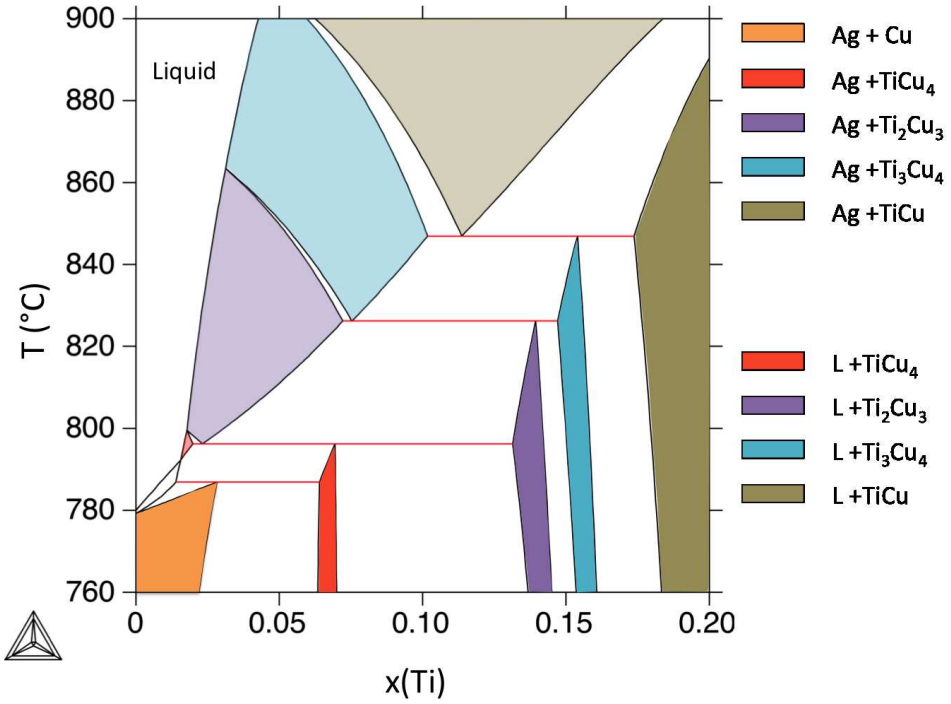

FIGURE 3.3 – Section verticale à 60at.%Ag dans le système Ag-Cu-Ti montrant les invariants du tableau 3.1 situés à proximité de l'axe binaire Ag-Cu.

Il faut toutefois noter qu'il subsiste encore des points de divergence entre cette description et les différentes évaluations [Kub07, Cha77] faites sur le système ternaire Ag-Cu-Ti qui reposent

toutes principalement sur le travail expérimental réalisé par Eremenko. On peut par exemple noter sur la section isotherme à 850 ˚C, que l'invariant qui conduit TiCu à être conjugué avec le liquide est déjà passé tandis que d'après le *reaction scheme* expérimental il ne doit intervenir qu'à partir de 1133 K (860 ˚C). Dans ce cas, l'écart de 1,1% reste tout de même très satisfaisant.

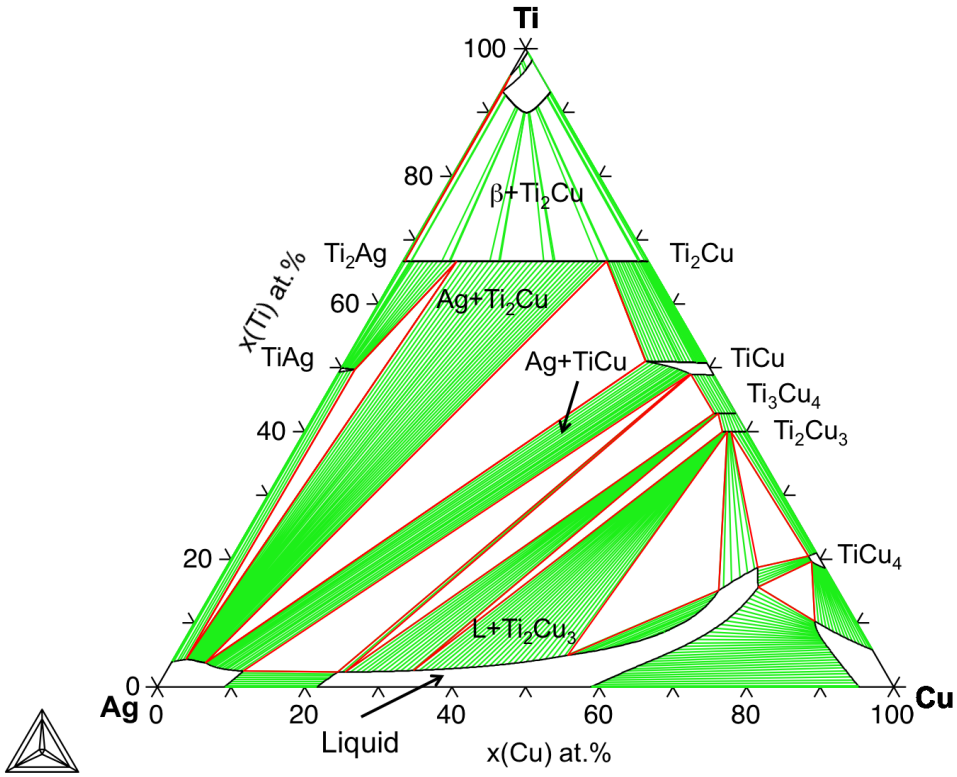

FIGURE 3.4 – Section isotherme à 850 ˚C du système ternaire Ag-Cu-Ti calculée à partir des données optimisées du tableau 3.2.

Les désaccords sont plus évidents à voir sur la projection des lignes monovariantes (cf. figure 3.5) qui permet de visualiser l'ensemble des invariants du système impliquant le liquide et qui peut être comparée avec le *reaction scheme* proposé par Eremenko [Ere70a]. La principale différence réside dans l'extension de la lacune de miscibilité dont nous calculons le minimum à 838 ˚C au lieu de 850 ˚C pour Eremenko. Cette différence de 12 ˚C a cependant des conséquences importantes : ainsi la lacune étant plus étendue en température, elle intersecte les lignes monovariantes qui descendent du binaire Cu-Ti séparant ainsi les liquidus de Ti_3Cu_4 et Ti_2Cu_3 en deux portions, l'une proche du binaire Cu-Ti, l'autre proche du binaire Ag-Cu. En conséquence, deux nouvelles réactions invariantes apparaissent qui sont reportées comme U_8 et U_{10} sur la figure 3.5 et le tableau 3.1.[2]. Une autre différence, concerne les liquidus des phases Ti_2Cu_3 et $TiCu_2$ qui dans le cas de notre calcul sont respectivement très étendu et quasiment inexistant. Or il faut noter que dans le binaire Cu-Ti la plupart des auteurs indiquent que Ti_2Cu_3 n'a pas de liquidus mais une décomposition de type péritectoide, ce qui

2. A noter également une différence concernant l'invariant U_2 auquel, avec Arroyave, nous donnons un caractère péritectique, tandis que Eremenko le reporte comme de type eutexie. La raison réside dans la composition en Ag de TiCu qui est très importante à la température de décomposition - de l'ordre de 10at.%

pose un problème lors de l'extension au ternaire [Mur87, Ere66, Kum96]. C'est d'ailleurs en étudiant le ternaire Ag-Cu-Ti que Eremenko a été amené à modifier sa version du binaire Cu-Ti afin d'inclure une décomposition péritectique de Ti_2Cu_3 à 890 °C selon $Ti_2Cu_3 \rightleftharpoons L + Ti_3Cu_4$ et par conséquent de lui donner un liquidus. Nous partageons cette proposition qui demande cependant à être confirmée par des expériences complémentaires dans le binaire Cu-Ti et qui nécessite la réalisation d'une nouvelle optimisation dans ce sens.

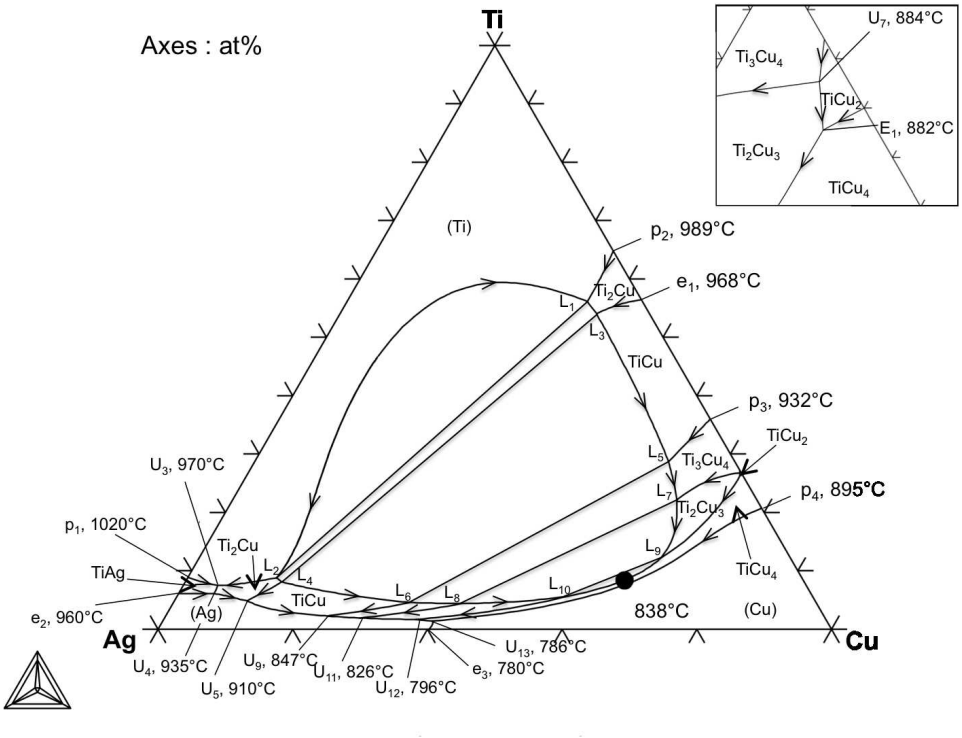

FIGURE 3.5 – Projection des lignes monovariantes calculées à partir des données optimisées du tableau 3.2 dans le système ternaire Ag-Cu-Ti.

Le travail sur ce système devrait se poursuivre à l'avenir sur deux plans : par une collaboration avec Raymundo Arroyave pour vérifier par le calcul *ab-initio* des *lattice stabilities* et sur le plan expérimental pour essayer d'acquérir un peu plus de données sur les solubilités de Ag. Ajoutons également que les invariants calculés sont encore assez loin des invariants expérimentaux et très généralement plus bas en température. De plus, le fait que Ti_2Cu_3 n'ait pas de liquidus dans le binaire calculé à partir des données de Kumar et al. [Kum96] mais une nappe liquidus importante dans le ternaire, semble indiquer que la stabilité calculée de Ti_2Cu_3, mais également des autres composés, doit être sous-estimée. Une amélioration de la description du système ternaire semble inévitablement passer par une révision du binaire Cu-Ti.

3.2.3 Solidification isotherme : le couple Ag-40Cu / Ti

Les procédés de brasage avec solidification isotherme sont des variantes prometteuses des procédés de brasage classique. Le principe consiste à assurer la solidification isotherme de la brasure au cours de l'étape d'assemblage. L'intérêt est de réaliser le brasage à une température T_1 qui sera finalement inférieure à la température de refusion T_2 du joint dans l'objectif de :

i – Ne pas réaliser l'assemblage à trop haute température pour limiter l'éventuelle réactivité entre liquide et solide, ou encore pour éviter de perdre les propriétés acquises lors d'un traitement thermique dans le cas de matériaux métalliques (transformation allotropique, dissolution de phases durcissantes, grossissements de grains, de particules, etc.).

ii – Limiter le développement des contraintes résiduelles lors d'un assemblage hétérogène. Ces contraintes étant en première approximation proportionnelles à la température maximale du cycle de brasage.

iii – Permettre au joint de fonctionner à une température la plus élevée possible. Or, il est généralement recommandé de limiter la température de travail au tiers de la température de refusion (au-delà les propriétés mécaniques s'effondrent en raison du fluage des matériaux métalliques)

Différents mécanismes peuvent permettre de solidifier une brasure liquide parmi lesquels on peut citer : la diffusion rapide d'un élément fusible (le bore dans les superalliages base Ni en est un exemple), l'évaporation d'un élément fusible ou encore la réactivité si elle peut modifier la composition du liquide.

3.2.3.1 Résultats expérimentaux

Dans une première étude, nous nous sommes intéressés à l'assemblage du titane et du nitrure d'aluminium AlN par brasage à l'aide de l'alliage eutectique Ag-40Cu (T_f = 780 °C) [Dez08a] [3]. Calculs thermodynamiques et expériences ont montré que pour que la céramique AlN soit mouillée par l'alliage Ag-40Cu, il fallait non seulement que du titane soit dissous dans la brasure mais que l'activité chimique de cet élément dépasse une valeur seuil. Du côté du titane, le mouillage par la brasure Ag-Cu est très rapide si la surface est propre (cf. section 2.2.2, p. 15). Les producteurs de brasures actives à base Ag-Cu recommandent généralement une température d'assemblage autour de 850 °C. En réalisant des expériences à plus basse température, entre 780 et 800 °C, nous avons observé le développement à l'interface Ti/Ag-Cu d'une réactivité chimique particulièrement intense et inattendue.

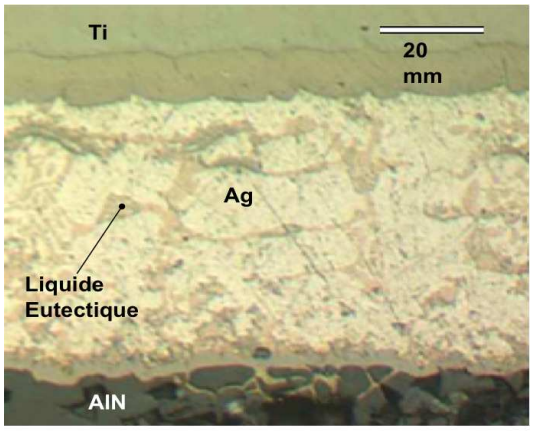

FIGURE 3.6 – Coupe transversale d'un joint brasé Ti/Ag-40Cu/AlN, après 20 min à 850 °C

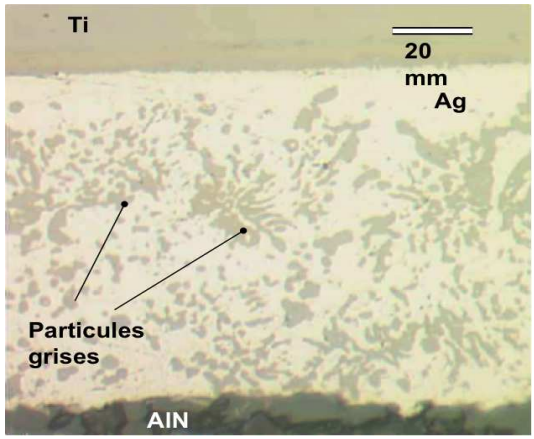

FIGURE 3.7 – Coupe transversale d'un joint brasé Ti/Ag-40Cu/AlN, après 20 min à 795 °C

3. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du stage de master recherche de Jérôme Andrieux

Une coupe transversale de l'assemblage Ti/AlN, brasé à l'aide de l'alliage Ag-40Cu durant $20\ \mathrm{min}$ à 850 °C est présentée sur la figure 3.6. Il y a formation de zones réactionnelles aux interfaces Ti/Ag-40Cu et AlN/Ag-40Cu. De plus, le centre du joint brasé est constitué de grains d'argent primaire, entourés de l'eutectique argent-cuivre. Dans le cas du même couple maintenu également $20\ \mathrm{min}$ mais à 795 °C, on note de manière identique une zone réactionnelle se développant à chaque interface (cf. figure 3.7). Cependant la microstructure de la brasure a une morphologie totalement différente. L'absence de Cu (phase orangée sur la figure 3.6) indique l'absence de liquide eutectique Ag-Cu. Le centre du joint brasé est constitué d'une solution solide d'argent et de particules, d'apparence grise, uniformément reparties que la caractérisation en microsonde a permis d'identifier comme étant $TiCu_4$. L'intensité de cette réactivité entre Ti et Cu est particulièrement mise en évidence dans le cas d'un joint Ti/Ag-40Cu/Ti dans lequel l'alliage de brasure Ag-40Cu est un ruban de $50\ \mu\mathrm{m}$ d'épaisseur. En effet, dans cette configuration l'alliage est complètement solidifié sous forme d'argent et de $TiCu_4$ en moins de 3 min à 790 °C. On a donc affaire à un brasage avec solidification isotherme (désigné en terminologie anglaise par l'abréviation TLPB pour *Transient Liquid Phase Bonding*) dont la particularité est de se dérouler à 795 °C et plus à 850 °C.

Des expériences complémentaires ont été réalisées dans une configuration couple de diffusion afin d'étudier plus en détail le mécanisme responsable du processus de solidification isotherme. Deux cas extrêmes ont été envisagés : le cas d'un liquide non saturé en Ti et celui d'un liquide saturé en Ti. Les expériences ont été réalisées dans la configuration goutte posée en confinant le liquide sur une surface limitée grâce à un anti-mouillant [4].

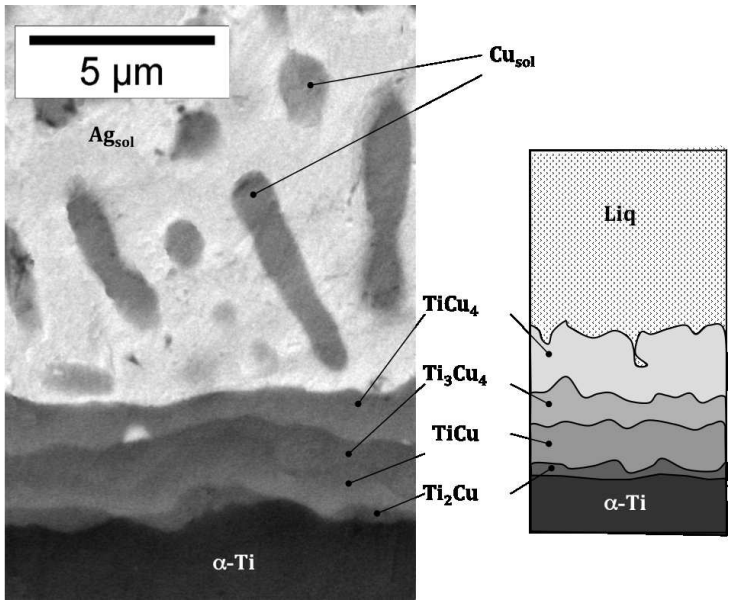

FIGURE 3.8 – Séquence réactionnelle à l'interface solide/liquide du couple Ti/Ag-40Cu après $50\ \mathrm{min}$ à 795 °C

Dans le cas d'un liquide non saturé, on observe après $50\ \mathrm{min}$ de contact à 790 °C une dissolution du substrat de Ti sur une épaisseur de $60\ \mu\mathrm{m}$ environ qui correspond à une teneur

4. Ceci afin d'augmenter au maximum le rapport volume de liquide sur surface d'échange et de s'approcher ainsi des conditions d'un couple de diffusion semi-infini

en Ti dans la goutte de 260 ppm donc loin encore du niveau de saturation (10 000 ppm). On observe également à l'interface le développement d'une zone de réaction d'une épaisseur totale de 3 µm (cf. figure 3.8) dont l'analyse en microsonde révèle qu'elle est constituée de quatre phases différentes conduisant à la séquence réactionnelle suivante :

$$\alpha\text{-Ti / } Ti_2Cu \text{ / TiCu / } Ti_3Cu_4 \text{ / } TiCu_4 \text{ / Liquide}$$

On remarquera que les composés $TiCu_4$ et Ti_3Cu_4 sont en contact direct alors qu'ils ne sont pas en équilibre thermodynamique d'après la section isotherme à 795 °C du diagramme ternaire Ag-Cu-Ti. La phase Ti_2Cu_3 semble manquante pour faire de cette séquence réactionnelle un chemin de diffusion. Nous avons montré dans la section 3.2.1 que ce composé, bien que stable, a une cinétique de croissance en phase solide lente par rapport à Ti_3Cu_4 et $TiCu_4$ ce qui explique son absence, *a fortiori* dans des conditions de dissolution/croissance.

Si le liquide est saturé en Ti (composition eutectique avec 1wt.%Ti), on n'observe plus de dissolution du substrat mais la formation d'une zone de réaction épaisse (entre 50 et 100 µm) et diffuse constituée des composés intermétalliques Ti_xCu_y et Ag solide pur (cf. figure 3.9). Sur cette figure, les phases Ti_2Cu et TiCu sont présentes en couches denses et continues comme dans le cas précédent tandis qu'ensuite Ti_3Cu_4 et $TiCu_4$ sont présents au sein de couches bi-phasées en mélange avec Ag pur. Enfin, on observe dans le liquide (repéré par le présence de Cu aisément distingué en optique) la présence de globules gris de $TiCu_4$ en avant du front de croissance la couche réactionnelle. La séquence réactionnelle est donc la suivante :

$$\alpha\text{-Ti / } Ti_2Cu \text{ / TiCu / } Ti_3Cu_4\text{+(Ag) / } TiCu_4\text{+(Ag) / } TiCu_4\text{+Liquide / Liquide}$$

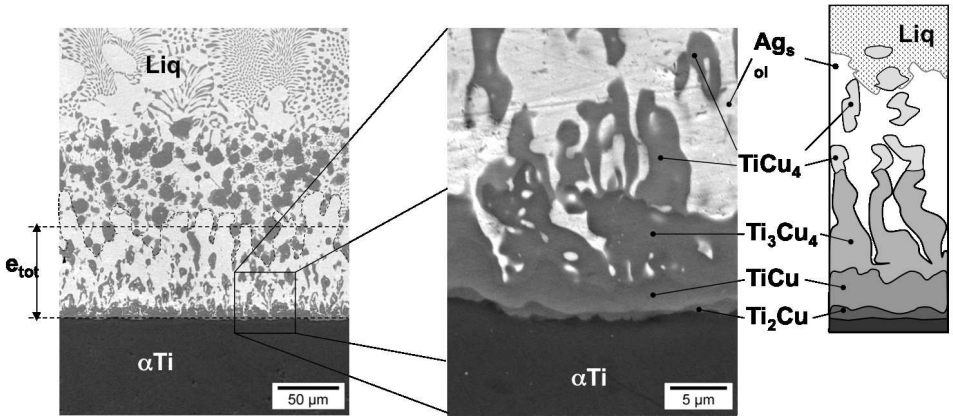

FIGURE 3.9 – Séquence réactionnelle à l'interface solide/liquide du couple Ti/Ag-40Cu saturé en Ti après 50 min à 795 °C

3.2.3.2 Chemin de diffusion - Mécanisme réactionnel

Les données thermodynamiques acquises par l'étude des équilibres entre phases (section 3.2.1) et formalisées par l'optimisation thermodynamique (section 3.2.2) peuvent être utilisées pour décrire et comprendre les mécanismes réactionnels qui conduisent à la survenue d'une solidification isotherme à 795 °C et non à 850 °C dans les joints Ti/Ag-40Cu/Ti.

Nous utilisons le concept de chemin de diffusion afin de relier les séquences de couches de réaction, développées à l'interface d'un couple de diffusion, au diagramme d'équilibres entre phases du système étudié. Il permet ainsi de bien comprendre quels sont les facteurs thermodynamiques qui interviennent dans les mécanismes de formation et de croissance de la zone de réaction interfaciale. Un chemin de diffusion est établi entre les deux membres d'un couple de diffusion lorsque la croissance d'une zone de réaction interfaciale est contrôlée par la diffusion. Initialement développé pour les interfaces solide/solide, le concept peut être étendu, dans certains cas, aux interfaces solide/liquide. Trois règles sont à respecter lors du tracé du chemin de diffusion :

i – Équilibres locaux aux différentes interfaces

ii – Conservation de la matière

iii – Diffusion intrinsèque des espèces en gradient d'activité négatif

Suite à divers travaux, en particulier ceux de Kirkaldy et al [Kir63], Clark a précisé les règles de construction du chemin de diffusion dans un système ternaire [Cla63].

