HAL
open science

Physico-chimie du brasage du carbone vitreux : mouillage et réactivé interfaciale

Meryem Tazi

To cite this version:

Meryem Tazi. Physico-chimie du brasage du carbone vitreux : mouillage et réactivé interfaciale. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI085 . tel-02497152

HAL Id: tel-02497152

https://theses.hal.science/tel-02497152

Submitted on 3 Mar 2020

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Meryem TAZI

Thèse dirigée par **Fiqiri HODAJ**, Professeur, **Institut Polytechnique de Grenoble**
et codirigée par **Valérie CHAUMAT,** Ingénieur de recherche, **CEA LITEN**

préparée au sein du CEA Grenoble **LITEN/DTBH/SCTR/LCA et Laboratoire SIMAP**
dans **l'École Doctorale I-MEP2 – Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Physico-chimie du brasage du carbone vitreux : mouillage et réactivité interfaciale

Physico-chemistry of vitreous carbon brazing : wetting and interfacial reactivity

Thèse soutenue publiquement le **6 décembre 2019,**
devant le jury composé de :

Monsieur Luis Filippe MALHEIROS
Professeur, Université de Porto, Rapporteur
Monsieur Alain PORTAVOCE
Chargé de recherches CNRS, IM2NP, Rapporteur
Madame Marie-Laurence GIORGI
Professeur, CentraleSupélec, Présidente
Madame Annie ANTONI
Maitre de conférences, Grenoble INP, Examinatrice
Monsieur Michel HASSLER
Senior Director, Société WRIGHT, Invité
Monsieur Fiqiri HODAJ
Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse
Madame Valérie CHAUMAT
Ingénieur de recherche , CEA Liten , Invitée

Remerciements

C'est étonnant qu'après plus de 200 pages rédigées, cette page reste la plus difficile à écrire, d'une part par peur de manquer de remercier certaines personnes comme elles le méritent et d'autre part parce qu'elle marque définitivement la fin de cet important chapitre de vie, celui de la thèse.

J'ai envie à travers ces mots, d'exprimer toute ma gratitude à deux personnes en particulier, car sans elles, cette thèse n'aurait jamais pu arriver au bout. Je pense bien évidement à mon directeur de thèse Fiqiri Hodaj et mon encadrante Valérie Chaumat. Je suis consciente que malgré tous les mots que je pourrais écrire, je ne pourrai jamais assez les remercier pour leur aide tant humaine que professionnelle. Ils m'ont permis de croire en moi, de m'investir d'avantage et d'être toujours exigeante par rapport à moi-même afin d'exploiter toutes mes capacités et tout cela dans la bienveillance et la bonne humeur.

J'adresse ensuite mes remerciements aux membres du laboratoire où j'ai passé la plus grande partie du temps de cette thèse ; le LCA du CEA. Je commence d'abord par le chef du laboratoire Philippe Emonot, merci pour ta bonne humeur et ton humour ainsi que pour ton aide dans les moments particulièrement délicats…
Je souhaite ensuite remercier les techniciens du laboratoire en espérant n'oublier personne : Bruno, José, Matthieu, Julien, Fabien, Willy, Thierry. Je vous remercie pour votre précieuse aide, ainsi que pour votre bonne humeur. Je tiens tout particulièrement à remercier Valérie Merveilleau pour sa gentillesse, son humanité, sa réactivité et sa rigueur lors des milliers de fois où j'ai fait appel à elle.
Je n'oublie pas les collègues du laboratoire, avec qui les pauses café et les pauses déjeuners passés à refaire le monde en déchiffrant l'actualité politique ainsi que l'histoire me manquent sincèrement. Merci Hervé pour tes cours d'histoire et de géographie, merci Jean-Marie pour tes cours de montagne, merci Rayisa pour ta précieuse aide et ta bonne humeur, merci Laurent, Manu, PEF, Sebastien, Laurence, Sylvie et Isabelle-s pour votre bienveillance et vos conseils.
Enfin, la très bonne ambiance n'aurait jamais pu être de la partie sans mes précieux collègues doctorants, stagiaires et alternants : Matthieu, Damien, Simon, Marie, Lucas, Luc et Hamza. Certains sont devenus de très bons amis ou même plus…