La séquence réactionnelle correspondant au cas du liquide non saturé est représentée sur la figure 3.10 par un cheminement bleu sur la section isotherme à 795 °C. Dans le cas d'une zone de réaction avec des couches monophasées, chaque interface est représentée par une conode dans le diagramme. La condition d'équilibre local aux interfaces est satisfaite à l'exception du composé Ti_2Cu_3 qui est manquant pour les raisons cinétiques évoquées précédemment. La conservation de la matière est satisfaite par l'appauvrissement en Cu du liquide. Dans le cas d'un liquide saturé en Ti, la séquence réactionnelle diffère par l'apparition de couches biphasées. Les interfaces entre une couche biphasée et une monophasée sont des équilibres à trois phases et correspondent donc sur le chemin de diffusion à la traversée d'un triangle. Ainsi Ti_3Cu_4 peut-être simultanément en équilibre avec Ag et $TiCu_4$. Le chemin de diffusion correspondant à la séquence observée est reportée en bleu sur la figure 3.10. Comme pour le cas précédent, l'absence de Ti_2Cu_3 dans la zone de réaction ne remet pas en cause le chemin de diffusion puisque cette phase est considérée comme manquante pour des raisons cinétiques.

Afin de vérifier que les espèces diffusent dans la zone de réaction suivant un gradient d'activité négatif, les valeurs de l'activité de chaque élément dans la zone de réaction sont calculées à partir de la base de données thermodynamiques et du logiciel Thermo-Calc (cf. section 3.2.2). Les états de référence choisis sont la solution solide Ti-hcp et Cu-fcc à 795 °C. En plaçant les valeurs en activités pour Ti et Cu à chaque interface, on parvient par interpolation à tracer le profil en activité représenté sur la figure 3.11. On peut noter que les deux profils diffèrent essentiellement par le gradient d'activité à l'interface solide/liquide qui est fort dans le cas du liquide non saturé tandis qu'il est très faible pour le liquide saturé. Dans le premier cas, le fort gradient entraîne une stabilité de l'interface qui reste quasi-plane. Conformément à ce que l'on peut attendre dans le cas d'un régime de croissance des couches par diffusion en phase solide limitée par une dissolution rapide dans le liquide, l'épaisseur de la zone de réaction tend vers une épaisseur limite, qui est indépendante du temps de réaction (cf. modèle de Dybkov [Dyb02]). A l'inverse, dans le cas d'un gradient faible, une variation locale de l'activité de Ti conduit rapidement à une sursaturation et à la précipitation de $TiCu_4$ ce qui a pour effet de déstabiliser l'interface. La précipitation de $TiCu_4$ entraine une évolution de la composition du liquide, par appauvrissement en cuivre, jusqu'au point de composition du triangle Liquide/Ag/$TiCu_4$ (cf. figure 3.10). A partir de ce point, la composition du liquide n'évolue plus, mais les proportions

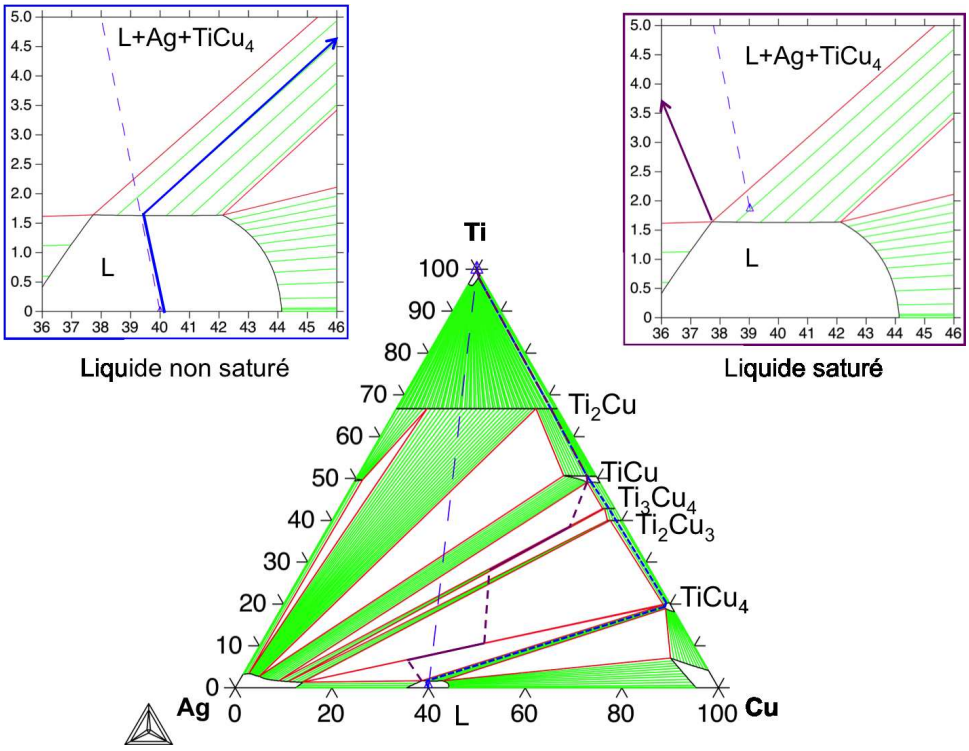

FIGURE 3.10 – Chemin de diffusion proposé pour le couple solide/liquide Ti/Ag-40Cu, dans l'isotherme calculée à 795 ˚C à partir des données présentées dans la section 3.2.2. En bleu, le chemin dans le cas d'un liquide non saturé, en violet le cas d'un liquide saturé en Ti.

de chaque phase du domaine triphasé changent : il y a co-précipitation d'argent solide et de $TiCu_4$.

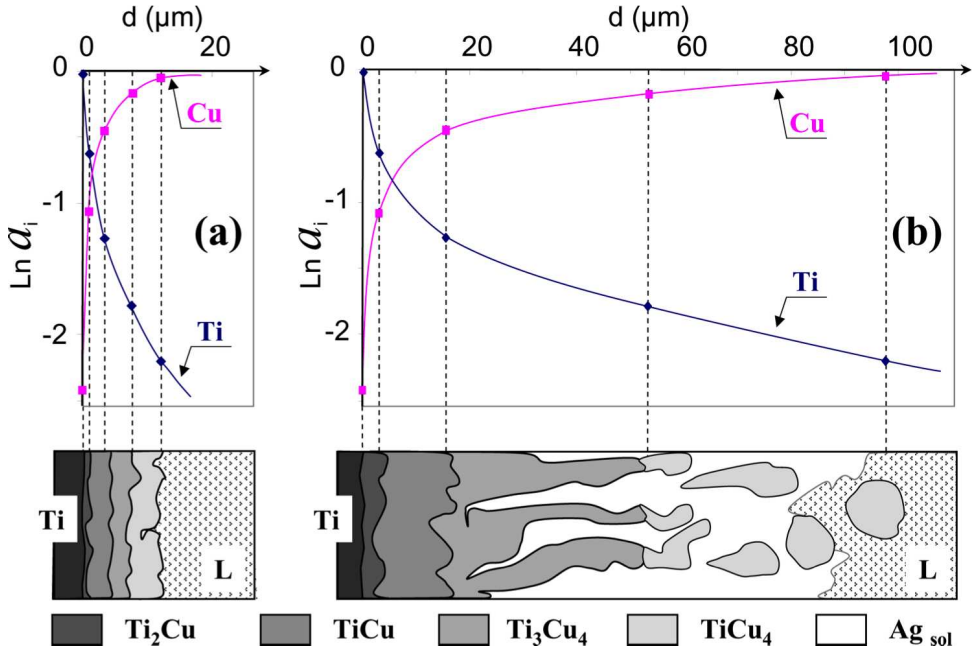

FIGURE 3.11 – Evolution de l'activité chimique de Cu-fcc and Ti-hcp dans la zone de réaction formée à 795 ˚C entre Ti solide et un liquide Ag-40at.%Cu (a) pur et (b) saturé en Ti.

Ces résultats permettent de comprendre la solidification isotherme observée en configuration de brasage pour les couples Ti/Ag-40Cu/Ti ou Ti/Ag-40Cu/AlN (cf. figure 3.7). Initialement,le liquide est exempt de titane et à la fusion, la dissolution de ce dernier débute. En brasage le rapport du volume de liquide sur la surface de contact liquide/solide est faible, la saturation en titane du liquide est donc atteinte pour des temps courts, et on bascule alors dans le cas du couple de diffusion avec liquide saturé en titane. Par conséquent, il peut y avoir consommation complète du liquide par précipitation de $TiCu_4$ et d'argent solide. Le temps de solidification particulièrement court implique une vitesse de diffusion de Ti et Cu au travers de Ag rapide. Le coefficient de diffusion intergranulaire de Ti dans Ag solide, proche de $1.5\ 10^{-9}\mathrm{cm}/^2\mathrm{s}$ est trop faible pour expliquer un processus de solidification aussi rapide [Neu05, Zou97]. En revanche, la diffusion aux joints de grains, caractérisée par un coefficient proche de $5\ 10^{-6}\mathrm{cm}/^2\mathrm{s}$ à 790 ˚C est compatible avec la vitesse de solidification observée et soutenue par la croissance colonnaire des grains de Ag perpendiculairement à la surface de Ti [Zou97]. La présence d'une couche de Ag pur, sans cristaux de $TiCu_4$ au centre des joints Ti/Ag-40Cu/Ti solidifiés en isotherme, indique que le Cu diffuse certainement légèrement plus rapidement dans Ag que Ti. Enfin, il faut noter qu'un maintien prolongé conduit, par diffusion en phase solide, à une évolution des globules de $TiCu_4$ vers Ti_3Cu_4 puis TiCu ce qui a pour conséquence une remontée du point de fusion du joint de 780 ˚C vers 910 ˚C [Dez08a].

3.2.4 Applications à un cas de brasage réactif Cu/Al_2O_3

Le travail expérimental réalisé sur le système Ag-Cu-Ti ainsi que l'optimisation thermodynamique permettent de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu au cours d'un procédé de brasage réactif. J'illustrerai cet intérêt sur la base d'une relecture d'un article publié en 2010 par Kozlova et al. [Koz10]. Dans ce travail, les auteurs ont réalisés des assemblages Cu/Al_2O_3 à l'aide d'une brasure eutectique Ag-40 at.%Cu, après avoir réalisé le dépôt d'une encre de Ti sur la surface de l'alumine. La température de travail est de 840 °C pendant 15 min et différentes épaisseurs, et donc teneur nominale en Ti, ont été utilisées.

Microstructure de la brasure L'encre de Ti, une fois déliantée [5], est constituée de particules de Ti de 1 à 20 µm. Nous avons montré dans la section 3.2.1 mais également par une mesure en DSC sur un compact de poudres, que lors de la fusion du mélange Ag-Cu à 780 °C, une couche de $TiCu_4$ est immédiatement formée autour des particules de Ti. Celles-ci, moins denses que le liquide, peuvent alors remonter vers le cœur de la brasure [6]. Lors de la montée en température, la teneur en Ti du liquide augmente par dissolution progressive de $TiCu_4$, cependant, on attend de manière concomitante la formation par réaction en phase solide des composés Ti_3Cu_4, TiCu et Ti_2Cu jusqu'à la consommation complète de la particule de Ti. Dans le même temps, le substrat de Cu se dissout également dans le liquide ce qui a pour effet de décaler sa composition de l'eutectique vers le coin riche en Cu du diagramme ternaire. Le cheminement en composition du liquide lors de la montée en température de 780 °C vers 840 °C va donc dépendre des cinétiques relatives de dissolution de Cu et Ti. La dissolution de Cu doit être plus rapide car non ralentie par la présence d'une couche d'intermétallique, aussi on peut raisonnablement estimer que le liquide va rejoindre assez rapidement la limite de solubilité du domaine L + Cu, puis voir sa teneur en Ti évoluer lentement sur cette ligne. La valeur finale qui sera atteinte sera inférieure à la composition nominale en raison de la consommation de Ti par la réactivité sur Al_2O_3 et de l'évolution en composition du liquide par l'enrichissement en Cu.

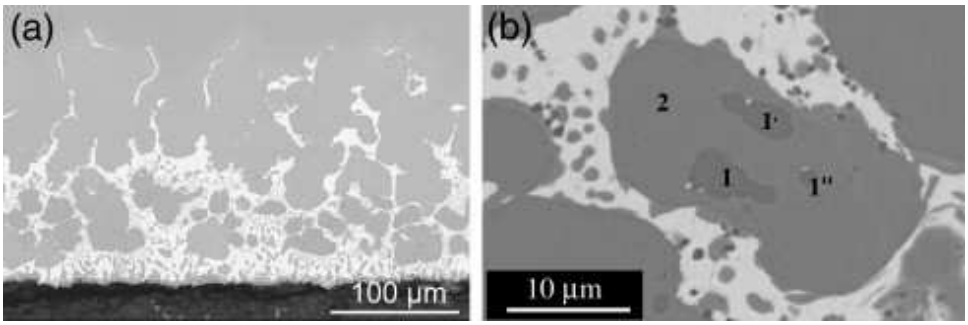

FIGURE 3.12 – Image MEB de la microstructure d'un joint Cu/Al_2O_3 obtenu avec une brasure CuAg–4.5 wt.% Ti (a) particules intermétalliques (b). 1, 1' and 1" correspondent à Ti_3Cu_4 tandis que 2 est $TiCu_4$. T = 840 °C, t = 15 min. [Koz10].

5. Après élimination du liant organique à une température de 450 °C environ, sous vide ou sous air
6. Le substrat d'alumine étant situé en bas dans l'empilement à assembler

Ainsi, les particules de $TiCu_4$ d'une dimension de plus de $10\ \mu m$ observées par Kozlova et al. pour une teneur nominale en Ti de 4.5wt%Ti ne peuvent s'être formées en isotherme à 840 °C (cf. figure 3.12). En effet, la section isotherme calculée à cette température montre que le composé $TiCu_4$ est conjugué avec les liquides situés à l'extrémité de la "corne" du domaine liquide, soit pour des teneurs en Ti de 8 à 10wt.%Ti (cf. figure 3.13). En revanche, ces particules peuvent résulter de l'interaction entre Ti et liquide à la fusion, dés 780 °C. Cette hypothèse est confortée par la présence de cristaux de Ti_3Cu_4 au cœur des particules de $TiCu_4$, vestiges de la décomposition d'un grain de Ti. Dans ce cadre, pour des teneurs élevées en Ti, ce dernier ne serait pas totalement disponible dans le liquide à l'issu de l'expérience, une partie étant retenue dans les intermétalliques Ti_xCu_y. Il faut noter qu'à plus haute température, par exemple à 900 °C, Shiue et al. ont observé des cinétiques de dissolution de Ti dans l'eutectique Ag-Cu très rapide [Shi00]. Cette évolution peut se comprendre aisément si l'on prend en compte qu'à ces températures élevées le composé $TiCu_4$, celui qui se forme en quantité importante à basse température, n'est plus stable.

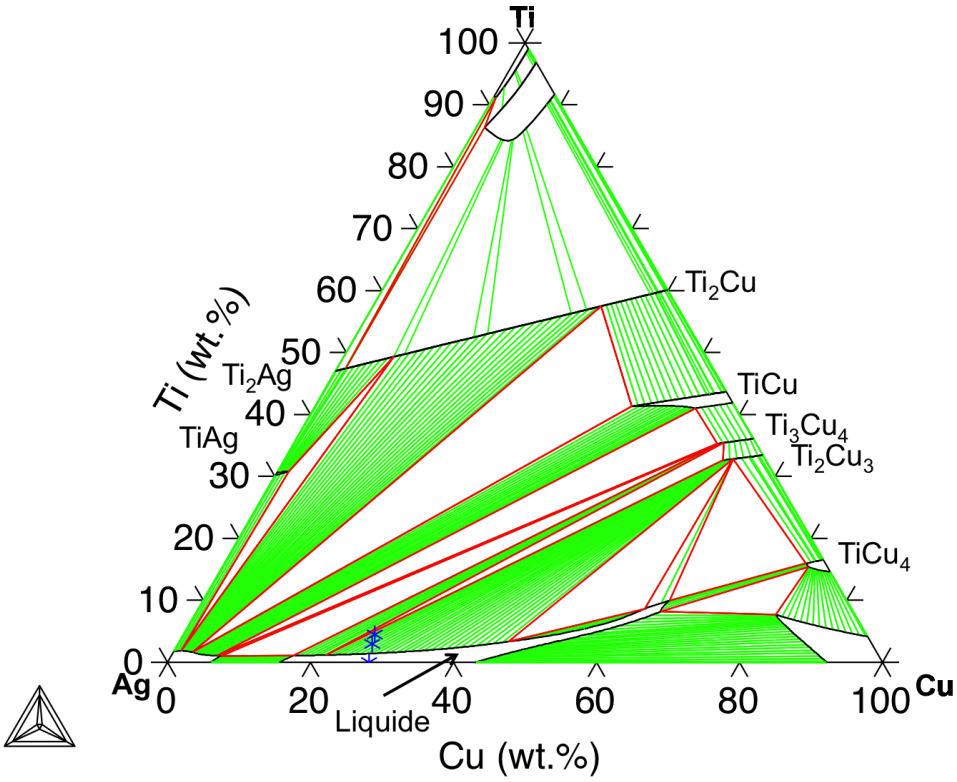

FIGURE 3.13 – Section isotherme à 840 °C du système ternaire Ag-Cu-Ti calculée à partir des données optimisées du tableau 3.2 (axes en wt.%). Les étoiles bleues correspondent aux compositions nominales utilisées par Kozlova et al. [Koz10].

L'activité de Ti est également un paramètre important qui va gouverner la réactivité avec le substrat Al_2O_3. En effet, en fonction de cette valeur d'activité, la nature de la zone de réaction peut changer ce qui est susceptible d'avoir des conséquences sur le processus de mouillage (cf. 2.3.1, p. 16) [Pau98, Voy06]. Les figures 3.14 et 3.15 présentent l'activité de Ti dans le ternaire Ag-Cu-Ti respectivement à 800 et 850 °C en fonction d'une variable de composition

$u(Ag) = \frac{x_{Ag}}{x_{Cu}+x_{Ag}}$. Ces figures mettent en évidence que l'activité de Ti dans un liquide en équilibre avec $TiCu_4$ est fixée à une valeur proche de 0.18, que ce soit à 800 ou à 850 ˚C. Cette valeur peut monter à 0.3, une fois la dissolution de $TiCu_4$ achevée, le liquide étant alors en équilibre avec Ti_3Cu_4.

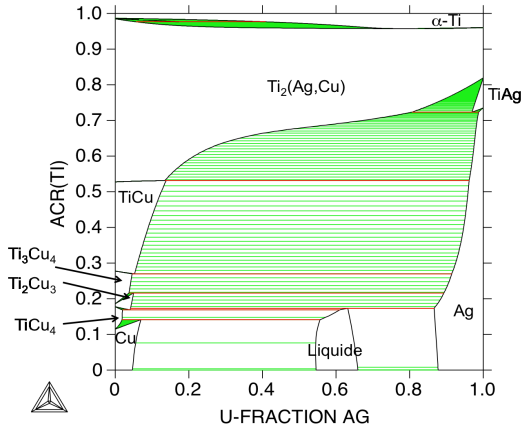

FIGURE 3.14 – Activité de Ti en fonction de u_{Ag} ($= \frac{x_{Ag}}{x_{Ag}+x_{Cu}}$) à 800 ˚C. Référence HCP à 800 ˚C.

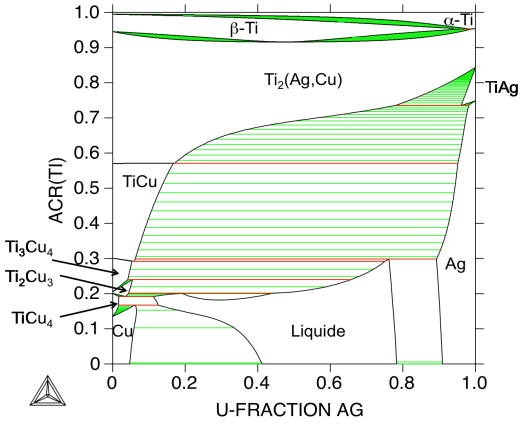

FIGURE 3.15 – Activité de Ti en fonction de u_{Ag} ($= \frac{x_{Ag}}{x_{Ag}+x_{Cu}}$) à 850 ˚C. Référence HCP à 850 ˚C.

En résumé, lors d'un processus de brasage avec un alliage AgCu-Ti la quantité de Ti disponible dans le liquide pour réagir avec le ou les substrats est tout d'abord conditionnée par la géométrie de l'apport en Ti. Les petites particules conduiront à la dissolution la plus rapide. En terme d'activité, la valeur varie peu dans le domaine entre 800 ˚C et 850 ˚C pour les compositions nominales classiques supérieures à 2wt.%Ti. Là encore, si une activité élevée est requise, il sera nécessaire d'utiliser de fines particules de Ti pour favoriser leur dissolution et par conséquent celle du composé $TiCu_4$ qui est systématiquement formé lors de la fusion de l'eutectique Ag-Cu.

3.3 Réactivité interfaciale Ag-Cu / Ti_3SiC_2

Les phases MAX ont pour formule chimique générique : $M_{n+1}AX_n$, où M désigne un métal de transition (titane, chrome, zirconium,), A un élément du groupe A (silicium, aluminium, étain, etc) et X représente soit le carbone, soit l'azote. L'indice n peut varier de 1 à 3, donnant ainsi naissance aux phases M_2AX, M_3AX_2 et M_4AX_3. Les premières synthèses de ces composés ont été réalisées par Nowotny, puis par Nickl pour ce qui concerne les films minces [Nic72, Jei67]. Il existe à ce jour plus de 50 composés thermodynamiquement stables dans cette famille, qui possèdent en commun une structure nanolamellaire, avec des feuillets de carbure ou nitrure métallique MX séparés par des plans atomiques d'éléments A. Le composé Ti_3SiC_2 possède une structure hexagonale ayant le groupe d'espace P63/mmc. Avec des paramètres de maille a = $0.3064\,\mathrm{nm}$ et c = $1,765\,\mathrm{nm}$ et une masse volumique de $4.35\,\mathrm{g/cm^3}$ [Med98, Bar96b]. La maille élémentaire de Ti_3SiC_2 est schématisée sur la figure 3.16. Elle présente une structure lamellaire constituée de double couches d'octaèdres de formule Ti_6C partageant leurs arêtes et séparées entre elles par un feuillet atomique de Si à plan carré.

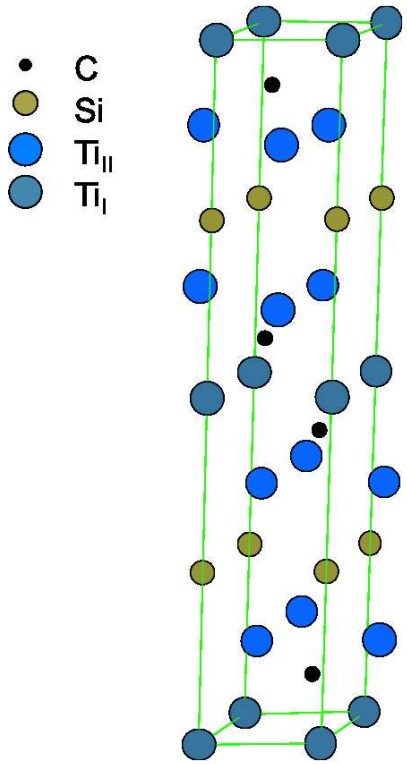

FIGURE 3.16 – Structure cristallographique de la phase MAX Ti_3SiC_2 .

Nous nous sommes intéressés à la réactivité de ce composé avec les liquides Ag-Cu-Ti car ils constituent la famille de brasures la plus utilisée pour l'assemblage des matériaux céramiques. Seront présentés ici des résultat de réactivité aux interfaces entre Ti_3SiC_2 et les alliages suivants : Ag pur, Ag-28wt.%Cu et Ag-40wt.%Cu-2wt.%Ti.

3.3.1 Réactivité avec Ag pur

La figure 3.17 présente la microstructure d'une goutte initialement composée de Ag pur après $4\ \mathrm{h}$ de traitement à 980 °C en contact avec Ti_3SiC_2 . On constate que la réactivité ne se manifeste dans ce couple que par un échange de Si entre les phases solide et liquide. Cet échange est mis en évidence par la microstructure de la goutte, constituée de dendrites primaires de Ag pur entourées d'un film eutectique Ag-Si. Pour compléter ce résultat et obtenir une caractérisation plus globale des produits de réaction, des analyses par diffractions des rayons X ont été entreprises sur un mélange de poudres Ag + Ti_3SiC_2 compacté sous forme d'une pastille. Ce barreau a ensuite subi un traitement thermique à 980 °C pendant $40\ \mathrm{h}$. La poudre de phase MAX [7] a été préparée selon un procédé particulier : elle a tout d'abord été broyée dans un mortier à bille refroidi à l'air liquide afin d'obtenir une petite taille de grains homogène (2 à $3\ \mu\mathrm{m}$), ensuite une attaque sélective dans un bain d'acide nitrique a été réalisée afin d'éliminer le carbure de titane qui est toujours présent en impureté dans ce type de poudres. Les résultats mettent en évidence la formation de deux nouvelles phases : Si et TiC_x.

Le mélange de poudres est très certainement à l'équilibre thermodynamique et il doit donc

7. La poudre a été fournie par Sylvain Dubois du laboratoire PHYMAT à Poitiers.

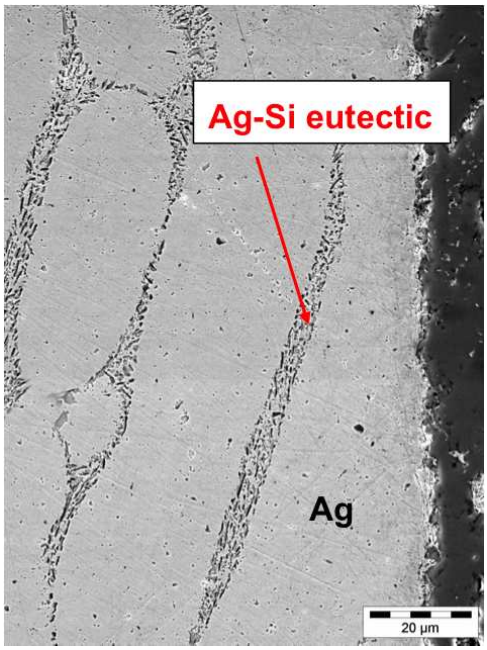

FIGURE 3.17 – Micrographie MEB en section d'une interface entre une goutte Ag pur et Ti_3SiC_2 après 4 h de contact à 980 °C.

être caractérisé par une certaine valeur de la stœchiométrie de TiC_x permettant d'assurer à la fois la conservation de la matière et les équilibres entre phases. A noter que si une analyse Rietveld permet d'identifier le paramètre de maille de TiC_x comme étant proche de$0,4316$ nm, il reste difficile de rapprocher ce paramètre de la stœchiométrie de TiC_x qui peut par ailleurs varier pour de nombreuses autres raisons (substitution de C par O ou N par exemple). En ce qui concerne, le couple semi-infini que constitue la goutte déposée sur le substrat (dont la taille de grains est supérieure d'un ordre de grandeur environ) il n'est pas nécessairement à l'équilibre et la réaction chimique pourrait être de nature différente. Ainsi Barsoum et al. ont montré qu'en présence de cryolite liquide à 960 °C se produit une réaction de désintercalation des atomes de Si de type topotactique [Bar99a]. Ce type de réaction implique un effondrement progressif de la structure cristalline de Ti_3SiC_2 vers celle d'un carbure de titane non stœchiométrique contenant un peu de Si : $TiC_0 \cdot 67\,Si_0 \cdot 06$. Cependant cette composition n'est certainement pas à l'équilibre et sa caractérisation résulte vraisemblablement d'une cinétique de réaction très lente. Des analyses en Microscopie Electronique en Transmission sont actuellement en cours en collaboration avec Sabine Lay du laboratoire SIMaP afin d'identifier, si l'échange de Si avec Ag liquide procède par une réaction de dissolution/précipitation classique (conduisant à un TiC_x d'équilibre) ou bien par une réaction de type topotactique, la sortie de Si de la structure cristalline conduisant alors à un effondrement vers une structure transitoire hors d'équilibre.

3.3.2 Réactivité avec l'eutectique Ag-28wt.%Cu

La figure 3.18 présente une vue en section d'une interface Ag-28wt.%Cu / Ti_3SiC_2 à la suite d'une expérience de mouillage menée à 800 °C pendant 420 s (cf. section 2.4). Lors de ces expériences, on observe qu'aucune couche de réaction n'est formée à l'interface liquide/solide

et que le liquide pénètre dans le substrat le long des joints de grains sur une profondeur de près de $40\ \mu m$ ce qui est révélé non seulement par la présence d'un fin liseré de Ag aux joints de grains du carbure mais aussi par un changement de contraste des grains de la phase MAX qui prennent un aspect gris clair.

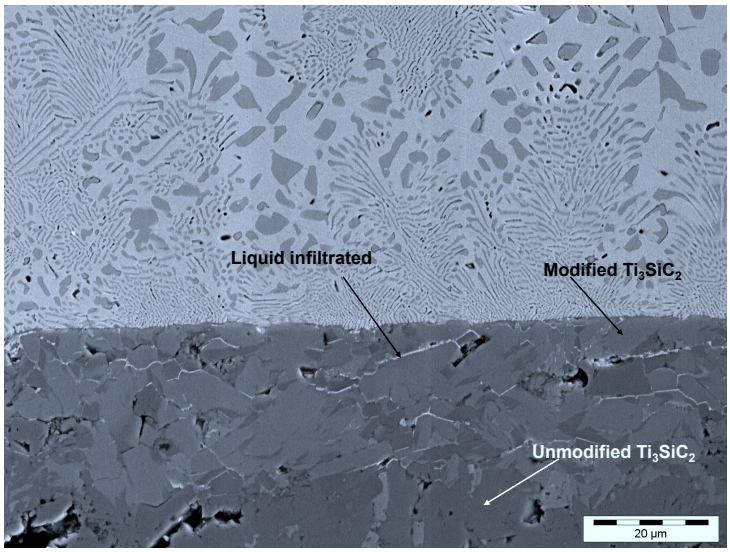

FIGURE 3.18 – Micrographie électronique de l'interface Ag-28wt.%Cu / Ti_3SiC_2 après $420\ s$ de contact à 800 °C et un traitement de la surface de Ti_3SiC_2 de $15\ min$ à 900 °C sous vide. La composition des phases résulte d'une analyse en microsonde de Castaing.

La caractérisation de cet échantillon a ensuite été poursuivie en microsonde de Castaing afin d'analyser la composition de la zone qui semble transformée. La microsonde a confirmé une différence de composition, la zone transformée sous la surface liquide/solide ayant une composition chimique proche de $Ti_{47}Cu_8Si_{13}C_{32}$. Il est important de noter que ces analyses chimiques ne nous permettent pas de déterminer si cette composition est celle d'une phase quaternaire ou bien celle d'un mélange intime de grains fins de phase binaire. Pour remédier à cela, des analyses par diffractions des rayons X ont été entreprises sur un mélange de poudres Ag-40wt.%Cu + Ti_3SiC_2 (excédent de Cu par rapport à la composition eutectique à 28wt.%) compacté sous forme d'une pastille. La procédure de préparation étant identique à celle décrite dans la section précédente.

La figure 3.19 permet de comparer les diffractogrammes X obtenus avant et après traitement sur cette pastille de poudre. Il apparaît nettement que Cu a été totalement consommé et des expériences similaires ont montré que cette disparition est effective après un temps de traitement de $10\ h$ environ. Par ailleurs, on note également la formation des nouvelles phases que sont TiC_x et le composé ternaire CuSiTi. Une analyse Rietveld a permis d'identifier le paramètre de maille de TiC_x comme étant proche de $0,431\ nm$. Des informations complémentaires sont obtenues en imagerie MEB associée à une technique d'analyse EDS. Par ce biais nous avons vérifié la présence de la phase CuSiTi ainsi que celle du siliciure Cu_3Si. A noter que le composé ternaire CuSiTi a également été caractérisé dans le cas des expériences de goutte posée, seul, très en avant du front de pénétration du liquide, laissant penser que la diffusion de Cu dans le substrat de Ti_3SiC_2 est très rapide et que le composé CuSiTi doit être la phase d'équilibre résultant de la décomposition de Ti_3SiC_2 par Cu.

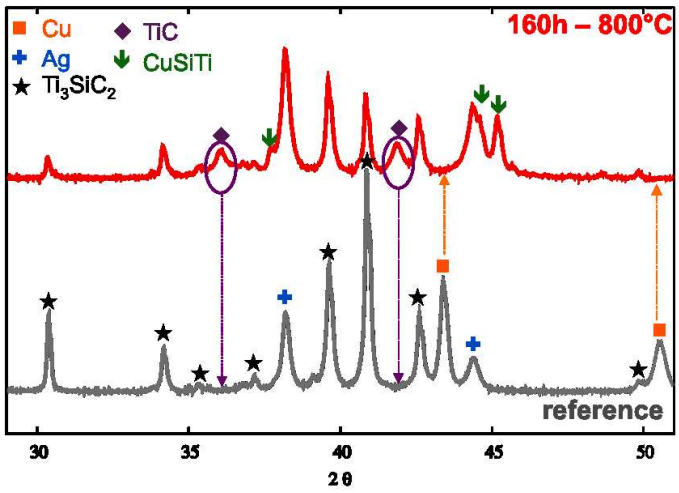

FIGURE 3.19 – Diffractogramme X obtenu sur une pastille de composition (Ag-40wt.%Cu)$_{40}$(Ti_3SiC_2)$_{60}$ avant et après un traitement thermique de 160 h à 800 °C.

Etant donné les conditions de traitement (taille des grains, temps, température), il nous paraît très envisageable que le mélange de phases obtenu soit un mélange à l'équilibre, résultant de la décomposition de Ti_3SiC_2 par Cu. La conservation de la matière et la thermodynamique imposent cependant des conditions qui s'appliquent essentiellement au devenir du carbone et donc à la stœchiométrie de TiC_x. Guo et al. ont étudié la réactivité de dépôts de Cu sur Ti_3SiC_2 lors de traitement thermique effectué entre 900 °C et 1100 °C [Guo08]. Les caractérisations reportées font état d'une réaction qui conduit à la formation de Cu_3Si et de $TiC_{0.67}$. Si la sous-stœchiométrie proposée pour TiC_x permet d'équilibrer aisément la réaction chimique, elle pose toutefois problème car dans le ternaire C-Si-Ti une telle composition n'est pas en équilibre avec Ti_3SiC_2 mais avec $Ti_5Si_3C_x$ [Wak91, Du00] ; or cette dernière phase n'a pas été détectée par les auteurs qui n'ont pas non plus observé la formation de CuSiTi. Des expériences complémentaires sont donc nécessaires pour préciser les équilibres entre phases dans le quaternaire C-Cu-Si-Ti et notamment les invariants impliquant Ti_3SiC_2 . Les résultats pourraient également apporter des informations intéressantes quant à la composition de TiC_x en équilibre triphasé avec Ti_3SiC_2 et $Ti_5Si_3C_x$.

3.3.3 Réactivité avec Ag-28wt.%Cu-2wt.%Ti

En présence de titane, il s'établit une compétition entre Cu et Ti pour réagir avec Ti_3SiC_2 . La figure 3.20 présente une vue en section d'une goutte d'alliage après 90 min de contact à 800 °C avec un substrat de Ti_3SiC_2 . On constate tout d'abord que Ti est présent dans la goutte associé au Cu sous la forme de composés, tels que Cu_4Ti qui est en équilibre avec le liquide (cf. section 3.2). L'interface est caractérisée par la coexistence de deux zones distinctes en terme de réactivité : au centre de la goutte, aucune phase secondaire n'est présente dans le liquide et une couche interfaciale complexe est détectée au niveau de l'interface. A l'inverse, en périphérie de la goutte, de nombreux précipités sont présents dans le liquide (caractérisés en microsonde comme CuSiTi et $Ti_5Si_3C_x$), et, en l'absence de couches de réaction à l'interface, le liquide pénètre au joints de grains sur une profondeur de 100 µm environ, décomposant également

Ti_3SiC_2 .

Au centre de la goutte, la couche interfaciale formée est constituée de deux couches, caractérisées en microsonde comme étant TiC_x et CuSiTi. Cette double couche joue un rôle de passivation de Ti_3SiC_2 , limitant ainsi la décomposition du substrat par Cu (cf figure 3.20). Cependant, cet effet passivant n'est que transitoire car après $250\ \mathrm{min}$ de contact à 800 ˚C cette couche a totalement disparu de l'interface qui est alors caractérisée par une forte réactivité associée à la pénétration du liquide.

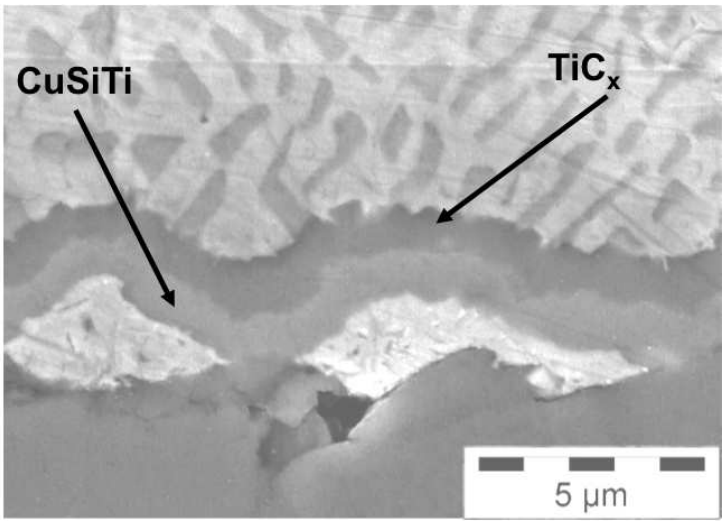

FIGURE 3.20 – Micrographie électronique de l'interface Ag-28wt.%Cu-2wt.%Ti / Ti_3SiC_2 après $90\ \mathrm{min}$ de contact à 800 ˚C. Vue de l'interface au centre de la goutte. La composition des phases résulte d'une analyse en microsonde de Castaing.

A l'inverse, au niveau de la périphérie de la goutte, la couche de passivation n'étant pas présente, on observe dés la mise en contact du liquide avec Ti_3SiC_2 une réactivité importante. Le liquide pénètre les joints de grains, permettant ainsi au Cu de décomposer Ti_3SiC_2 loin de l'interface. En microsonde, les grains de contraste gris clair sur la figure 3.21, correspondent à une composition relativement constante avec 8 à 10at.% de Cu : $Ti_{47}Cu_8Si_{13}C_{22}$. Des caractérisations en diffraction des rayons X ont été réalisées sur la surface du substrat après élimination mécanique de la goutte. Sur ces diffractogrammes les pics caractéristiques de la phase Ti_3SiC_2 restent présents et cette phase reste majoritaire. Des caractérisations plus poussées des produits de réaction en MET sont nécessaires afin de déterminer si la composition quaternaire décrite ci-dessus est celle d'un domaine monophasé ou d'un mélange intime de plusieurs phases.

3.3.4 Analyse thermodynamique des résultats de réactivité

Dans cette section on tentera d'apporter une première analyse des résultats de réactivité par le biais de l'outil thermodynamique. Il est bien entendu que cela ne peut constituer qu'une première analyse étant donné que la caractérisation des produits de réaction n'est pas encore totalement achevée et que les bases de données pour la réalisation des calculs ne sont pas toutes au même niveau de maturité ni forcément parfaitement compatibles.

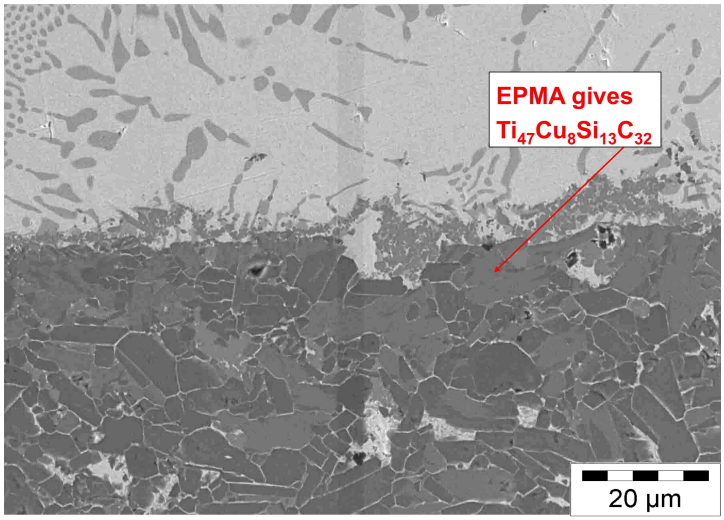

FIGURE 3.21 – Micrographie électronique de l'interface Ag-28wt.%Cu-2wt.%Ti / Ti_3SiC_2 après 90 min de contact à 800 °C. Vue de l'interface en périphérie de la goutte. La composition des grains gris clair indiquée résulte d'une analyse en microsonde de Castaing.

3.3.4.1 Cas de Ag

Dans le cas de Ag pur la réactivité est modérée. Elle correspond à première vue à une simple mise à l'équilibre du système entre phase liquide et solide sans formation de nouvelles phases. Etant donné la très faible solubilité de Ti et C dans Ag liquide à la température de travail (voir respectivement [Li05] et [Kar88]), la principale force motrice pour la réaction consiste en un échange de Si afin d'atteindre une égalité de potentiel chimique en Si dans les deux phases. Le domaine d'existence de Ti_3SiC_2 exprimé en activité de Si s'étend de 10^{-7} à 0.3 environ. La phase secondaire majoritaire (15wt.% d'après une analyse Rietveld quantitative) est TiC_x. En supposant que ces deux phases sont en équilibre, l'activité de Si dans le solide doit être comprise dans l'intervalle [10^{-7} ; 7 10^{-4}]. Les échanges entre phases liquide et solide vont donc se poursuivre jusqu'à ce que a_{Si} dans le liquide atteigne une valeur de cet ordre de grandeur. Le système Ag-Si étant un binaire bien connu, il est possible d'estimer la quantité de Si associée à ces valeurs d'activité. Le calcul à partir de la base de données PBIN donne un ordre de grandeur proche de 10^{-6}at.%. L'analyse d'image de la microstructure de la goutte présentée sur la figure 3.17 révèle une fraction de Si d'environ 0.1at.%. L'écart peut provenir de la présence des autres impuretés présentes dans le substrat de Ti_3SiC_2 telles que $TiSi_2$ (détecté en DRX) qui, présentes en faible quantité et hors d'équilibre peuvent constituer une source de Si complémentaire. Comme indiqué précédemment une caractérisation plus fine des produits de réaction, notamment en MET, est nécessaire avant d'envisager de proposer un mécanisme de réaction. Cette dernière pouvant procéder de deux manière différentes : soit topotactique (simple échange de Si, la structure cristalline s'effondrant alors à la sortie des atomes de Si) soit dissolution classique des trois éléments suivi d'une précipitation de TiC_x.

3.3.4.2 Cas des alliages Ag-Cu-Ti

Les résultats expérimentaux obtenus nous amènent à réaliser une première simplification en considérant que Ag ne joue pas un rôle majeur dans la réactivité et que le système quinaire peut par conséquent être considéré comme un quaternaire C, Cu, Si, Ti. L'isotherme à 800 °C de ce quaternaire est représentée par un tétraèdre. De plus, d'après la nature des produits de réactions caractérisés, deux ternaires semblent particulièrement importants pour comprendre la réactivité : C-Si-Ti et Cu-Si-Ti et notre attention se focalisera donc sur eux. Les isothermes calculées à 800 °C et présentées sur les figures 3.22 et 3.23) ont été obtenues respectivement à partir des bases de données de Du et al. [Du00] et d'une base de données compilée au laboratoire à partir des binaires Cu-Ti [Kum96], Cu-Si [Yan00] et Ti-Si [Du00]. En ce qui concerne le composé ternaire CuSiTi, la fonction G de ce composé a été intuitée à partir d'informations (température et réaction de décomposition) extraites d'une publication de Berbecaru et al. sur le système ternaire correspondant [Ber07].

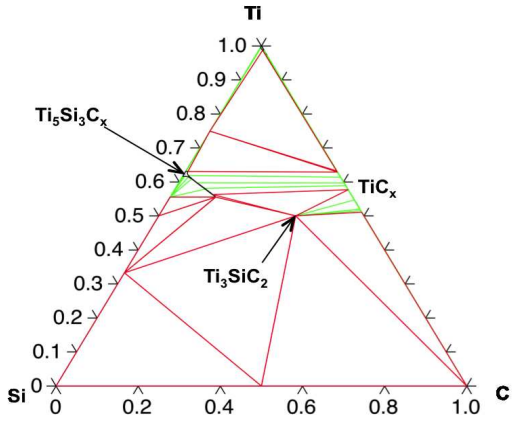

FIGURE 3.22 – Section isotherme à 800 °C du système C-Si-Ti

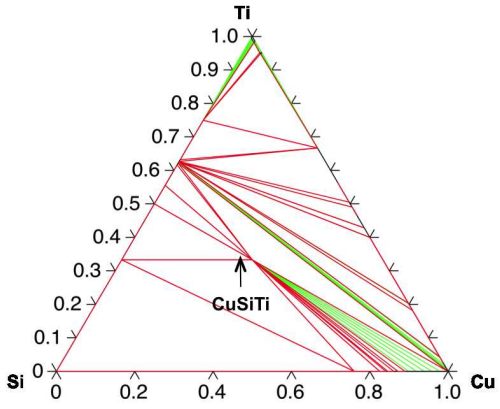

FIGURE 3.23 – Section isotherme à 800 °C du système Cu-Si-Ti

Une représentation différente peut toutefois apporter des informations complémentaires utiles à la compréhension de la réactivité. Il s'agit de faire figurer explicitement l'activité thermodynamique d'un élément dans la section isotherme en la reportant sur l'axe des ordonnées. Sur l'axe des abscisses on présente une variable de composition sur le binaire des deux autres constituants. On peut voir cette représentation comme un éclaté de la section dans le triangle de Gibbs, qui se trouve ouvert par exemple par le sommet Ti. Une telle représentation pour Ti dans le ternaire C-Si-Ti est présentée sur la figure 3.24. Dans cette représentation, l'activité de Ti est constante le long des lignes rouges qui correspondent donc aux triangles de la représentation classique (cf figure 3.22). Ce qui nous intéresse sur ce type de graphe, c'est que la stabilité relative d'une phase (au regard de l'élément considéré) est directement représentée par l'extension de son domaine d'existence donné en activité de Ti : plus ce domaine est grand plus la phase est stable (Dans la représentation du triangle de Gibbs, cela signifie qu'elle sert de sommet à un grand nombre de triangles dont les bases sont proches de différents côtés du diagramme). Les figures 3.24 et 3.25 présentent ainsi les activités de Ti dans les ternaires C-Si-Ti et Cu-Si-Ti.

Lors de la fusion d'une goutte d'alliage, l'activité de Ti est fixée par les équilibres entre phases dans le système ternaire Ag-Cu-Ti et plus particulièrement par l'équilibre L+Cu_4Ti ce qui conduit à une valeur d'activité a_{Ti}=0.18 (référence HCP) selon l'optimisation présentée

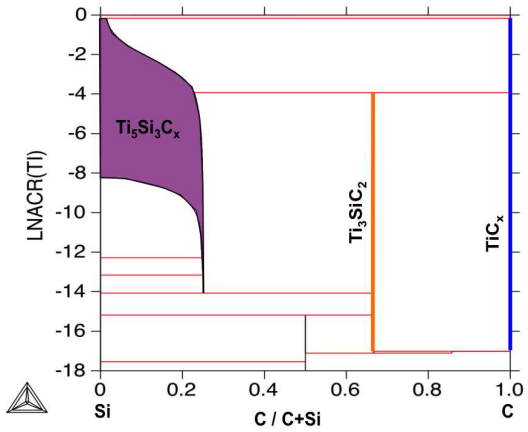

FIGURE 3.24 – Logarithme de l'activité de Ti en fonction de u_C (= $\frac{x_C}{x_C+x_{Si}}$) à 800 °C. Référence HCP à 800 °C.

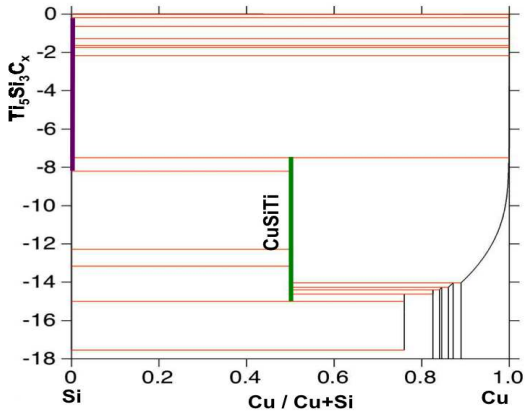

FIGURE 3.25 – Logarithme de l'actitivité de Ti en fonction de u_{Cu} (= $\frac{x_Cu}{x_{Cu}+x_{Si}}$) à 800 °C. Référence HCP à 800 °C.

dans la section 3.2. On remarque immédiatement sur la figure 3.24 qu'une valeur d'activité aussi élevée ne peut être en équilibre avec Ti_3SiC_2 . Par conséquent, Ti contenu dans le liquide peut réagir avec Ti_3SiC_2 pour former TiC_x et $Ti_5Si_3C_x$:

$$((\mathrm{Ti})) + \mathrm{Ti_3SiC_2} \longrightarrow \mathrm{TiC_x} + \mathrm{Ti_5Si_3C_x} \tag{3.2}$$

Dans le même temps, Cu peut également réagir avec Ti_3SiC_2 selon la réaction suivante :

$$((\mathrm{Cu})) + \mathrm{Ti_3SiC_2} \longrightarrow \mathrm{TiC_x} + \mathrm{CuSiTi} \tag{3.3}$$

La combinaison de ces deux réactions conduit à la formation de la couche de réaction protectrice caractérisée au centre de la goutte sur la figure 3.20. Cependant, l'effet passivant de cette double couche de réaction n'est que transitoire. En effet, l'équation 3.3 doit s'accompagner d'une certaine dissolution de Si dans le liquide, permettant d'équilibrer les potentiels chimiques entre les phases solide et liquide, jusqu'à l'obtention de la saturation de cette dernière. D'après les phases caractérisées dans le liquide en périphérie de la goutte (cf. figure 3.21), la saturation du liquide conduit à la précipitation conjointe de CuSiTi et $Ti_5Si_3C_x$. Si ces deux phases possèdent un domaine de stabilité exprimé en activité de Si assez large, leur domaine de coexistence en activité de Ti est en revanche relativement étroit et permet donc de fixer cette dernière à une valeur proche de 10^{-4} (cf. figure 3.25). On remarque alors qu'un liquide avec une telle activité de Ti est maintenant en équilibre avec Ti_3SiC_2 (cf. figure 3.24) et que par conséquent la réaction 3.2 n'est plus possible et que Cu continue de décomposer Ti_3SiC_2 seul par la réaction 3.3.

3.3.4.3 Cas des alliages Ag-Cu

Le cas des alliages Ag-Cu permet de mettre en évidence l'importance des conditions expérimentales et le rôle joué par les aspects cinétiques. En effet, dans le cas d'une goutte posée Ag-Cu, avec un réservoir de Cu qui ne s'épuise pas au cours de l'expérience, et des temps d'interactions relativement courts (inférieurs à 1 h) on observe la décomposition de Ti_3SiC_2 pour former dans la zone en contact avec le liquide des grains de composition voisine de $Ti_{47}Cu_8Si_{13}C_{22}$.

A l'inverse, dans le cas d'un compact de poudres Ag-28wt.%Cu / Ti_3SiC_2 traité en isotherme durant $160\ \mathrm{h}$, les composés CuSiTi et Cu_3Si sont obtenus et aucune phase de composition quaternaire n'est détectée. Il est probable que la composition quaternaire obtenue en présence d'un excès de Cu et pour des temps d'interaction courts corresponde à une étape transitoire de la décomposition de Ti_3SiC_2 . La présence de CuSiTi très en avant du front de pénétration du liquide dans les expériences de goutte posée indique une forte affinité et une importante mobilité de Cu en phase solide. Cu pourrait également pénétrer entre les feuillets de la structure lamellaire de Ti_3SiC_2 conduisant ainsi à sa décomposition progressive en CuSiTi, Cu_3Si et TiC_x. La composition quaternaire détectée serait alors une composition moyenne d'un mélange intime de ces trois phases. Un tel mécanisme serait proche et symétrique de celui proposé par certains auteurs pour la croissance de Ti_3SiC_2 par l'insertion de Si aux joints de macles de TiC [Lin06]. Les analyses MET en cours devraient apporter des éléments de réponse pour trancher cette question.

3.4 Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre les différents aspects d'une étude de réactivité interfaciale telle que nous la pratiquons dans l'équipe. Étude expérimentale des zones de réaction éventuellement complétée de la détermination de données d'équilibres thermodynamiques, comme des températures de décomposition invariantes. Les informations obtenues peuvent ensuite nourrir une optimisation thermodynamique et alimenter une base de données qui, en retour, est utilisée pour illustrer l'interprétation des résultats expérimentaux par le calcul de sections adéquates ou des calculs d'activité.

Enfin, les aspects cinétiques sont envisagés et les mécanismes de réactions étudiés en intégrant l'influence du temps sur les zones réactionnelles obtenues. Sur ce dernier point, je souhaite à l'avenir aller plus loin dans l'exploitation des résultats en intégrant l'utilisation d'outils de calculs tels que Dictra.

Dans ce manuscrit, seuls les résultats concernant la phase MAX Ti_3SiC_2 sont présentés par soucis de cohérence mais la même approche est actuellement mise en œuvre dans le cadre des doctorats de Miao Zhe pour les systèmes Al-Si-Ti et Al-Fe-Si et de Alice Courleux pour un système a priori plus complexe Acier-Ti-C-O.

Chapitre 4

Relation Adhésion / Adhérence

Les relations entre chimie d'interface et tenue mécanique ont commencé à m'intéresser lors de mon stage post-doctoral au sein du CEA-Grenoble où j'ai travaillé deux ans au développement de solutions d'assemblage entre céramique à base SiC et alliages métalliques par brasage.

En arrivant au LMI j'ai poursuivi cette activité sur les systèmes bimétalliques par des essais mécaniques simples de type *push-out* associés à une caractérisation physico-chimique poussée des chemins de fissuration. Ce travail a été réalisé dans l'objectif de valoriser les connaissances acquises sur la chimie d'interface des systèmes Fe/Al-Si et Ti/Al-Si en essayant de pousser notre investigation jusqu'aux propriétés mécaniques. Comme nous le verrons dans la section 4.2, si ce type d'essai permet d'obtenir des renseignements qualitatifs et des premières indications sur l'influence de certains paramètres, il est cependant limité et ne peut que difficilement conduire à la mesure des caractéristiques intrinsèques d'une interface bimétallique.

Pour ce faire, il est nécessaire de faire des essais mécaniques spécifiques, dans des conditions de chargement maîtrisées, et d'analyser ces résultats avec des modèles mécaniques adéquats. Cela m'a conduit à rechercher des collaborations extérieures avec des spécialistes de l'adhérence aux interfaces et me permet aujourd'hui d'avoir le plaisir de travailler avec Muriel Braccini du laboratoire SIMaP (Grenoble). Cette collaboration est soutenue par le cluster Macodev de la régon Rhône-Alpes sous la forme de l'allocation doctorale de M^{elle} Miao Zhe. Le travail sur les relations entre adhésion et adhérence est l'un des projets sur lesquels je souhaite poursuivre mon effort pour l'intérêt scientifique qu'il revêt, mais aussi parce qu'il permet de lier les études physico-chimiques aux propriétés d'usage d'un matériau ou d'un multimatériau.

Principales publications utilisées dans ce chapitre :

i – [Dez07] : Dezellus, O. ; Digonnet, B. ; Sarcerdote-Peronnet, M. ; Bossselet, F. ; Rouby, D. ; Viala, J. C. *Mechanical testing of steel/aluminium-silicon interfaces by pushout*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 417-421

ii – [Dez08b] : Dezellus, O. ; Milani, L. ; Bosselet, F. ; Sacerdote-Peronnet, M. ; Rouby, D. ; Viala, J.-C. *Mechanical testing of titanium/aluminium-silicon interfaces by push-out*. Journal of Materials Science, 2008, 43, 1749-1756

4.1 Adhésion et adhérence

4.1.1 Définitions

La grandeur thermodynamique qui permet d'évaluer l'intensité des liaisons au travers d'une interface entre phases condensées est le travail d'*adhésion* de Dupré (cf. section 2.1.1, équation 2.3). Un rapide calcul permet de montrer que son ordre de grandeur ne peut dépasser $1\ \mathrm{J/m^2}$ (une liaison covalente à $1\ \mathrm{eV}$ tous les $0.1\ \mathrm{nm}$). Ce travail d'adhésion est celui que devrait fournir un petit *démon de Maxwell* [1] pour séparer une interface en deux en brisant de manière réversible chaque liaison au travers de l'interface.

Cette grandeur thermodynamique d'adhésion est en revanche inaccessible à la mesure par le biais des essais mécaniques. En effet, les grandeurs équivalentes mesurées par des essais mécaniques tels que la flexion quatre point ou autres, sont supérieures de plusieurs ordres de grandeurs au travail de Dupré [Bra09]. La raison de cet écart est que lors d'un essai mécanique, la mise en charge de la zone interfaciale ne peut se faire sans avoir simultanément mis en charge les massifs situés de part et d'autre de l'interface. Par conséquent des phénomènes dissipatifs peuvent intervenir, particulièrement en présence d'une phase métallique, qui vont augmenter la valeur du travail requis pour séparer l'interface. Les essais mécaniques permettent d'accéder à l'énergie d'*adhérence* qui englobe le travail d'adhésion thermodynamique et l'énergie utilisée pour alimenter les phénomènes dissipatifs qui se développent au cours d'un essai.

Il est cependant important de noter que, malgré cette différence d'ordre de grandeur, l'adhérence est conditionnée par la qualité de l'adhésion. Les phénomènes dissipatifs pouvant être considérés comme des amplificateurs de la grandeur adhésion : si celle-ci est faible ils ne pourront pas se développer car l'interface aura céder avant qu'une contrainte suffisante ne vienne les activer. Certains auteurs sont allés plus loin et ont tenté de quantifier les relations entre adhésion et adhérence dans des cas particuliers en faisant apparaître l'influence de la plasticité ou encore de la rugosité [Eva90, Tré94]. La tâche est cependant complexe car l'énergie impliquée dans le développement des phénomènes dissipatifs est non seulement caractéristique du matériau et de sa microstructure mais est aussi étroitement dépendante des conditions de sollicitation mécanique. Pour ces raisons, la mesure de l'énergie d'adhérence est affaire de spécialistes de la mécanique des matériaux et c'est pourquoi j'ai fait appel pour aborder cette question aux compétences de Muriel Braccini (SIMaP, Grenoble).

En revanche, la connaissance et la maîtrise de la physico-chimie des interfaces est un point essentiel pour leur étude et leur caractérisation mécanique. Au premier ordre, l'adhésion interfaciale dépend bien entendu de la chimie de l'interface et en cas de réactivité, celle-ci doit être finement étudiée pour établir la nature exacte des phases présentes. Mais les phénomènes dissipatifs vont également être dépendants de la nature des phases formées et des modifications apportés aux matériaux massifs de part et d'autre de l'interface tant au niveau de leur chimie que de leur microstructure. Par conséquent, le chimiste des matériaux peut apporter une contribution significative à la compréhension et à l'analyse des essais mécaniques d'adhérence.

1. Pierre Desré, mon professeur à l'ENSEEG utilisait fréquemment le démon de Maxwell dans son cours lors d'un passage de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Pour une présentation du Démon de Maxwell je recommande la lecture du document suivant rédigé par David Poulin de l'université de Sherbrooke : www.physique.usherbrooke.ca/ dpoulin/Documents/dm.pdf.

Enfin, l'élaboration maîtrisée d'éprouvettes mécaniques à interface parfaitement caractérisée peut être un moyen pour aller plus loin dans la compréhension des relations entre chimie et propriétés mécaniques d'interface.

4.1.2 Méthodes pour évaluer l'adhérence

Depuis Griffith, la mécanique de la rupture repose sur le principe qu'elle est le fruit d'un processus en deux étapes : l'initiation d'une fissure suivi de sa propagation. Cela a conduit au développement du domaine de la mécanique de la rupture et à l'avènement de critères prédictifs pour la rupture d'éprouvettes. Ces critères sont au nombre de deux : un critère en contrainte, qui est nécessaire mais généralement non suffisant, auquel est associé un critère en énergie. Le premier est requis pour expliquer principalement l'initiation de la fissure tandis que le second établit un bilan d'énergie autorisant sa propagation. Récemment Leguillon a proposé un critère unifiant les deux critères, en contrainte et en énergie, de la mécanique de la rupture [Leg01].

Depuis mon arrivé au LMI nous avons mis en œuvre deux types d'essais permettant chacun d'accéder au moins à l'un des critères. Nous nous sommes tout d'abord tournés vers les essais d'initiation de fissure, comme le *push-out* qui sera détaillé dans la prochaine section (cf. section 4.2), car ils sont plus simples à mettre en œuvre pour des non spécialistes. Ce type d'essai s'avère néanmoins insuffisant, notamment parce que le mode de sollicitation associé ne permet pas d'assurer une fissuration interfaciale. C'est pourquoi nous nous sommes ensuite tournés vers les essais énergétiques de propagation de fissure dans des conditions stables qui permettent cette fois d'évaluer l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure interfaciale, énergie qui peut être considérée comme étant l'énergie d'adhérence. Ce second type d'essais mécaniques est réalisé et analysé en collaboration avec Muriel Braccini et Guillaume Parry du SIMaP (cf. 4.3).

4.2 Interfaces Ti/Al-Si : push-out et flexion circulaire

Dans un souci de valorisation des connaissances acquises sur la chimie d'interface, mais aussi dans une démarche matériau classique, plusieurs études sur les propriétés mécaniques des interfaces bimétalliques ont été réalisées au sein de l'équipe avant mon arrivée en 2002. On peut citer les doctorats de Fabrice Barbeau et Sébastien Pontevichi ou encore le stage post-doctoral de Eric Guiot. Les résultats du premier sur le système Ti/Al-Si ont conduit à la prise d'un brevet avec la société Valfond [2]. Eric Guiot a apporté une contribution significative dans la démarche mécanique en se concentrant sur le système Fe/Mg-Al. Enfin, c'est avec Sébastien Pontevichi que nous avons développé l'essai de *push-out* dont les principaux résultats seront décrit dans la suite de cette section.

4.2.1 Caractéristiques de l'essai mécanique

Dans cette étude sur les interfaces Ti/Al-Si nous avons cherché à évaluer la contrainte d'initiation associée à l'apparition de la première fissure dans la zone interfaciale. Pour ce faire, nous

2. Ce travail et plus particulièrement l'influence d'un traitement thermique d'optimisation des propriétés de la matrice sur celle de l'interface est actuellement poursuivi dans un objectif de quantification dans le cadre de la thèse de Miao Zhe

avons été amenés à utiliser deux géométries : le *push-out* classique et une variante que nous appellerons flexion circulaire. Le principe général de l'essai de *push-out* consiste à placer une tranche de matrice AS-7 renforcé en son centre par un cylindre en Ti sur un support circulaire percé d'un trou central et disposé sur une cellule de force. Un indenteur en acier à haute limite élastique vient alors pousser l'insert Ti à vitesse constante 4.4.

Les deux variantes de l'essai de *push-out* qui ont été utilisées se distinguent par les aspects suivants :

– en *push-out* classique, le diamètre du trou débouchant est supérieur mais proche du diamètre de l'insert tandis que le diamètre de l'indenteur est proche mais inférieur à celui de l'insert

– en flexion circulaire, le diamètre du trou débouchant est très supérieur à celui de l'insert tout comme le diamètre de l'indenteur qui lui est également supérieur, poussant ainsi sur l'insert mais également sur la matrice avoisinante.

Dans une première approche purement élastique, nous avons utilisé le logiciel de calcul aux éléments finis RDM6 pour obtenir la distribution des contraintes le long de l'interface associée à un niveau de chargement. L'objectif du calcul est d'extraire de l'essai de *push-out* une valeur de contrainte critique correspondant à l'initiation d'une fissure. La distribution de contrainte dans le cas d'un alliage Al-Si renforcé par un insert Ti et soumis à une charge de $600\ \mathrm{daN}$ est présentée en figure 4.7. Le calcul met en évidence deux éléments caractéristiques du cas de chargement en *push-out* : tout d'abord le mode de sollicitation n'est pas pur et on observe le long de l'interface la présence de contraintes de traction et de cisaillement en proportions variables. Enfin, au niveau de la face inférieure de la tranche, la sollicitation est proche de la traction pure, même si une part de cisaillement reste présente.

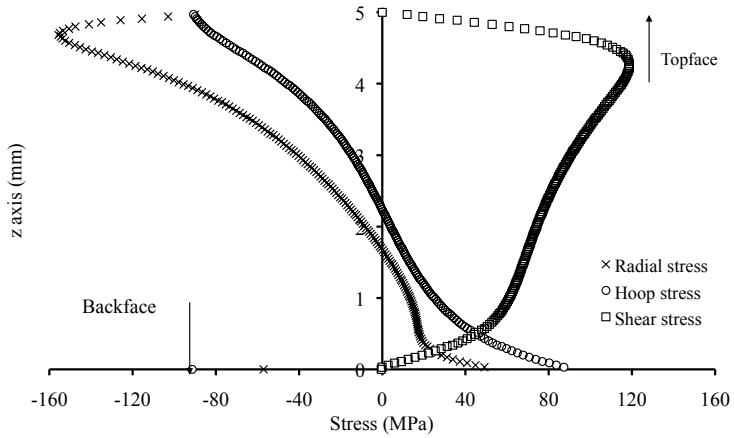

FIGURE 4.1 – Evolution des contraintes radiales σ_{rr}, tangentielles $\sigma_{\theta\theta}$ et de cisaillement σ_{rz} le long d'une interface Ti/Al-7Si au cours d'un chargement en *push-out* à $600\ \mathrm{daN}$ (niveau de chargement correspondant au premier endommagement détecté par l'émission acoustique).

Dans le cas de la flexion circulaire les conditions de sollicitation sont différentes (cf. figure 4.2). On note ainsi une diminution sensible de la part des contraintes tangentielle et de cisaillement (diminution d'un facteur 2 par rapport au cas du *push-out* pour un même niveau de contraintes) et un comportement proche de la traction et de la compression pure au niveau

des faces inférieure et supérieure respectivement. Cet essai sera donc a priori plus propice pour déterminer une contrainte d'initiation de fissure car elle pourra être associée à un mode de sollicitation relativement pur et connu.

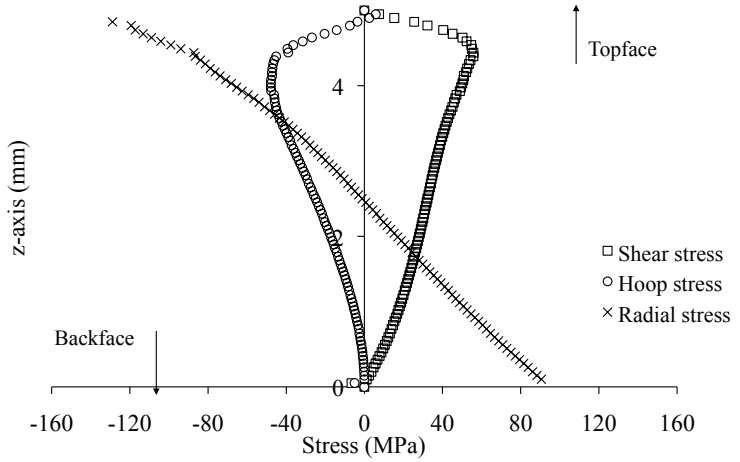

FIGURE 4.2 – Evolution des contraintes radiales σ_{rr}, tangentielles $\sigma_{\theta\theta}$ et de cisaillement σ_{rz} le long d'une interface Ti/Al-7Si au cours d'un chargement en flexion circulaire à $240\ \mathrm{daN}$ (niveau de chargement correspondant au premier endommagement détecté par l'émission acoustique).

4.2.2 Chimie d'interface Ti/Al-Si

L'essai de *push-out* est le premier vers lequel nous nous sommes tournés en raison de la simplicité de mise en œuvre qui permet d'envisager la réalisation d'essais mécaniques sur des interfaces dont la chimie est bien maîtrisée. Les paramètres expérimentaux utilisés pour définir la nature et l'épaisseur de la zone de réaction interfaciale sont : la composition du liquide, la température dont le suivi est assuré par l'immersion dans le bain d'un thermocouple de type K et enfin le temps d'interaction [3].

Après solidification du bain liquide [4], la pièce est démoulée et découpée en une dizaine de tranches de quelques millimètres d'épaisseurs qui sont ensuite utilisées telles que pour l'essai de *push-out*. L'une des tranches est systématiquement préparée pour la métallographie optique afin de caractériser la chimie interfaciale avant essai mécanique (cf. figure 4.3). La caractérisation de la zone de réaction indique, en accord avec les résultats préalablement obtenus au laboratoire pour ce système et à cette température, la présence d'une couche de composés $(Al_{1-x}Si_x)_3Ti$ en équilibre avec le liquide [Per99] ainsi que des indices forts de la présence d'une couche de siliciures de titane sous-jacente mais qui n'a cependant pas encore été formellement identifiée [5].

3. A noter qu'il peut s'avérer nécessaire, notamment lorsque la dissolution attendue de l'insert dans le bain liquide est faible et que le temps d'interaction désiré est court, de procéder à un décapage mécanique *in-situ* de l'insert métallique

4. Une méthodologie permettant d'assurer une solidification quasiment dirigée afin d'améliorer la santé métallurgique de la matrice à base Al a été utilisée dans le cas des inserts Ti/Al-Si.

5. La caractérisation de cette couche de siliciure est actuellement en cours dans le cadre de la thèse de Miao Zhe

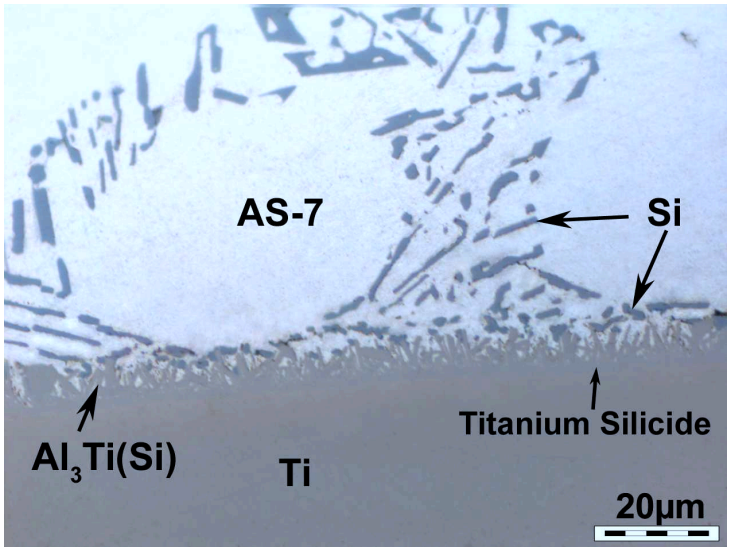

FIGURE 4.3 – Micrographie optique de la zone réactionnelle qui se forme entre un insert Ti et un liquide Al-7wt.%Si après 15 min à 700 °C. Section perpendiculaire à l'axe de l'insert.

4.2.3 Essais mécaniques

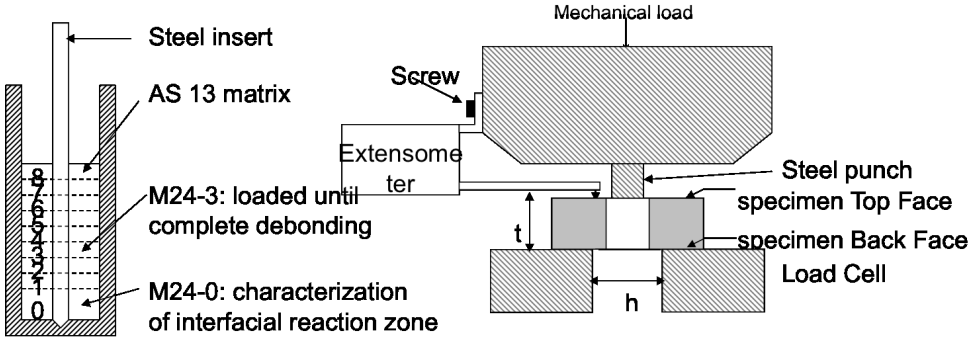

FIGURE 4.4 – Schéma de principe du dispositif utilisé pour le test de *push-out*.

4.2.3.1 push-out classique

Lors d'un essai de *push-out* classique, on observe une mise en charge de l'éprouvette qui est tout d'abord quasiment linéaire, suivie d'un domaine avec une déviation à la linéarité très nette. Enfin après le passage par un maximum de force, celle-ci diminue progressivement. La sortie du domaine linéaire correspond au début de l'émission acoustique, le nombre d'évènements détectés continue ensuite d'augmenter dans le domaine non linéaire avant de se stabiliser pour un niveau de force inférieur à la force maximale atteinte (cf. figure 4.7).

Il est intéressant de comparer la distribution de contraintes calculées le long de l'interface de la figure 4.1, dont on rappelle qu'elle correspond au début de l'endommagement détecté par émission acoustique, avec une micrographie de la zone interfaciale pour un essai mécanique

interrompu au même niveau de chargement. On constate alors sur la figure 4.5 que la première zone endommagée se situe au niveau de la face inférieure de la tranche où une fissure se forme. Sur cette micrographie, la fissure apparaît dans la zone eutectique Al+Si au voisinage immédiat de la zone réactionnelle interfaciale mais pas dans celle-ci.

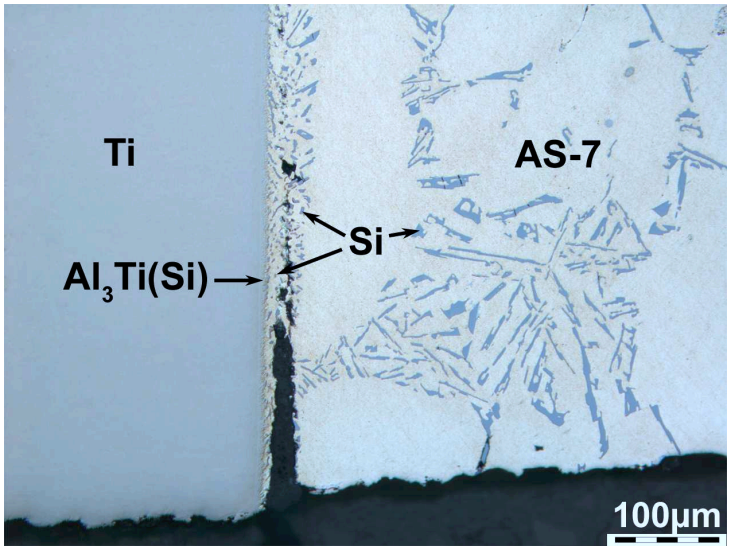

FIGURE 4.5 – Micrographie optique après un essai de *push-out* interrompu à 60% de la force maximale, c'est à dire pour un niveau de chargement proche du début de l'endommagement constaté par émission acoustique. Présence d'une fissure proche de la zone interfaciale au niveau de la face inférieure.

Les micrographies sur section verticale permettent ainsi de caractériser le chemin de fissuration. A ces caractérisations sont également ajoutées des analyses en microscopie électronique du faciès de rupture sur l'insert Ti après l'avoir délicatement ôté de la matrice AS-7 (cf. figure 4.6). La présence de profonds sillons allongés dans le sens de la sollicitation sur les faciès indiquent que la fissuration se produit dans la matrice AS-7 au voisinage de l'interface et que la propagation de fissure se fait de manière ductile ; de plus l'analyse en microsonde électronique confirme la propagation dans la matrice AS-7.

De cet essai mécanique il est difficile d'extraire une grandeur intrinsèque de l'interface. En effet, pour le niveau de force $F_C = 600$ daN correspondant à l'initiation de la fissure sur la face inférieure, la figure 4.1 montre que le mode de sollicitation n'est pas pur, combinant contraintes d'ouverture et tangentielle. De plus, la caractérisation du chemin de fissuration révèle que celle-ci se produit au voisinage de l'interface mais essentiellement dans la matrice AS7. L'essai n'est donc pas véritablement pertinent pour la détermination des propriétés intrinsèques de l'interface.

4.2.3.2 Flexion circulaire

La courbe force-déplacement d'un essai de flexion circulaire est présentée sur la figure 4.8. Le premier évènement acoustique détecté apparaît pour une charge de 240 daN, ensuite la charge et le nombre d'évènements détectés augmentent de manière continue jusqu'à interruption de l'essai. La répartition des contraintes correspondant au chargement critique de 240 daN

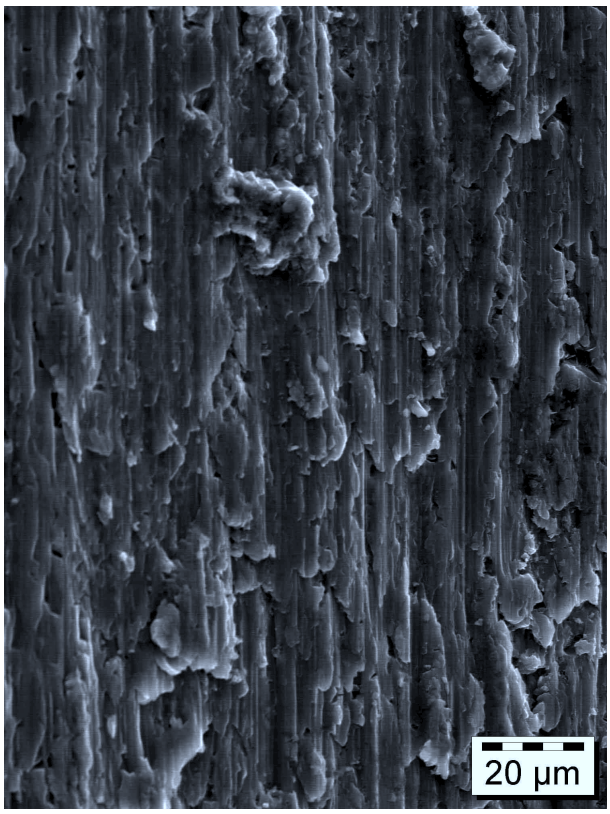

FIGURE 4.6 – Faciès de rupture observé en microscopie optique sur un insert Ti après essai mécanique en *push-out*. On note la présence de profonds sillons orientés verticalement, dans le sens de l'extraction de l'insert. Les analyses en microsonde indique qu'une gaine d'alliage AS-7 reste présente sur l'insert Ti.

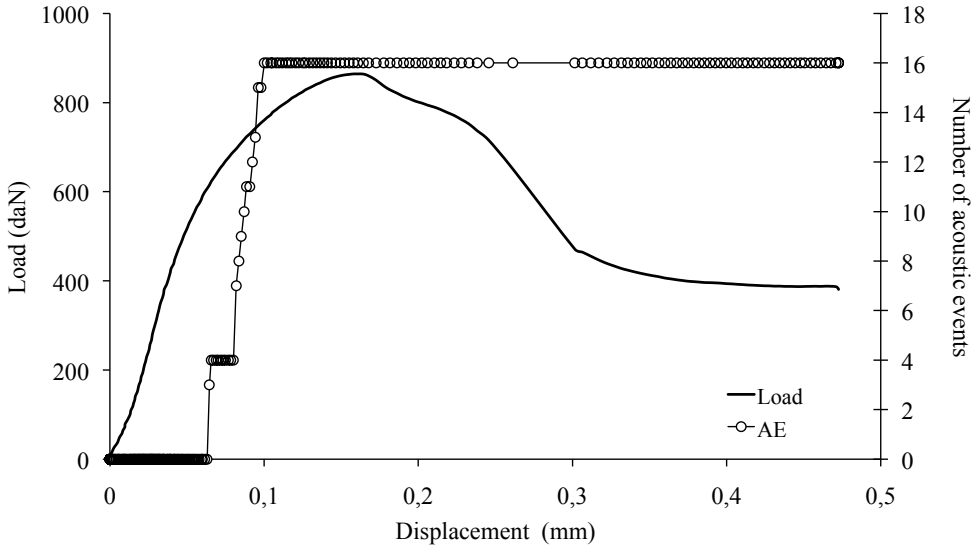

FIGURE 4.7 – Courbe Force-Déplacement typique obtenue lors d'un essai de *push-out* d'une matrice AS-7 renforcée par un insert Ti dans le cas d'une tranche d'épaisseur $5\ \mathrm{mm}$.

est présentée sur la figure 4.2. Il apparaît que pour cette géométrie d'essai, la sollicitation au niveau de la face inférieure, où apparaît la fissure, peut être considérée comme une traction quasiment pure à un niveau de contrainte de $90\ \mathrm{daN}$.

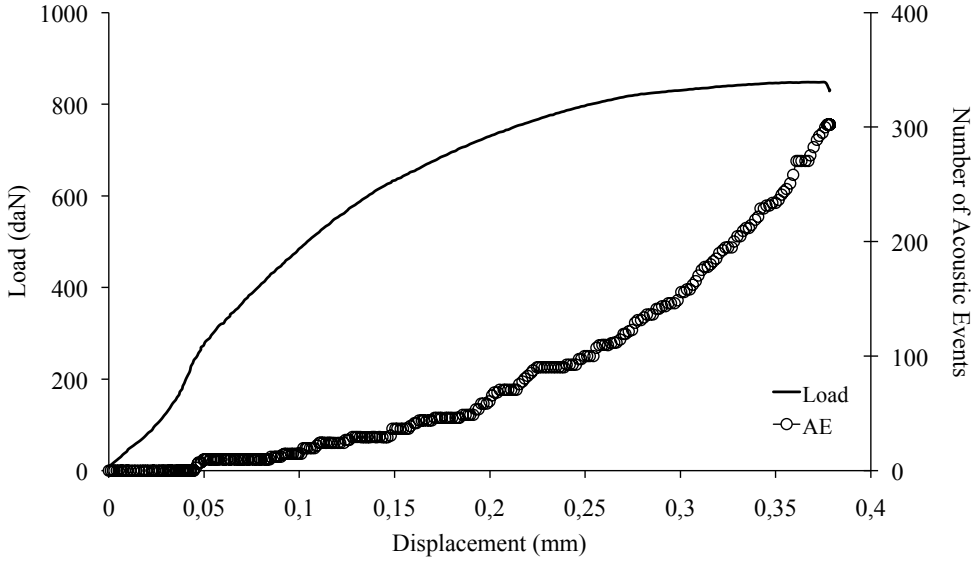

FIGURE 4.8 – Courbe Force-Déplacement typique obtenue lors d'un essai de flexion circulaire d'une matrice AS-7 renforcée par un insert Ti dans le cas d'une tranche d'épaisseur $5\ \mathrm{mm}$.

La flexion de l'éprouvette et l'ouverture d'une fissure circulaire sur la face inférieure sont clairement visibles à l'œil après l'essai mécanique. Le chemin de fissuration, bien qu'associé à un mode de sollicitation relativement pur en ouverture et exempt de plasticité généralisée dans la matrice, est assez similaire à celui observé dans le cas du *push-out* classique. En définitive, si la flexion circulaire permet la réalisation d'un essai mécanique dans des conditions de sollicitation bien contrôlée, elle ne permet pas d'accéder à l'un des principaux objectifs de notre étude, qui était de localiser la fissure dans la zone de réaction interfaciale afin d'en déterminer les caractéristiques intrinsèques.

4.2.4 Effet d'un traitement thermique

L'étude de l'effet d'un traitement thermique sur les propriétés mécaniques de l'interface revêt un double intérêt, à la fois appliqué et fondamental. Appliqué car les alliages Al-Si de fonderie les plus évolués, ceux pour lesquels il peut s'avérer intéressant d'envisager l'usage d'un insert, doivent subir un traitement thermique de type T6 afin de leur conférer des propriétés optimales (la limite élastique est augmentée de 40% sans affecter la capacité de durcissement). Ce traitement consiste en une étape de mise en solution à 540 °C environ pendant $10\ \mathrm{h}$ suivi d'une trempe et d'un vieillissement autour de 170 °C pendant $8\ \mathrm{h}$. Il est donc particulièrement important d'étudier l'influence du traitement de mise en solution sur la zone de réaction formée à l'interface lors de l'insertion en phase liquide et de vérifier que ce traitement n'a pas d'effets délétères sur la tenue mécanique de l'interface. Mais l'intérêt est également fondamental car en faisant évoluer la chimie de la zone de réaction formée à l'interface (nature et épaisseur des couches), le traitement thermique est un outil pour étudier les relations entre chimie d'interface et propriétés mécaniques.

4.2.4.1 Effet sur la chimie d'interface

[6] Le traitement de mise en solution a un effet sur la chimie de la zone interfaciale. Cependant, pour le mettre en évidence, il est nécessaire de l'exagérer en étudiant notamment des temps de traitement longs, bien supérieurs au traitement normal de $10\ \mathrm{h}$ à 540 °C. Pour une telle durée, nous avons obtenu des résultats préliminaires laissant penser que la zone de réaction formée à l'insertion subit une faible croissance ; mais cette dernière se faisant en incorporant uniquement du Si peut conduire à des évolutions majeures des propriétés mécaniques de la zone.

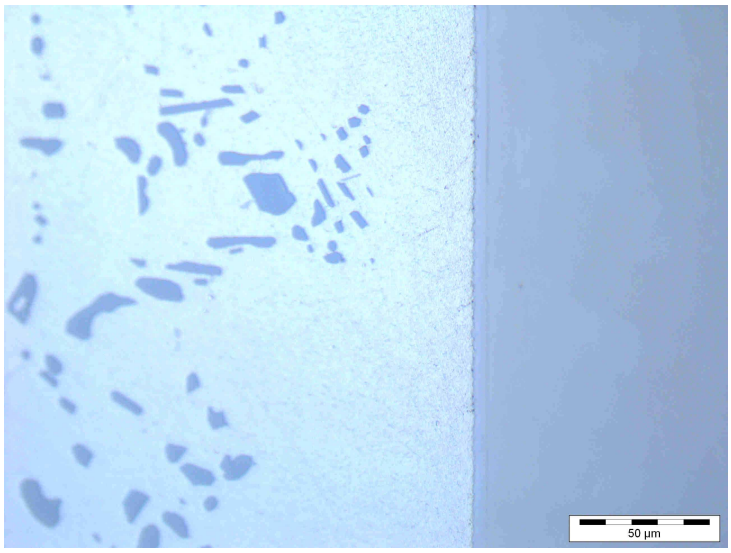

FIGURE 4.9 – Micrographie optique d'une interface Ti / AS-7 élaborée par immersion au trempé durant $40\ \mathrm{s}$ à 730 °C ayant ensuite subi un traitement thermique de $40\ \mathrm{h}$ à 535 °C.

Ainsi on visualise sur la figure 4.9 que après $40\ \mathrm{h}$ de traitement thermique à 535 °C, le Si a été consommé sur une épaisseur de près de $50\ \mu\mathrm{m}$ dans l'alliage AS-7, donnant lieu à la croissance d'une couche à l'interface de $5\ \mu\mathrm{m}$ d'épaisseur environ. Ce résultat implique que la couche de réaction contienne un phase riche en Si, comme un siliciure de Ti par exemple.

4.2.4.2 Propriétés mécaniques en flexion circulaire

Les propriétés mécaniques affectées par le traitement thermique sont évaluées dans le cadre de la thèse de Miao Zhe par une méthode de flexion 4-points et ne sont pas reportées dans ce manuscrit. Seules les résultats mécaniques obtenus en flexion circulaire sont présentés ici (la sollicitation en *push-out* étant plus complexe, les résultats le sont également et les tendances sont plus difficiles à dégager, d'où le choix de se concentrer sur la flexion circulaire).

Les courbes charge-déplacement obtenues avec et sans traitement thermique sont comparées sur les figures 4.2.4.2 et 4.2.4.2. Il apparaît clairement que le domaine de chargement élastique est plus étendu dans le cas de l'échantillon traité thermiquement, la charge mesurée pour obtenir un même déplacement de $0.2\ \mathrm{mm}$ étant de $1350\ \mathrm{daN}$ dans un cas contre $710\ \mathrm{daN}$

6. Les résultats présentés dans cette section ont été consolidés dans le cadre de la thèse de Miao Zhe. Ils sont intégrés à ce manuscrit car ils sont essentiels pour une présentation claire.

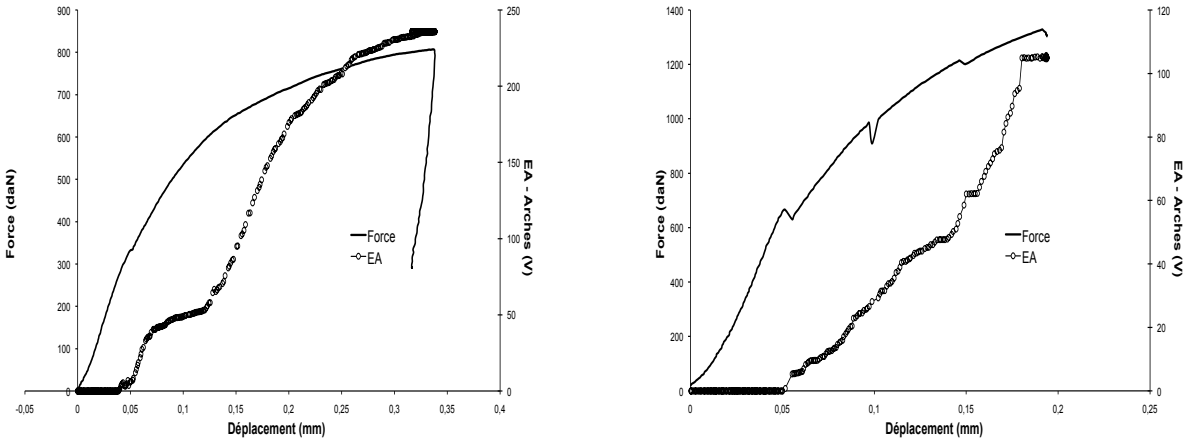

FIGURE 4.10 – Courbe charge-déplacement typiquement obtenue lors d'un essai de flexion circulaire d'une matrice AS-7 renforcée par un insert Ti pour une tranche de $5\ \mathrm{mm}$ d'épaisseur : sans traitement thermique (gauche) et après un traitement thermique de type T6 (droite).

dans l'autre. De même, le premier évènement acoustique est détecté à $660\ \mathrm{daN}$ au lieu de $257\ \mathrm{daN}$. On observe également que, au-dessus de $600\ \mathrm{daN}$ des déchargements brutaux apparaissent dans le cas de l'échantillon traité thermiquement. Ces décharges sont caractéristiques de la propagation instable de la fissure et, associés avec l'extension du domaine élastique sont révélateurs d'un comportement plus fragile.

4.2.4.3 Chemin de fissuration

A la suite de l'essai mécanique, l'insert a été délicatement retiré de la matrice AS-7 afin de pouvoir caractériser le faciès de rupture en imagerie MEB ainsi qu'en analyse EDS. Les observations MEB effectuées au niveau de la face inférieure (siège de l'initiation de la fissure) montrent que la fissure se propage toujours essentiellement dans la matrice AS-7 avec un faciès en cupules caractéristique de la déchirure d'une phase ductile (cf. figure 4.11).

Sur cette micrographie, on peut également relever la présence de zones correspondant à une rupture de type fragile caractérisée par une apparence soit de clivage intragranulaire soit de rupture intergranulaire dans une zone équiaxe très fine. Les analyses EDS réalisées sur ces deux zones indiquent la présence de Ti pur pour la première et d'un siliciure de titane (exempt de Al) pour la seconde (petits grains équiaxes).

Ces résultats indiquent que le traitement thermique de $15\ \mathrm{h}$ à $540\ ^\circ\mathrm{C}$ a pour effet de renforcer les propriétés mécaniques de la zone interfaciale : l'endommagement apparaît pour un niveau de contrainte plus élevé et la rupture se localise plus facilement au niveau de l'interface. L'augmentation de limite élastique est due à la sphéroidisation des particules de Si dans la matrice qui lui confère une limite élastique augmentée de 40% sans perte de ductilité. De plus, la zone évolue au cours du traitement en consommant le Si de l'alliage ce qui conduit à une disparition des particules de Si proches de l'interface qui constituait auparavant un chemin de fissuration préférentiel en raison de leur fragilité et/ou de leur influence dans la formation de cupules. En conséquence, le niveau de contrainte dans la zone de réaction augmente suffisamment pour approcher le niveau critique conduisant à sa fissuration. A cela il faut enfin ajouter que la consommation de Si s'accompagne d'une évolution de la chimie de la zone avec la formation de siliciures de Ti fragiles.

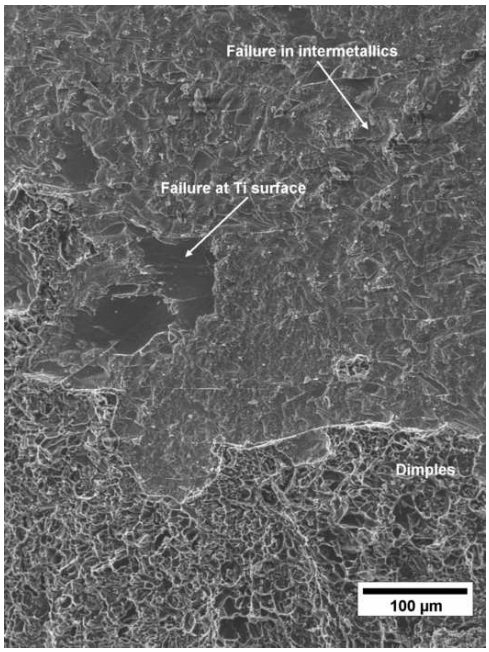

FIGURE 4.11 – Image MEB du faciès de rupture caractéristique d'une interface Ti/AS-7 après traitement thermique et essai mécanique en flexion circulaire.

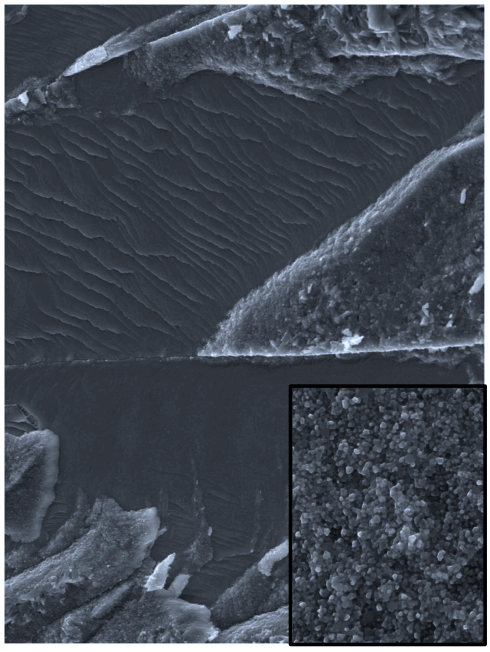

FIGURE 4.12 – Micrographie MEB du faciès de rupture sur un insert Ti après traitement thermique et test en flexion circulaire. Zones caractéristiques de la rupture fragile : apparence intragranulaire (surface avec vaguelette) et intergranulaire (agrandissement dans l'encart). L'analyse EDS indique Ti pur dans la première zone et un siliciure de titane pour la seconde.

4.3 Interfaces Fe/Al-Si : flexion 4-points

Les premiers résultats acquis sur les géométries d'essai *push-out* et flexion circulaire étaient intéressants et prometteurs mais nous étions limités par les essais eux-mêmes qui ne permettent pas d'accéder pour nos échantillons aux grandeurs intrinsèques de l'interface. Nous nous sommes donc rapprochés de l'équipe de Michel Dupeux et Muriel Braccini du laboratoire SIMaP à Grenoble pour leurs compétences avérées dans le domaine de la caractérisation mécanique des interfaces. Après quelques essais préliminaires, notre collaboration a débouché sur l'obtention d'un doctorat financé par le cluster Macodev sur les relations entre chimie d'interface et mécanique [7]. Les premiers résultats seront présentés ici afin d'illustrer la démarche scientifique employée dans ce travail.

4.3.1 L'essai de flexion 4 points modifié

La géométrie de l'essai est présentée sur le schéma de la figure 4.13. Le principe est relativement simple, il s'agit de réaliser une éprouvette sandwich contenant l'interface d'intérêt et un élément raidisseur, puis de réaliser une entaille dans le raidisseur débouchant sur l'interface. Lors de la mise en flexion, une fissure s'amorce au niveau de l'entaille et se propage dans la zone interface [Cha89, Thé07]. L'avantage de cette géométrie d'essai est que le mode de sollicitation est rigoureusement constant entre les appuis intérieurs (appuis inférieurs sur la figure 4.13) [8]. En conséquence, cet essai est très différent des précédents. Il s'agit d'un essai de propagation de fissure, dans un champ de contrainte stable et connu, dont l'analyse doit permettre d'accéder à un paramètre énergétique qui est le taux de restitution d'énergie G_C. Cette grandeur correspond à l'énergie requise pour faire avancer une fissure d'une aire unité et est caractéristique du milieu dans lequel cette fissure avance.

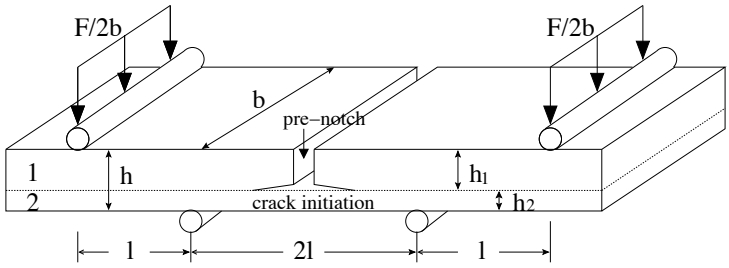

FIGURE 4.13 – Schéma présentant la géométrie d'un essai de flexion 4 points sur éprouvette pré-entaillée.

La courbe force-déplacement d'un essai mécanique type, dans le cas d'un déplacement faible permettant de rester dans le domaine élastique, doit présenter un palier de force (F_P) interrompant le domaine élastique linéaire qui est associé à la propagation stable de la fissure interfaciale. Un calcul analytique est alors possible afin de déterminer le taux de restitution d'énergie G_C [Cha89] :

7. Thèse de Miao Zhe

8. Il est également possible de faire évoluer le type de sollicitation en déplaçant les appuis et en modifiant donc la symétrie de l'essai

$$G_C = \frac{3F_P^2 l^2}{2\overline{E_2}h^3 b^2}\left[\frac{1}{\frac{h_2}{h}^3} - \frac{\eta}{\frac{h_1}{h}^3 + \eta\frac{h_2}{h}^3 + \frac{3\eta h_1 h_2}{h^2(\frac{h_1}{h}+\eta\frac{h_2}{h})}}\right] \tag{4.1}$$

où $h = h_1 + h_2$, $\eta = \frac{\overline{E_2}}{\overline{E_1}}$ et $\overline{E} = E$ ou $\overline{E} = \frac{E}{1-\nu^2}$ dans les hypothèses de contraintes planes et de déformations planes respectivement. La valeur de G_C peut être considérée comme une mesure de l'énergie d'adhérence de l'interface (à la condition bien sûr que cette dernière soit bien le lieu de propagation de la fissure).

L'essai peut être décomposé en deux étapes : une initiation de la fissure au droit de l'entaille faite dans le raidisseur, suivi de sa propagation entre les appuis intérieurs. Dans le cas où l'amorçage est difficile, une importante quantité d'énergie élastique peut-être stockée puis subitement libérée lors de l'initiation de la fissure, conduisant à un pic de force suivi d'une chute sans aucun plateau. Dans notre cas, les interfaces étant relativement fortes, il a été nécessaire d'assurer la présence d'une pré-amorce de fissure, au niveau de l'entaille, par le dépôt d'un antimouillant, empêchant l'interaction liquide/solide au cours de l'étape d'assemblage [Thé07]. La zone non mouillée, et donc non réagi, peut alors servir de pré-amorce. Enfin, une seconde difficulté peut apparaître lors de ce type d'essai qui est la déformation plastique de la poutre. En effet, l'équation analytique 4.1 suppose que l'énergie élastique stockée dans la poutre du bimatériau en flexion est entièrement relaxée par la propagation de la fissure. Dans le cas où la déformation plastique d'un des matériaux est possible, elle dissipe également une part importante de l'énergie apportée par flexion, qui n'est plus disponible pour la propagation de fissure. Dans ce cas, il est nécessaire d'aller vers une modélisation de l'essai par une méthode aux éléments finis permettant l'intégration des lois de comportement plastique aux calculs de G_C [9].

4.3.2 Chimie d'interface Fe/Al-Si

La caractérisation des interfaces qui se forment au cours d'une interaction entre un bain d'alliage Al-Si et un substrat ferreux a fait l'objet de nombreuses études au LMI et ne sera pas reprise en détail ici [Pon04a, Pon04b, Via02]. L'objectif dans cette section est de se concentrer sur des conditions d'élaboration connues, conduisant à des zones de réaction également bien connues.

La figure 4.14 montre la zone interfaciale obtenue après $2\ \mathrm{min}$ d'insertion d'une lame de Fe pur dans un bain AS-7 à 800 °C ainsi que les profils de concentration des différents éléments constituants la zone obtenus par analyse en microsonde électronique. On voit que cette zone est constituée de 3 couches distinctes : η+τ_{1-9} / θ / τ_5 du Fe vers l'alliage AS-7. Cette séquence est attendue à cette température (cf. [Pon04a]), la couche en équilibre avec le liquide est θ, la couche de η avec les inclusions blanches de τ_{1-9} croît côté Fe par diffusion (essentiellement unidirectionnelle de Al) et enfin la couche de τ_5 se dépose au cours du refroidissement de l'alliage liquide. Par ailleurs cette séquence réactionnelle ne correspond pas à un chemin de diffusion complet dans l'isotherme à 800 °C du ternaire Al-Fe-Si (cf. figure 4.15). Tout d'abord en raison de la présence de τ_5 qui est formé au cours du refroidissement. Mais on remarque également, comme cela a déjà été observé auparavant, que la solution solide Fe(Al,Si) et la phase $FeAl_2$ sont manquantes. Leur absence peut s'expliquer par la progression très rapide du front de croissance de η-Fe_2Al_5 à l'interface avec Fe, cette croissance étant en compétition

9. Ce travail est réalisé dans le cadre de la thèse de Miao Zhe par Guillaume Parry du laboratoire SIMaP et ne sera pas détaillé plus avant dans ce manuscrit

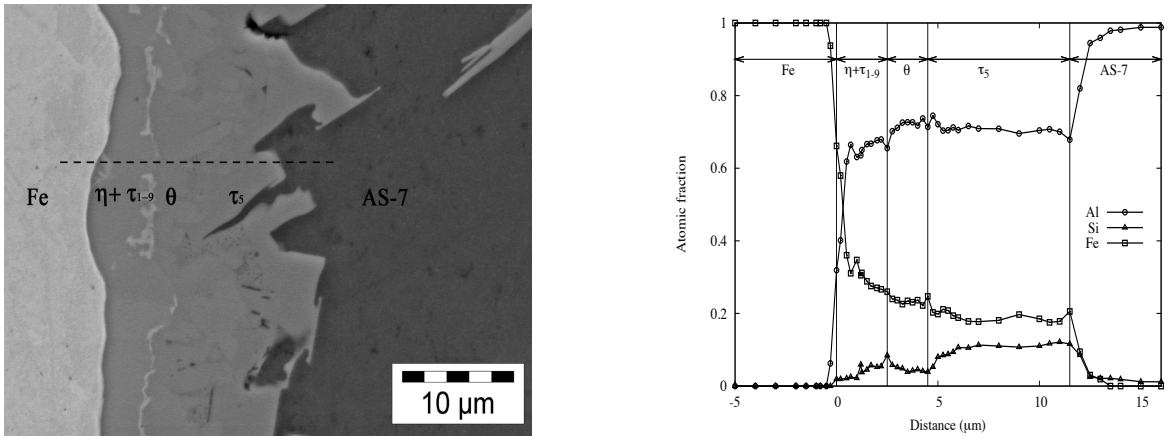

FIGURE 4.14 – Micrographie d'une interface type entre Fe et AS-7 obtenue après $2\ \mathrm{min}$ de contact à 800 °C (gauche). Profil de concentration des différents éléments au travers de cette zone obtenu en microsonde électronique (droite).

avec le processus de germination/croissance de Fe(Al,Si) et $FeAl_2$. Sur des temps très longs, ces phases devraient pouvoir être observées.

4.3.3 Essais mécaniques en flexion 4-points

La figure 4.16 présente une courbe force-déplacement obtenue lors d'un essai de flexion 4-points d'une lame Fe d'épaisseur $1\ \mathrm{mm}$ aluminiée au trempé pendant $2\ \mathrm{min}$ à 800 °C dans un bain AS-7. L'analyse des images prises sur la section de l'éprouvette en cours d'essai permet de préciser que la propagation de la fissure débute au point A et s'achève au point B, lorsque la fissure atteint les appuis intérieurs. On observe sur cette figure une montée en charge linéaire jusqu'à une valeur d'environ $50\ \mathrm{N}$ à partir de laquelle intervient un plateau de force. Ce plateau intervenant dans le régime linéaire, le modèle analytique élastique 4.1 peut être utilisé et conduit à une valeur d'énergie d'adhérence de $25\ \mathrm{J/m^2}$.

Dans l'objectif d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats d'essais mécaniques, Guillaume Parry a entrepris d'appliquer une méthode de zone cohésive, potentiellement bien adaptée à l'étude de la mécanique des interfaces. Etant donnée la force des interfaces métal/métal obtenues en *push-out* nous nous attendons à ce que la caractérisation en flexion 4-points s'accompagne d'une déformation plastique importante en fond d'entaille ou dans la lame de Fe. Les modèles de zone cohésive sont en mesure de prendre en compte ce mode de dissipation d'énergie afin de déconvoluer la dissipation d'énergie par plasticité et par la propagation de fissure à l'interface. Dans le cas de ruptures interfaciales, le principe des modèles de zone cohésive (cf. figure 4.17) est de décrire le comportement de l'interface par une loi locale de séparation alors que les matériaux homogènes autour sont décrits par les lois élasto-plastiques de la mécanique des milieux continus. La loi de séparation utilisée est une loi de traction-séparation en mode I qui est caractérisée par deux paramètres : la contrainte maximale σ_{max} qui caractérise l'amorçage de l'endommagement dans l'élément et δ_{max} l'ouverture maximale à partir de laquelle la rupture de l'élément est considérée comme totale. Dans ce cas, l'aire sous la courbe contrainte-ouverture correspond à une énergie de rupture. Ces deux paramètres peuvent alors être ajustés afin de fixer l'allure de la courbe contrainte-ouverture et de relier ainsi le comportement macroscopique de propagation d'une fissure à des paramètres locaux caractérisant

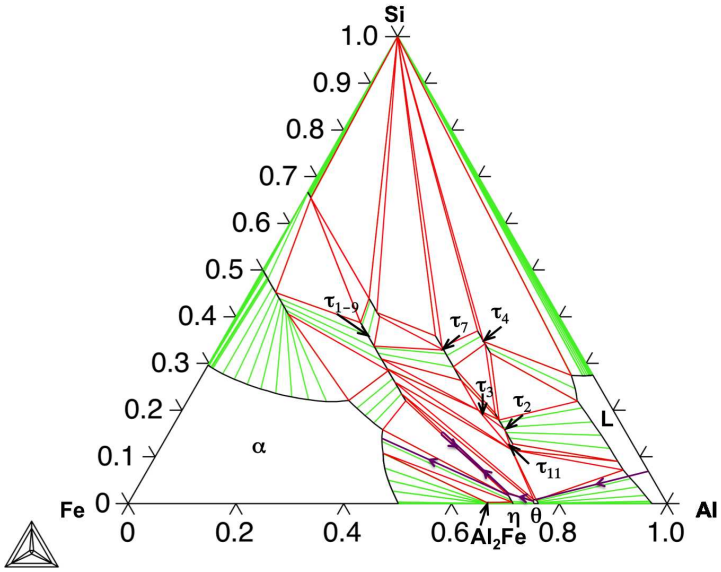

FIGURE 4.15 – Isotherme calculée à 800 °C du ternaire Al-Fe-Si d'après Du et al. [Du08]. Le chemin de diffusion correspondant à la séquence réactionnelle présentée figure 4.14 est également représenté.

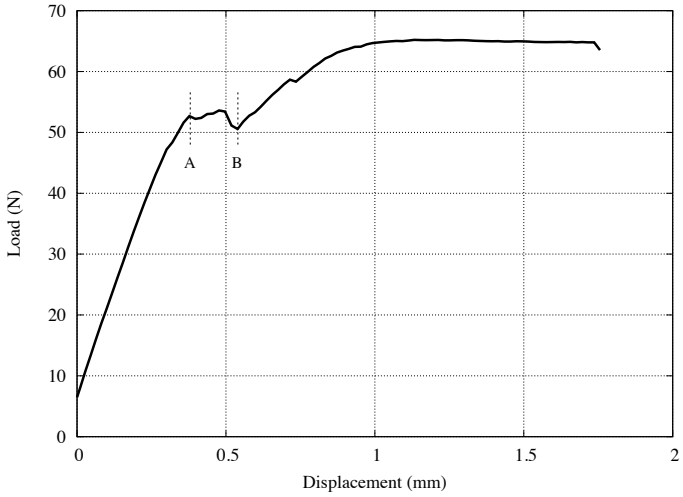

FIGURE 4.16 – Courbe Force-déplacement type obtenu lors d'un essai de flexion 4-points sur une lame Fe d'épaisseur $1\ \mathrm{mm}$, aluminée dans un bain AS-7 pendant $2\ \mathrm{min}$ à 800 °C. La propagation de la fissure début au point A et s'achève au point B, lorsque les appuis intérieurs sont atteints.

l'interface.

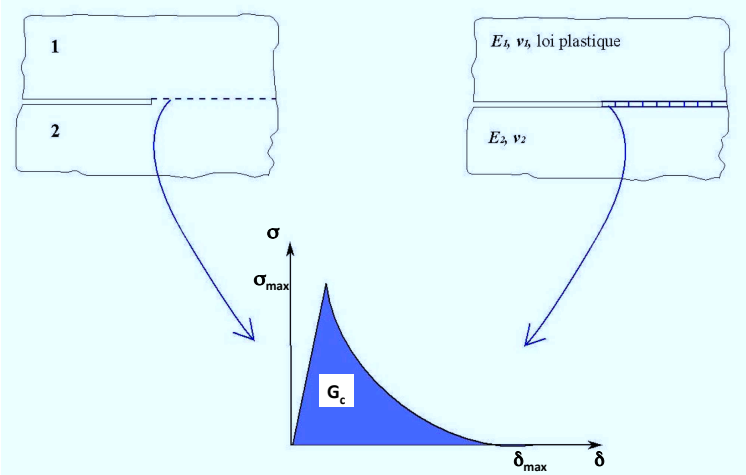

FIGURE 4.17 – Schéma de principe d'une loi de traction séparation utilisée pour une interface en mode I dans un modèle de zone cohésive [Bra09].

Les calculs aux éléments finis effectués par Guillaume Parry avec le modèle de zone cohésive conduisent aux résultats présentés sur la figure 4.18. Les valeurs des paramètres du modèle de zone cohésive qui permettent une bonne description des courbes expérimentales sont une valeur de contrainte d'amorçage de $70\ \mathrm{MPa}$ et une valeur d'énergie d'adhérence de $30\ \mathrm{J/m^2}$. Ces valeurs sont respectivement proches de l'énergie obtenue dans le cadre d'un modèle analytique ($25\ \mathrm{J/m^2}$) et de la contrainte d'amorçage déterminée en flexion circulaire ($90\ \mathrm{MPa}$). Elles permettent donc de valider l'approche numérique et le modèle de zone cohésive qui pourra par la suite être utilisé dans le cas d'interfaces plus fortes impliquant la plasticité.

4.3.4 Caractérisation du chemin de fissuration

La caractérisation des chemins de fissuration est essentielle dans l'objectif de relier chimie et mécanique d'interface. En effet, si nous avons vu dans la section précédente qu'il était possible en utilisant la flexion 4-points de déterminer des grandeurs intrinsèques de l'interface, il est important de déterminer à quelle interface elles correspondent. En caricaturant, la vision qu'un mécanicien aurait de nos interfaces entre Fe et AS-7 serait celle d'une ligne à laquelle il attribuerait les propriétés déterminées dans la section précédente. En tant que chimiste nous donnons une épaisseur à cette ligne pour la décomposer en un certain nombre de couches de réaction et de vraies interfaces. Notre objectif est donc d'associer les valeurs obtenues en mécanique au chemin précis de propagation de la fissure.

Le chemin de fissuration est déterminé par l'emploi de deux techniques expérimentales complémentaires :

i – Après rupture un diffractogramme X est acquis sur les faces de la fissure côté AS-7 et côté Fe. Cette première étape permet d'identifier la ou les phases présentes sur les deux faces de la fissure.

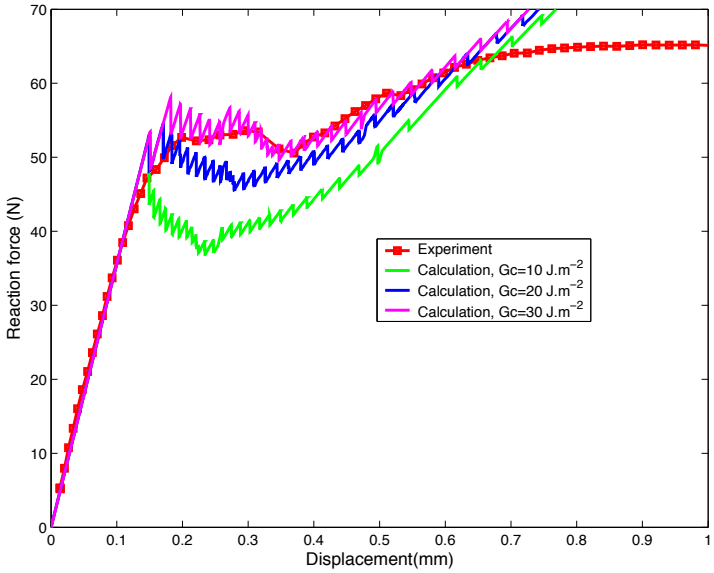

FIGURE 4.18 – Force de réaction en fonction du déplacement des appuis supérieurs pour différentes valeurs de l'énergie d'interface G_C. La valeur de G_C=30 $\mathrm{J/m^2}$ permet de décrire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux de la figure 4.16. La différence observé pour les déplacement au-delà de $0.6\ \mathrm{mm}$ peut être expliquée par le développement de la plasticité dans l'échantillon (non prise en compte dans le calcul).

ii – Un dépôt chimique de Ni dur est réalisé sur le faciès de rupture côté Fe [10]. Ensuite la pièce de Fe est insérée en résine et polie. Enfin la zone de réaction restant sur Fe est caractérisée en microsonde électronique.

La figure 4.19 montre le diffractogramme X obtenu côté Fe et AS-7 après un essai de flexion 4-points. On distingue sur cette figure que côté Fe une seule phase est majoritairement caractérisée, le composé η-Fe_2Al_5. Cette phase est également observée sur l'autre face de la fissure côté AS-7, indiquant ainsi que la fissure doit cheminer dans η-Fe_2Al_5. Ce résultat est confirmé par la caractérisation du faciès de rupture en section côté Fe sur la figure 4.20 qui révèle que le chemin de fissuration est bien situé dans η-Fe_2Al_5, très proche de l'interface avec le substrat de Fe. Les valeurs d'énergie de propagation obtenues dans la section précédente sont donc caractéristiques d'une propagation de fissure dans η-Fe_2Al_5.

10. Le dépôt de Ni permet de protéger le faciès de rupture lors de l'opération de polissage

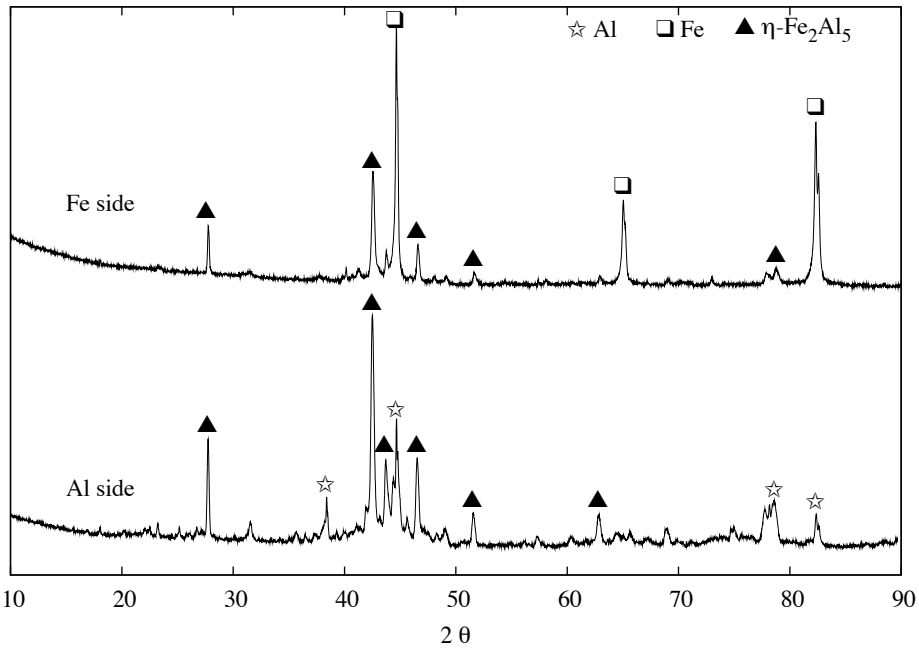

FIGURE 4.19 – Diffractogramme X obtenu côté Fe et AS-7 d'un assemblage réalisé à 800 °C pendant 2 min apès rupture lors d'un essai mécanique en flexion 4-points.

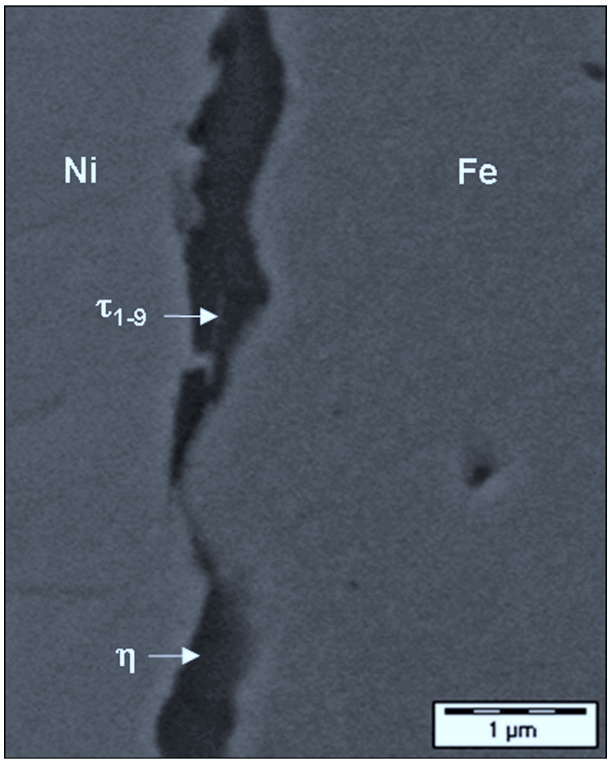

FIGURE 4.20 – Vue en section du faciès de rupture obtenu après flexion 4-points côté Fe. Les phases ont été identifiées en microsonde électronique.

Chapitre 5

Perspectives

La rédaction de ce manuscrit HDR m'a permis de clarifier les directions dans lesquelles je souhaite poursuivre mes activités de recherche dans les années à venir. Mon parcours m'a conduit à la constitution d'un profil singulier que le terme **interface** semble être le plus approprié à décrire. Interface dans les matériaux et interfaces dans les approches disciplinaires. Par ailleurs, je crois important, en tant que chercheur en science des matériaux, de toujours garder en vue une perspective d'application, aux travaux à caractères fondamentaux. Pour cette raison, les perspectives seront présentées en deux parties : un volet perspective scientifique et un volet perspective de valorisation.

5.1 Perspectives scientifiques

Au niveau scientifique, je souhaite poursuivre des activités dont la finalité est le développement de l'approche élaboration-microstructure-propriétés, classique en science des matériaux, aux interfaces métal/métal ou métal/céramique. A l'intérieur de ce célèbre triangle ou trépied de base de la science des matériaux, mon activité scientifique fondamentale se situe sur l'arête élaboration-microstructure, c'est là que je souhaite évoluer en tentant d'apporter des contributions à la fois dans l'acquisition de données de base (équilibres thermodynamiques, angle et cinétiques de mouillage, mécanisme de croissance, etc.) et dans le développement et l'approfondissement de concepts (première phase formée, chemin de diffusion, nombres de couches dans une séquence réactionnelle, mouillage réactif, etc.). Je détaillerai ci-dessous quelques exemples de projets de recherche que j'aimerais pouvoir mener à bien dans la décennie à venir.

5.1.1 Mouillage réactif

Dans le domaine du mouillage réactif j'aimerais pouvoir compléter les études réalisées au cours de ma thèse et poursuivies ensuite au sein de l'équipe de N. Eustathopoulos au SIMaP par la réalisation d'expériences de mouillage *in-situ* dans un grand équipement comme par exemple ESRF [1] afin de pouvoir corréler plus finement le mouillage et la réactivité en essayant de dépasser la caractérisation *post-morten* de la réactivité telle que pratiquée aujourd'hui. La sélection d'un système modèle sur la base de l'expérience acquise et la proximité de ESRF à Grenoble pourraient permettre à un projet de cette nature de voir le jour. Il me semble qu'il

1. European Synchrotron Radiation Facility

serait également intéressant de profiter de la communauté croissance cristalline, fortement présente en Rhône-Alpes, tant à Grenoble (LMGP, CEA-LETI) qu'à Lyon (LMI, PCML), pour réaliser des expériences de mouillage sur des solides monocristallins non seulement dans l'objectif d'acquérir des données de mouillage d'une grande propreté, mais aussi pour utiliser le mouillage comme une méthode permettant de sonder les propriétés physiques d'une structure cristalline, et notamment le type de liaison. L'installation de goutte déposée présente au SIMaP est parfaitement adaptée à ce type d'expériences. Pour initier une telle étude je pense par exemple à l'utilisation en tant que substrat solide d'une série de phases MAX telle que Ti_2AlC et Ti_3AlC_2. Enfin, je crois qu'à l'avenir, il serait fructueux de développer le couplage entre les études de mouillage réactif et l'utilisation des outils modernes de calculs thermodynamiques ou cinétiques (tels que Thermo-Calc par exemple), à l'instar des récents travaux de A. Passerone et L. Kaufmann sur le mouillage des diborures à caractère métallique [Pas09].

Néanmoins, la réalisation de ces perspectives reste étroitement dépendante de l'avenir de l'activité mouillage sur Grenoble et des contacts que je pourrai nouer avec celui/celle qui reprendra le flambeau de N. Eustathopoulos.

5.1.2 Diffusion

Les résultats obtenus par le passé sur la croissance des couches de réaction entre Fe et alliage d'aluminium ont montrés des propriétés remarquables concernant la phase η-Fe_2Al_5. Il semble tout d'abord que sa croissance intervienne par le biais d'une diffusion uni-directionnelle de Al qui semble de plus être *anormalement* rapide selon l'axe de croissance des colonnes de η donnant lieu à des microstructures très caractéristiques. Par ailleurs, des résultats obtenus non pas avec Fe pur mais avec des alliages ferreux tels que des aciers ou des fontes, ou encore avec des alliages Al-Si en lieu et place de Al, ont révélé une possible influence des éléments d'impuretés en solution solide dans η sur la vitesse de diffusion de Al (par exemple pour Mn et Si). Avec la connaissance acquise sur ce système au laboratoire, nous devrions être en mesure de réaliser des massifs de phase η qui pourraient ensuite faire l'objet d'une étude de diffusion isotopique afin de quantifier des phénomènes pour l'instant mis en évidence expérimentalement. De telles données sont susceptibles d'alimenter des bases de données de mobilité et coefficients de diffusion dans les intermétalliques, indispensables à toute modélisation avec le logiciel Dictra par exemple. En terme de diffusion, je suis également tenté par la réalisation de couples de diffusion dans l'objectif de réaliser des *assessments* de coefficient de mobilités ou de diffusion. Mais il s'agit là d'une orientation dont j'ai conscience de la difficulté et de l'implication qu'elle demande. Aussi, mon engagement dans cette direction dépendra en partie des circonstances et des opportunités qui se présenteront à l'avenir.

5.1.3 Réactivité chimique aux interfaces

Concernant la réactivité aux interfaces, je souhaite pouvoir développer à l'avenir une approche sur des systèmes modèles permettant d'utiliser plus intensément les outils de calculs et de modélisation pour la compréhension de la formation des microstructures de zones de réaction. Bien entendu, cela implique l'utilisation de bases de données thermodynamiques et de mobilité adaptées au système en question et peut par exemple nécessiter la réalisation d'une optimisation de paramètres (introduction dans une structure d'un élément non pris en compte, affinement d'une description existante ou optimisation complète d'un nouveau système). Des

liens, tels que ceux initiés avec l'ICAMS de Bochum et Raymundo Arroyave de l'Université du Texas seront dans cette perspective à développer car les calculs *ab-initio* sont une voie intéressante et prometteuse pour parvenir un jour à la description voire à la prévision de microstructures.

A moins long terme, les expériences de réactivité chimique révèlent encore de très nombreuses surprises au détour de chaque couple ce qui offre à chaque fois une opportunité d'étude d'un cas particulier : réaction périodique, chemin de diffusion unique ou non, développement de séquences réactionnelles temporelles ou spatiales, définition de la première phase formée, etc. La difficulté est ensuite d'assurer une cohérence d'ensemble en cherchant les dénominateurs communs pour unifier des résultats qui peuvent à première vue paraître sans rapport.

5.2 Valorisation des résultats

La valorisation des résultats est envisagée selon deux axes : tout d'abord un axe matériau qui consiste à appliquer les méthodologies et l'expérience acquise sur les concepts à des matériaux particuliers qui font l'objet d'un intérêt particulier. Le travail sur la réactivité chimique aux interfaces peut également trouver un domaine naturel d'application au niveau des procédés ; qu'ils soient d'élaboration (insertion à la coulée en fonderie, réaction liquide/moule en fonderie, etc.) ou d'assemblages (on peut penser au soudage, brasage ou encore au soudage diffusion).

5.2.1 Les matériaux

5.2.1.1 Les phases MAX

Comme cela a été indiqué plus haut (cf. section 3.3), ces phases font l'objet d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés particulières qui permettent d'envisager tant des applications structurales (éléments de fours résistifs, renforts pour composites à matrice métallique, interphase dans des composites à matrice céramique) que physiques (contacts électriques sur substrat SiC). En revanche, nombre de ces applications impliquent une interface avec un métal et il est par conséquent important d'étudier le comportement d'une telle interface non seulement au cours de l'élaboration mais aussi en condition de fonctionnement. C'est le sens des études amorcées sur la mouillabilité et la réactivité de Ti_3SiC_2 avec les métaux liquides et notamment les éléments de constitution des brasures Ag-Cu. Les collaborations engagées dans ce domaine sont essentiellement avec des équipes performantes dans l'élaboration et/ou la caractérisation physique des matériaux. Il s'agit de l'équipe de Sylvain Dubois du laboratoire PhyMat à Poitiers et de Didier Chaussende au LMGP à Grenoble.

5.2.1.2 Les CMM

Les matériaux composites à matrice métallique trouvent actuellement un regain d'intérêt, particulièrement les matériaux à renforts particulaire de dimension nanométrique. On espère qu'ils auront des propriétés améliorées par rapport aux alliages métalliques classiques, notamment en ce qui concerne la résistance en fatigue. Bien entendu, les domaines d'applications les plus concernés sont les domaines de pointe tels que l'aéronautique ou encore le secteur

spatial. Dans ces matériaux, les échanges qui peuvent se produire au cours des étapes de consolidation du composite (par extrusion, compaction isostatique à chaud, *spark plasma sintering*, etc.) peuvent consister en un simple échange de matière pour une mise à l'équilibre ou en la décomposition du renfort par réaction avec la matrice métallique. Les études de réactivité chimique sont importantes non seulement car ces réactions peuvent influencer les propriétés de l'interface (adhésion et adhérence) mais aussi parce que les échanges modifient la composition de la matrice et peuvent par conséquent avoir une action sur sa microstructure et ses propriétés. Nous travaillons actuellement, dans le cadre de la thèse de Alice Courleux soutenu par le pôle de compétitivité EMC2 des Pays de la Loire [2], sur un sujet de ce type avec des matériaux Acier/TiC. Par ailleurs, nous sommes également partenaires d'un programme ANR sur un matériau Ti/TiC. Nous nous penchons bien entendu sur les aspects de la chimie d'interface et travaillons en collaboration avec l'équipe d'Elisabeth Gauthier de l'Institut Jean Lamour à Nancy pour ce qui concerne les aspects transformations de phases.

5.2.2 Les procédés

Les procédés d'élaboration et d'assemblage dans lesquels une interface est produite à haute température sont nombreux : soudage, brasage, fonderie, etc. La qualité de l'interface, qu'il s'agisse de propriétés mécaniques ou autres, telles que conduction thermique ou électrique, est essentielle et l'on recherche généralement l'obtention d'une interface forte avec l'établissement de liaisons chimiques fortes au travers de l'interface. Comme on l'a vu dans le chapitre mouillage, cela peut nécessiter l'intervention d'une réactivité, par exemple pour éliminer une barrière de mouillage telle qu'une couche d'oxyde. Cette réactivité doit cependant être contrôlée pour éviter la décomposition totale d'une des pièces ou la formation de couches de réaction trop fragiles.

5.2.2.1 Le brasage

En brasage, outre l'élimination des barrières de mouillage ou la formation de couches de réaction mieux mouillées que le substrat d'origine, la réactivité peut également être bénéfique et être utilisée au cœur du procédé. C'est par exemple le cas du brasage avec solidification isotherme [3]. Au cours de ce procédé de brasage particulier, une réactivité entre la brasure liquide et l'un des substrats solides permet la solidification et la remontée du point de fusion du joint. Nous avons montré que la brasure Ag-Cu pouvait être utilisée pour réaliser un assemblage TLPB, la condition nécessaire étant de travailler à basse température, dans un domaine plutôt original par rapport aux prescriptions classiques dans le domaine du brasage [Dez08a]. A l'avenir, je souhaiterais pouvoir poursuivre des études sur ce procédé qui est aussi intéressant que difficile, impliquant le mouillage et la réactivité chimique, tant sur ses aspects thermodynamiques que cinétiques.

5.2.2.2 La fonderie

Depuis plus de 10 ans, l'équipe a beaucoup investi sur les interfaces entre alliages liquides Al-Si ou à base Mg et les métaux ferreux ou à base titane. Cet investissement se traduit par la

2. Les partenaires industriels sont EADS et Mecachrome, les partenaires universitaires l'IJL, le LAUM, l'ECN
3. également dénommé TLPB pour Transient Liquid Phase Bonding

détermination des équilibres entre phases (établissement d'isothermes, d'isoplèthes, de température de réaction invariantes, etc.) mais également par une valorisation des résultats dans le domaine de la mécanique des interfaces. A l'avenir, je souhaite poursuivre la valorisation de cet acquis notamment en travaillant avec Fabien Lanicot du lycée Hector Guimard dans l'objectif d'appliquer les résultats acquis au laboratoire à une échelle semi-industrielle et de publier ces études dans les revues professionnelles de la fonderie et de la métallurgie. Par ailleurs, dans le secteur de la fonderie, il serait très intéressant d'adapter une installation expérimentale au laboratoire permettant de travailler avec des alliages base Mg. Des premiers résultats sur des interfaces avec des aciers ou des alliages de Ti ont été obtenus par le passé par Jean-Claude Viala qui semble à la fois prometteurs sur le plan appliqué et intéressant sur le plan scientifique.

5.2.2.3 Matériaux et procédés pour la microélectronique

Lors de l'évaluation du laboratoire début 2010, notre équipe "Multimatériaux métalliques et céramiques" a présenté son projet de rapprochement avec l'équipe "Couches minces semiconductrices" pour former à l'avenir une équipe unique sur les thématiques "Epitaxie et réactivité d'interface". Dans ce nouveau cadre, nous envisageons d'aborder de nouveaux sujets en relation avec le développement de composants pour l'électronique de puissance. Ces sujets pourront concerner :

- des contacts et la réactivité qui intervient au cours des traitements thermiques. Une collaboration est déjà initiée avec Christian Brylinski dans le cadre de la thèse de Nicolas Thiery-Jebali sur des couches de métallisation pour substrat GaN.
- des solutions de brasage et éventuellement leur impact sur les propriétés du composant. Un projet dans ce sens est actuellement en cours de montage en partenariat avec des collègues de l'INSA Lyon dans le cadre de l'institut Carnot Ingénierie@Lyon.
- la croissance de phases telle que Ti_3SiC_2 par des méthodes de type Vapour-Liquid-Solid dont l'équipe menée par Gabriel Ferro est spécialiste et où nos compétences en thermodynamique peuvent être utiles.

Annexes

Annexe A

Curriculum Vitae

Olivier DEZELLUS
15 janvier 2011

Section CNU : 33 - Chimie des matériaux
Grade : Maître de Conférences (Classe Normale) - Titulaire de la PEDR
Etablissement :
Université Claude Bernard Lyon 1
Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI - UMR CNRS 5615)
43 Bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne
Coordonnées :
email : olivier.dezellus@univ-lyon1.fr
web : http ://lmi.cnrs.fr/spip/-Olivier-DEZELLUS-

Expérience

Depuis 09/2002	Maître de Conférences Université Claude Bernard Lyon 1 Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI - UMR CNRS 5615)
06/2000 - 06-2002	Stage Post-doctoral au CEA-CENG CEREM/DEM/SGM/LTP
Sujet	Développement d'un procédé de brasage SiC/métal pour des applications aéronautiques haute température
Responsable	P. Sire (Ingénieur CEA)

Formation

10/1996 - 12/5/2000	Doctorat en Science et Génie des Matériaux Mention Très Honorable avec les Félicitations du Jury Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble (Institut National Polytechnique de Grenoble)
Sujet	Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif
Directeur de Thèse	N. Eustathopoulos (DR1 - CNRS)
1995 - 1996	DEA en Science et Génie des Matériaux - Mention Bien Institut National Polytechnique de Grenoble
1993 - 1996	Ingénieur diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble (ENSEEG - INPG) - Mention Bien

Encadrement scientifique

2008 - 2011	Co-direction du doctorat de Melle Alice Courleux, projet AMETIS du pôle EMC2.
Sujet	"Interactions chimiques matrice renforts dans des composites à matrice métallique et renforts particulaires céramique nanométriques". Directeur : Jean-Claude Viala
2007 - 2010	Co-direction du doctorat de Melle Miao Zhe, ADR du Cluster régional Macodev.
Sujet	Influence des couches de réaction interfaciales sur la tenue mécanique d'assemblages bimétalliques alliages légers / renforts". Directeur : Jean-Claude Viala
2008 - 2009	Encadrement de Guillaume Constantin, stagiaire M2-Recherche Science et Génie des Matériaux.
2006 - 2007	Encadrement de Angela Li, stagiaire M2-Recherche Science et Génie des Matériaux.
2005 - 2006	Encadrement de Jérôme Andrieux, stagiaire M2-Recherche Science et Génie des Matériaux.
2004 - 2005	Co-encadrement de Lucile Milani, stagiaire M2-Recherche Science et Génie des Matériaux.

Animation Scientifique

2007	Co-organisateur avec Jolanta Janczak (ETH-Zurich) du symposium C21 (Joining Processes) dans le cadre de la conférence Euromat 2007 (10-13 septembre 2007).
2007	Participation au comité d'organisation des 33ièmes Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (JEEP XXXIII - Lyon)
2003	Participation au comité d'organisation des 29ièmes Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (JEEP XXIX - Lyon)

Responsabilités Collectives

Depuis 2008	Elu au conseil de laboratoire du LMI.
Depuis 2009	Elu au conseil de la Faculté des Sciences et Technologies de l'université Lyon 1. Membre de la commission recherche

Annexe B

Publications et communications

Olivier DEZELLUS
15 janvier 2011

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

2010

O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*, Journal of Materials Science. (in press), DOI :10.1007/s10853-009-4128-x
O. Dezellus, R. Voytovych, A. Li, G. Constantin, F. Bosselet, and J. Viala, *Wettability of Ti3SiC2 by Ag-Cu and Ag-Cu-Ti melts*, Journal of Materials Science **45** (2010), no. 8, 2080–2084.

2009

Olivier Kim-Hak, Maher Soueidan, Gabriel Ferro, Olivier Dezellus, Aria Andreadou, Davy Carole, E.K. Polychroniadis, and Jean Claude Viala, *3C-SiC islands formation on 6H-SiC(0001) substrate from a liquid phase*, Materials Science Forum **600-603** (2009), 203–206.
J. Andrieux, O. Dezellus, F. Bosselet, and J.C. Viala, *Low-temperature interface reaction between titanium and the eutectic silver-copper brazing alloy*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **30** (2009), no. 1, 40–45.

2008

H. Fakih, S. Jacques, O. Dezellus, M.-P. Berthet, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, and J. C. Viala, *Phase Equilibria and Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD) of Ti3SiC2*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **29** (2008), no. 3, 239–246.
O. Dezellus, L. Milani, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, D. Rouby, and J.C. Viala, *Mechanical testing of titanium / aluminium-silicon interfaces by push-out*, Journal of Materials Science **43** (2008), no. 6, 1749–1756.
J. Andrieux, O. Dezellus, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, C. Sigala, R. Chiriac, and J. C. Viala, *Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 řC*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **29** (2008), no. 2, 156–162.

2007

Maher Soueidan, Gabriel Ferro, Olivier Kim-Hak, Florence Robaut, Olivier Dezellus, Jacques Dazord, Francois Cauwet, Jean-Claude Viala, and Bilal. Nsouli, *Nucleation of 3C-SiC on 6H-SiC from a liquid phase*., Acta Materialia **55** (2007), no. 20, 6873–6880.

M. Sacerdote-Peronnet, E. Guiot, F. Bosselet, O. Dezellus, D. Rouby, and J. C. Viala, *Local reinforcement of magnesium base castings with mild steel inserts*., Materials Science & Engineering, A : Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing **A445-A446** (2007), 296–301.

F. Hodaj, O. Dezellus, J. N. Barbier, A. Mortensen, and N. Eustathopoulos, *Diffusion-limited reactive wetting : effect of interfacial reaction behind the advancing triple line*., Journal of Materials Science **42** (2007), no. 19, 8071–8082.

O. Dezellus, J. Andrieux, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, T. Baffie, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, and J.C. Viala, *Transient liquid phase bonding of titanium to aluminium nitride*, Materials Science & Engineering, A : Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing **495** (2007), no. 1-2, 254–258.

O. Dezellus, B. Digonnet, M. Sacerdote-Peronnet, F. Bosselet, D. Rouby, and J. C. Viala, *Mechanical testing of steel/aluminium-silicon interfaces by pushout*., International Journal of Adhesion and Adhesives **27** (2007), 417–421.

V. Bougiouri, R. Voytovych, O. Dezellus, and N. Eustathopoulos, *Wetting and reactivity in Ni-Si/C system : experiments versus model predictions*., Journal of Materials Science **42** (2007), no. 6, 2016–2023.

2006

H. Fakih, S. Jacques, M.-P. Berthet, F. Bosselet, O. Dezellus, and J.-C. Viala, *The growth of Ti3SiC2 coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H2 and TiCl4*., Surface and Coatings Technology **201** (2006), no. 6, 3748–3755.

2005

O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, *Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon*., Journal of Materials Science **40** (2005), 2307–2311.

2004

C. Jacquier, G. Ferro, P. Godignon, J. Montserrat, O. Dezellus, and Y. Monteil, *Vapour-liquid-solid induced localised growth of heavily Al doped 4H-SiC on patterned substrate*., Materials Science Forum **457-460** (2004), 241–244.

2003

O. Dezellus, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, *Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting*, Journal of the European Ceramic Society **23** (2003), no. 15, 2797–2803.

2002

O. Dezellus, F. Hodaj, C. Rado, J. N. Barbier, and N. Eustathopoulos, *Spreading of Cu-Si alloys on oxidized SiC in vacuum : experimental results and modelling*., Acta Materialia **50** (2002), 979–991.
O. Dezellus, F. Hodaj, S. Janaqi, and N. Eustathopoulos, *Influence of evaporation-condensation in reactive spreading*., Acta Materialia **50** (2002), no. 19, 4727–4740.

2001

O. Dezellus, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, *Chemical reaction-limited spreading : the triple line velocity versus contact angle relation*., Acta Materialia **50** (2002), no. 19, 4741–4753.
O. Dezellus, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, *Mechanisms of spreading in reactive Cu-Si/carbon system*., Transactions of JWRI **30** (2001), 75–84.
O. Dezellus, F. Hodaj, A. Mortensen, and N. Eustathopoulos, *Diffusion-limited reactive wetting. spreading of Cu-Sn-Ti alloys on vitreous carbon*., Scripta Materialia **44** (2001), no. 11, 2543–2549.

2000

F. Hodaj, J. N. Barbier, A. Mortensen, O. Dezellus, and N. Eustathopoulos, *Modelling kinetics of diffusion controlled reactive wetting : the role of reaction behind the triple line*., Diffusion and Defect Data–Solid State Data, Pt. B : Solid State Phenomena **72** (2000), 91–96.

1999

L. Ljungberg, O. Dezellus, M. Jeymond, and N. Eustathopoulos, *Spreading kinetics of Ag-Cu-Ti brazing alloys on carbon substrates*., Advances in Science and Technology (Faenza, Italy) **15** (1999), 1011–1018.
O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *The role of van der Waals interactions on wetting and adhesion in metal/carbon systems*., Scripta Materialia **40** (1999), no. 11, 1283–1288.

Actes de congrès avec comité de lecture

S. Pontevichi, F. Bosselet, O. Dezellus, M. Peronnet, D. Rouby, and J. C. Viala, *Interface chemistry of the iron/Al-Si (13,5 % Si) alloy couple : Theoretical and applied aspects*., Journal de Physique IV : Proceedings **122** (2004), 75–80.

Communications orales [1]

2010

1. Ne sont listées ici que les conférences pour lesquelles j'ai été l'orateur, les conférences en co-auteur ne sont pas mentionnées.

O. Dezellus, G. Constantin, P.-H. A. Li and J.C. Viala, *Wettability and reactivity of Ag-Cu-Ti melts with Ti3SiC2*, 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) (Daytona Beach, USA), 24-29 janvier 2010

2009

O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*, Euromat 2009 (Glasgow, RU), 7-10 septembre 2009 (**Invité**)
O. Dezellus, R. Voytovych, A. Li, G. Constantin, F. Bosselet, and J. Viala, *Wettability of Ti3SiC2 by Ag-Cu and Ag-Cu-Ti melts*, 6th International Conference, High Temperature Capillarity (Athens, Greece), 6-9 mai 2009

2008

O. Dezellus, J. Andrieux, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, T. Baffie, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, and J.C. Viala, *Transient liquid phase bonding of titanium to aluminium nitride*, 5th International Conference, High Temperature Capillarity 2007, Alicante (Espagne), 21-24 mars 2007

2007

O. Dezellus, L. Milani, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, D. Rouby, and J.C. Viala, *Mechanical testing of titanium / aluminium-silicon interfaces by push-out*, Euromat 2007 (Nuremberg, Allemagne), 10-13 septembre 2007

2005

O. Dezellus, B. Digonnet, M. Sacerdote-Peronnet, F. Bosselet, D. Rouby, and J. C. Viala, *Mechanical testing of steel/aluminium-silicon interfaces by pushout*., Euromat 2005, Prague (Czech republic), 5-8 septembre 2005

1998

O. Dezellus, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, *Role of solute diffusion and reaction kinetics in reactive alloys-carbon systems*, 9th CIMTEC' 98, Florence (Italy), 14-19 juin 1998

1997

O. Dezellus, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, *Role of solute diffusion and reaction kinetics in reactive spreading : case of Cu-Si / C*., 2nd International Conference, High Temperature Capillarity, Cracovie (Pologne), 29 juin - 2 juillet 1997

Invitation à des conférences, workshops, séminaires

2007

O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Thermodynamics of metal / oxide interfaces : wettability and adhesion*, Workshop "Physical-chemistry and hydrodynamics of glass melting", St Gobain Recherche, 21 novembre 2007

2006

O. Dezellus and N. Eustathopoulos, *Le rôle de la chimie de surface sur le mouillage et l'adhésion métal sur céramique*, Journée "Techniques d'analyse des surfaces" - ENSIACET (Toulouse), 7 juillet 2006

2005

O. Dezellus, B. Digonnet, M. Sacerdote-Peronnet, F. Bosselet, D. Rouby, and J. C. Viala, *Relation entre chimie d ?interface et propriétés mécaniques dans les assemblages bimétalliques*, Séminaire LTPCM (ENSEEG, INPG), 30 septembre 2005

Bibliographie

[Aks74] Aksay, I. A., Hoge, C. E., and Pask, J. A. *Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions*. The Journal of Physical Chemistry (1974). 78(12) :1178–1183. doi :10.1021/j100605a009.

[And08] Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., and Viala, J. C. *Details on the formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti system in the temperature range 790 to 860 degrees C*. Journal of phase equilibria and diffusion (2008). 29(2) :156–162. doi :10.1007/s11669-008-9247-6.

[And09] Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., and Viala, J. C. *Low-Temperature Interface Reaction Between Titanium and the Eutectic Silver-Copper Brazing Alloy*. Journal of phase equilibria and diffusion (2009). 30(1) :40–45. doi :10.1007/s11669-008-9424-7.

[Arr04] Arroyave, R. *Thermodynamics and kinetics of ceramic/metal interfacial interactions*. Ph.D. thesis, Massassuchets Institute of Technology (2004).

[Bar96a] Barsoum, M. W. and El-Raghy, T. *Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic : Ti3SiC2*. J. Am. Ceram. Soc. (1996). 79(7) :1953–1956. doi : 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.

[Bar96b] Barsoum, M. W. and El-Raghy, T. *Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic : Ti₃SiC₂*. Journal of the American Ceramic Society (1996). 79(7) :1953–1956. doi :10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.

[Bar99a] Barsoum, M. W., El-Raghy, T., Farber, L., Amer, M., Christini, R., and Adams, A. *The Topotactic Transformation of Ti3SiC2 into a Partially Ordered Cubic TiC0.67Si0.06 Phase by the Diffusion of Si into Molten Cryolite*. J. Electrochem. Soc. (1999). 146(10) :3919–3923. doi :10.1149/1.1392573.

[Bar99b] Barsoum, M. W., El-Raghy, T., Rawn, C. J., Porter, W. D., Wang, H., Payzant, E. A., and Hubbard, C. R. *Thermal properties of Ti3SiC2*. J. Phys. Chem. Solids (1999). 60(4) :429–439. doi :10.1016/S0022-3697(98)00313-8.

[Ber07] Berbecaru, A., Masaaki, N., and Schuster, J. Solid State Phenomena (2007). 127 :15–18.

[Bla93] Blake, T. *Wettability*, chapter Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics, pages 251–310. Marcel Dekker, New York (1993).

[Bra09] Braccini, M. *Adhérence aux interfaces : couplage physico-chimie / mécanique*. HDR, INP-Grenoble (2009).

[Bri72] Bricard, A., Eustathopoulos, N., Joud, J.-C., and Desré, P. Comptes rendus, série C (1972). 276 :1613.

[Cal10] Calderon, N., Voytovych, R., Narciso, J., and Eustathopoulos, N. *Wetting dynamics versus interfacial reactivity of AlSi alloys on carbon*. Journal of Materials Science (2010). 45(8) :2150–2156. doi :10.1007/s10853-009-3909-6.

[Cha77] Chang, Y., Goldberg, D., and Neumann, J. *Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Silver Systems*. Journal of Physical Chemistry and Reference Data (1977). 6(3) :621–673.

[Cha89] Charalambides, P., Lund, J., Evans, A., and McMeeking, R. Journal of Applied Mechanics (1989). 56 :77–82.

[Cla63] Clark, J. *Conventions for plotting the diffusion paths in multiphase ternary diffusion couples on the isothermal section of a ternary phase diagram*. Transactions of the metallurgical society of AIME (1963). 227 :1250–1251.

[Dez] Dezellus, O. and Eustathopoulos, N. *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Materials Science. doi :10.1007/s10853-009-4128-x.

[Dez98] Dezellus, O., Hodaj, F., and Eustathopoulos, N. In Eustathopoulos, N. and Sobczak, N., editors, *Proc. 2nd Int. Conf. on High Temperature Capillarity*. Foundry Research Institute (1998) .

[Dez99] Dezellus, O. and Eustathopoulos, N. *The role of van der Waals interactions on wetting and adhesion in metal carbon systems*. Scripta Materialia (1999). 40(11) :1283–1288.

[Dez01] Dezellus, O., Hodaj, F., Mortensen, A., and Eustathopoulos, N. *Diffusion-limited reactive wetting. spreading of Cu-Sn-Ti alloys on vitreous carbon*. Scripta Materialia (2001). 44 :2543–2549.

[Dez02] Dezellus, O., Hodaj, F., and Eustathopoulos, N. *Chemical reaction-limited spreading : the triple line velocity versus contact angle relation*. Acta Mater. (2002). 50 :4741–4753.

[Dez07] Dezellus, O., Digonnet, B., Sarcerdote-Peronnet, M., Bossselet, F., Rouby, D., and Viala, J. C. *Mechanical testing of steel/aluminium-silicon interfaces by pushout*. International Journal of Adhesion and Adhesives (2007). 27(5) :417–421. doi : 10.1016/j.ijadhadh.2006.09.003. European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2005), Prague, CZECH REPUBLIC, SEP 05-08, 2005.

[Dez08a] Dezellus, O., Andrieux, J., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Baffie, T., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., and Viala, J. *Transient liquid phase bonding of titanium to aluminium nitride*. Materials Science & Engineering, A : Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing (2008). 495(1-2) :254–258. doi : 10.1016/j.msea.2007.10.104.

[Dez08b] Dezellus, O., Milani, L., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Rouby, D., and Viala, J.-C. *Mechanical testing of titanium/aluminium-silicon interfaces by push-out*. Journal of Materials Science (2008). 43(6) :1749–1756. doi :10.1007/s10853-007-2411-2.

[Dez10] Dezellus, O., Voytovych, R., Li, A., Constantin, G., Bosselet, F., and Viala, J. *Wettability of Ti3SiC2 by Ag-Cu and Ag-Cu-Ti melts*. Journal of Materials Science (2010). 45(8) :2080–2084. doi :10.1007/s10853-009-3941-6.

[dG85] de Gennes, P. G. *Wetting : statics and dynamics*. Reviews of Modern Physics (1985). 57(3) :827. doi :10.1103/RevModPhys.57.827. Copyright (C) 2009 The American Physical Society ; Please report any problems to prola@aps.org.

[Du00] Du, Y., Schuster, J., Seifert, H., and Aldinger, F. *Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the TitaniumŰSiliconŰCarbon System*. Journal of the American Ceramic Society (2000). 83 :197–203.

[Du08] Du, Y., Schuster, J., Liu, Z.-K., Hu, R., Nash, P., Sun, W., W., Z., Wang, J., Zhang, L., Tang, C., Zhu, Z., Liu, S., Ouyang, Y., W., Z., and Krendelsberger, N. *A thermodynamic description of the Al-Fe-Si system over the whole composition and temperature ranges via a hybrid approach of CALPHAD and key experiments*. Intermetallics (2008). 16 :554–570.

[Dyb02] Dybkov, V. I. *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics*. The IPMS Publications, (Kyiv) (2002).

[Ere66] Eremenko, V., Buyanov, Y. I., and Prima, S. *Phase diagram of the system Titanium-Copper*. Poroshkovaya Metallurgiya (1966). 42(6) :77–87.

[Ere69] Eremenko, V. N., Y.L., B., and N.M., P. *The system Ti-Cu-Ag at 700řC*. Izv. Akad. Nauk SSSR Metalli (1969). 3 :188–192.

[Ere70a] Eremenko, V. N., Y.L., B., and N.M., P. *Polythermal and Isothermal Sections of the System Ti-Cu-Ag. Part II*. Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (1970). 10 :410–414.

[Ere70b] Eremenko, V. N., Y.L., B., and N.M., P. *The Liquidus Surface of the System Ti-Cu-Ag*. Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (1970). 9 :301–304.

[Esp94] Espié, L., Drevet, B., and Eustathopoulos, N. *Experimental study of the influence of interfacial energies and reactivity on wetting in metal/oxide systems*. Metallurgical and Materials Transactions A (1994). 25(3) :599–605. doi :10.1007/BF02651601.

[Eus98a] Eustathopoulos, N. *Dynamics of wetting in reactive metal/ ceramic systems*. Acta Materialia (1998). 46(7) :2319–2327. doi :10.1016/S1359-6454(98)80013-X.

[Eus98b] Eustathopoulos, N. and Drevet, B. *Determination of the nature of metalŰoxide interfacial interactions from sessile drop data*. Materials Science and Engineering A (1998). 249 :176–183.

[Eus05] Eustathopoulos, N. *Progress in understanding and modeling reactive wetting of metals on ceramics*. Current Opinion in Solid State and Materials Science (2005). 9(4-5) :152–160. doi :10.1016/j.cossms.2006.04.004.

[Eva90] Evans, A., RÃijhle, M., Dalgleish, B., and Charalambides, P. *The fracture energy of bimaterial interfaces*. Metallurgical and Materials Transactions A (1990). 21(9) :2419–2429. doi :10.1007/BF02646986.

[Fra02] Frage, N., Froumin, N., and Dariel, M. P. *Wetting of TiC by non-reactive liquid metals*. Acta Mater. (2002). 50(2) :237–245. doi :10.1016/S1359-6454(01)00349-4.

[Fri67] Fries, R., Cummings, J., C.G., H., and S.A., D. Technical Report LA-3795-MS, US Atomic Energy Comm Report (1967).

[Ghe02] Ghetta, V. and Chatain, D. *Morphologies Adopted by Al2O3 Single-Crystal Surfaces in Contact with Cu Droplets*. Journal of the American Ceramic Society (2002). 85(4) :961–964. doi :10.1111/j.1151-2916.2002.tb00199.x.

[Guo08] Guo, H., Zhang, J., Li, F., Liu, Y., Yin, J., and Zhou, Y. *Surface strengthening of Ti3SiC2 through magnetron sputtering Cu and subsequent annealing*. J. Eur. Ceram. Soc. (2008). 28(10) :2099–2107.

[Hod07] Hodaj, F., Dezellus, O., Barbier, J. N., Mortensen, A., and Eustathopoulos, N. *Diffusion-limited reactive wetting : effect of interfacial reaction behind the advancing triple line*. Journal of Materials Science (2007). 42(19) :8071–8082. doi : 10.1007/s10853-007-1915-0.

[Jei67] Jeitschko, W. and Nowotny, H. *Die Kristallstruktur von Ti3SiC2 ein neuer Komplexcarbid-Typ*. Monatshefte fur Chemie / Chemical Monthly (1967). 98(2) :329–337. doi :10.1007/BF00899949.

[Kar88] Karakaya, I. and Thompson, W. *The Ag-C (silver-carbon) system*. Bulletin of alloy phase diagrams (1988). 9(3) :226.

[Kee93] Keene, B. J. *Review of data for the surface tension of pure metals*. International Materials Reviews (1993). 38 :157–192.

[Kir63] Kirkaldy, J. and Brown, L. *Diffusion behavior in ternary, multiphase systems*. Canadian Metallurgical Quaterly (1963). 12(1) :89–115.

[Koz08] Kozlova, O., Voytovych, R., Devismes, M., and Eustathopoulos, N. *Wetting and brazing of stainless steels by copper-silver eutectic*. Materials Science and Engineering : A (2008). 495(1-2) :96–101. doi :10.1016/j.msea.2007.10.101.

[Koz10] Kozlova, O., Braccini, M., Voytovych, R., Eustathopoulos, N., Martinetti, P., and Devismes, M. *Brazing copper to alumina using reactive CuAgTi alloys*. Acta Materialia (2010). 58(4) :1252–1260. doi :10.1016/j.actamat.2009.10.029.

[Kri91] Kritsalis, P., Coudurier, L., and Eustathopoulos, N. *Contribution to the study of reactive wetting in the CuTi/Al2O3 system*. Journal of Materials Science (1991). 26(12) :3400–3408. doi :10.1007/BF01124693.

[Kri94] Kritsalis, P., Drevet, B., Valignat, N., and Eustathopoulos, N. *Wetting transitions in reactive metal/oxide systems*. Scripta Metallurgica et Materialia (1994). 30(9) :1127–1132. doi :10.1016/0956-716X(94)90326-3.

[Kub07] Kubaschewski, O., De Keyzer, J., Schmid-Fetzer, R., Shcherban, O., Tomashik, V., Jialin, Y., and Tretyachenko, L. volume 11C3, chapter Ag-Cu-Ti (Silver-Copper-Titanium), pages 63–74. Springer Berlin Heidelberg (2007). doi :10.1007/978-3-540-47004-5.

[Kum96] Kumar, K., Ansara, I., Wollants, P., and Delaey, L. *Thermodynamic optimisation of the Cu-Ti system*. Z. Metallkd. (1996). 87(8) :666–672.

[Lan96a] Landry, K. and Eustathopoulos, N. *Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems : linear spreading*. Acta Materialia (1996). 44(10) :3923–3932. doi : 10.1016/S1359-6454(96)00052-3.

[Lan96b] Landry, K., Rado, C., and Eustathopoulos, N. *Influence of interfacial reaction rates on the wetting driving force in metal/ceramic systems*. Metallurgical and Materials Transactions A (1996). 27(10) :3181–3186. doi :10.1007/BF02663868.

[Lan97] Landry, K., Rado, C., R.Voytovych, and Eustathopoulos, N. *Mechanisms of reactivte wetting : the question of triple line configuration*. Acta Materialia (1997). 45(7) :3079–3085. doi :10.1016/S1359-6454(96)00372-2.

[Leg01] Leguillon, D. *A criterion for crack nucleation at a notch in homogeneous materials*. C. R. Acad. Sci. Paris (2001). 329(série II b) :97–102.

[Leq98] Lequeux, S., Le Guyadec, F., Berardo, M., Coudurier, L., and Eustathopoulos, N. In Eustathopoulos, N. and Sobczak, N., editors, *Proc. 2nd Int. Conf. on High Temperature Capillarity*. Foundry Research Institute, Cracow (Poland) (1998) page 112.

[Li93] Li, J.-G. *Influence of oxygen partial pressure on the wetting behaviour of titanium carbide by molten copper and other metals*. Materials Letters (1993). 17(1-2) :74–78. doi :10.1016/0167-577X(93)90151-M.

[Li05] Li, M., Li, C., Wang, F., and Zhang, W. *Experimental study and Thermodynamic Assessment of the Ag-Ti system*. Calphad (2005). 29 :269–275.

[Lin06] Lin, Z., Zhuo, M., Zhou, Y., Li, M., and Wang, J. *Microstructural relationships between compounds in the Ti-Si-C system*. Scripta Materialia (2006). 55(5) :445–448. doi :10.1016/j.scriptamat.2006.05.014.

[Luk07] Lukas, H., Fries, S. G., and Sundman, B. *Computational Thermodynamics : The Calphad Method*. Cambridge University Press (2007).

[Med98] Medvedeva, N. I., Novikov, D. L., Ivanovsky, A. L., Kuznetsov, M. V., and Freeman, A. J. *Electronic properties of Ti3SiC2-based solid solutions*. Physical Review B (1998). 58(24) :16042. doi :10.1103/PhysRevB.58.16042.

[Mor97] Mortensen, A., Drevet, B., and Eustathopoulos, N. *Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting*. Scripta Materialia (1997). 36(6) :645–651. doi :10.1016/S1359-6462(96)00431-9.

[Mur87] Murray, J. L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. ASM Intl (1987).

[Nai68] Naidich, Y. V. and Kolesnichenko, G. Russ. Metall. (1968). 4 :141–149.

[Nai81] Naidich, Y. V. *Progress in Surface and Membrane Sciences*, volume 14, chapter The Wettability of Solids by Liquid Metal, pages 353–484. Academic Press, New-York (1981).

[Neu05] Neumann, G., Tolle, V., and Tujin, C. *Application of the Modified Electrostatic Model to Diffusion of Transition Metals in Noble Metals*. Physica B (2005). 363 :7–18.

[Nic72] Nickl, J., Schweitzer, K., and Luxenberg, P. *Gasphasenabscheidung im system Ti—Si—C*. Journal of the Less Common Metals (1972). 26(3) :335–353. doi : 10.1016/0022-5088(72)90083-5.

[Pas09] Passerone, A., Muolo, M., Valenza, F., and Kaufman, L. *Wettability of HfB2 by molten Ni(B) alloys interpreted by CALPHAD methods, Part 2 : Wetting and interfacial reactivity*. Calphad (2009). doi :10.1016/j.calphad.2009.10.006.

[Pau95] Paulasto, M., van Loo, F. J. J., and Kivilahti, J. K. *Thermodynamic and experimental study of Ti-Ag-Cu alloys*. Journal of Alloys and Compounds (1995). 220 :136–141.

[Pau98] Paulasto, M. and Kivilahti, J. *Metallurgical reactions controlling the brazing of Al2O3 with Ag-Cu-Ti filler alloys*. Journal of Materials Research (1998). 13(2) :343–352. doi :10.1557/JMR.1998.0046.

[Per99] Peronnet, M., Barbeau, F., Bosselet, F., Viala, J. C., and Bouix, J. *Chemical behavior of titanium in a molten aluminum-silicon alloy*. Journal de Physique IV : Proceedings (1999). 9 :Pr4/223–Pr4/228.

[Pon04a] Pontevichi, S., Bosselet, F., Barbeau, F., Peronnet, M., and Viala, J. *Solid-liquid phase equilibria in the Al-Fe-Si system at 727 degrees C*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion (2004). 25(6) :528–537.

[Pon04b] Pontevichi, S., Bosselet, F., Peronnet, M., and Viala, J. *Thermostability of the beta-Al5FeSi phase in the ternary system Al-Fe-Si*. Journal de Physique IV (2004). 113 :81–84. doi :10.1051/jp4 :20040018. 29th Conference on the Study of Balances between Phases, Villeurbanne, FRANCE, APR 02-03, 2003.

[Pop71] Popel, S., Kozhurkov, V., and Zaharova, T. Zashchita Metall. (1971). 7 :421.

[Pro02] Protsenko, P., Terlain, A., Jeymond, M., and Eustathopoulos, N. *Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb-17Li*. Journal of Nuclear Materials (2002). 307-311(Part 2) :1396–1399. doi :10.1016/S0022-3115(02)00988-1.

[Rad00] Rado, C., Kalogeropoulou, S., and Eustathopoulos, N. *Wetting and adhesion in metal-silicon carbide systems : the effect of surface polarity of SiC*. Scripta Materialia (2000). 42 :203–208.

[Rad04] Rado, C. and Eustathopoulos, N. *The Role of Surface Chemistry on Spreading Kinetics of Molten Silicides on Silicon Carbide*. Interface Science (2004). 12(1) :85–92. doi :10.1023/B :INTS.0000012297.30968.02.

[Sab97] Sabisch, M., Krüger, P., and Pollmann, J. *Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces*. Physical Review B (1997). 55 :10561–10570.

[Sai00] Saiz, E., Cannon, R. M., and Tomsia, A. P. *Reactive spreading : adsorption, ridging and compound formation*. Acta Materialia (2000). 48(18-19) :4449–4462. doi : 10.1016/S1359-6454(00)00231-7.

[Sai04] Saiz, E. and Tomsia, A. P. *Atomic dynamics and Marangoni films during liquid-metal spreading*. Nat. Mater. (2004). 3(12) :903–909. doi :10.1038/nmat1252.

[Shi00] Shiue, R., Wu, S., O, J., and Wang, J. *Microstructural evolution at the bonding interface during the early-stage infrared active brazing of alumina*. Metallurgical and Materials Transactions A (2000). 31(10) :2527–2536. doi :10.1007/s11661-000-0197-9.

[Thé07] Théry, P., Poulain, M., Dupeux, M., and Braccini, M. Surface and coating technology (2007). 202 :648–652.

[Tré94] Tréheux, D., Lourdin, P., Guipont, V., and Juvé, D. *Mechanical behaviour of metal-ceramic bonds*. Journal de Physique III (1994). 4(10) :17 pages. doi : 10.1051/jp3 :1994245.

[Via02] Viala, J., Peronnet, M., Barbeau, F., Bosselet, F., and Bouix, J. *Interface chemistry in aluminium alloy castings reinforced with iron base inserts*. Composites Part A - Applied Science and Manufacturing (2002). 33(10) :1417–1420.

[Voi99] Voitovitch, R., Mortensen, A., Hodaj, F., and Eustathopoulos, N. *Diffusion-limited reactive wetting : study of spreading kinetics of Cu-Cr alloys on carbon substrates*. Acta Materialia (1999). 47(4) :1117–1128. doi :10.1016/S1359-6454(99)00008-7.

[Voy06] Voytovych, R., Robaut, F., and Eustathopoulos, N. *The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system*. Acta Materialia (2006). 54(8) :2205–2214. doi :10.1016/j.actamat.2005.11.048.

[Voy07] Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., and Eustathopoulos, N. *Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au-Ni*. Acta Materialia (2007). 55(18) :6316–6321. doi :10.1016/j.actamat.2007.07.037.

[Wak91] Wakelkamp, W., van Loo, F., and Metselaar, R. *Phase relations in the Ti-Si-C system*. Journal of the European Ceramic Society (1991). 8(3) :135–139. doi :10.1016/0955-2219(91)90067-A.

[Yan00] Yan, X. and Chang, Y. Journal of Alloys and Compounds (2000). 308 :221–229.

[Zha06] Zhang, K. and Li, J. *Partial phase diagram of the Au-Ag-Zr ternary system*. Journal of alloys and compounds (2006). 417 :155–158.

[Zho00] Zhou, Y. and Sun, Z. *Electronic structure and bonding properties in layered ternary carbide Ti3SiC2*. J. Phys. : Condens. Matter (2000). 12(28) :L457–L462.

[Zou97] Zou, Y., Alford, T., Zeng, Y., Deng, F., Lau, S., Laursen, T., Amali, A., and Ullrich, B. *Formation of Titanium Nitride by Annealing Ag/Ti Structures in Ammonia Ambient*. Journal of Applied Physics (1997). 82 :3321–3327.