Je souhaite également remercier toutes les autres personnes qui m'ont aidée pour mes expériences et mes caractérisations et que je n'aurai jamais pu me permettre d'oublier tant leurs résultats ont été importants pour l'accomplissement de ma thèse. Merci Vasilé et Olivier pour la formation au creuset froid, merci François pour les super carac' MET ! Je remercie également Jacky pour la tomo, Olivier et Stephane pour la DRX et puis Gilles pour les incroyables images ASTAR.
Je voudrais ensuite remercier les membres du laboratoire SIMAP qui m'ont accueillie pour réaliser mes expériences dans ce four unique, notamment le directeur du laboratoire Yannick Champion, ainsi que Hervé pour son aide et sa gentillesse.

Ces trois années de thèse ont été très courtes, mais également très longues loin de mes parents et de mon frère, mais leur implication et leur soutien n'ont absolument pas failli. Ils m'ont toujours encouragée, poussées vers le haut et réconfortées dans les moments les plus difficiles. Tous les mots du monde ne seraient pas suffisants pour leur exprimer à quel point je leur suis reconnaissante. Enfin, merci Simon d'avoir cru en moi quand je n'y croyais plus moi-même, de m'avoir soutenue jusqu'au bout et d'avoir été tout simplement là.

Sommaire

Introduction Générale 3

Chapitre 1 : Etat de l'art 7

1. Introduction 9
2. Généralités sur le brasage et relation avec le mouillage 9
3. Généralités sur le mouillage 11
4. Mouillage du carbone par les alliages liquides 28
5. Le brasage du carbone 41
6. Conclusion 47

Références du chapitre 1 49

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes 53

1. Introduction 55
2. Matériaux 55
3. Méthodes expérimentales 73

Références du chapitre 2 80

Chapitre 3 : Etude des alliages basse température de fusion 85

1. Introduction 87
2. Alliages réactifs au titane 88
3. Alliage réactif au chrome 106
4. Conclusion sur le mouillage et la réactivité entre le carbone vitreux et les alliages à basse température de fusion 121
5. Essais préliminaires de brasage homogène et hétérogène du carbone vitreux 122
6. Conclusion sur le brasage du carbone vitreux par l'alliage basse température réactif C/Solder et perspectives 132

Références du chapitre 3 133

Chapitre 4 : Alliages à haute et moyenne température de fusion 137

1. Introduction 139

2. Etude préliminaire de mouillage de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux 140

3. Adhérence à l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux 145

4. Solidification de la goutte 147

5. Etude du mouillage du carbone par l'alliage Ag-Cu-In-Ti 153

6. Etude de la réactivité interfaciale entre l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) et le carbone vitreux 173

7. Etude de l'assemblage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti par brasage 187

8. Conclusion générale sur l'étude de mouillage, de réactivité interfaciale et du brasage du carbone par les alliages de haute et moyenne température de fusion 201

Références du chapitre 4 203

Conclusions générales et perspectives 207

Annexes 213

Annexes chapitre 1 213

Annexes chapitre 2 221

Annexes chapitre 3 222

Annexes chapitre 4 230

Résumé 248

Introduction Générale

Les matériaux à base de carbone présentent des propriétés très intéressantes pour des applications dans les domaines de l'énergie, du biomédical (implant) et du spatial. En effet, le carbone est biocompatible et présente une très faible densité. Il est également très résistant aux hautes températures sous atmosphère neutre ou sous vide et aux milieux corrosifs. L'utilisation de ces matériaux à base de carbone nécessite souvent de réaliser des pièces complexes qui sont soit intégralement en carbone soit constituées d'éléments en carbone et d'autres en métal. La faisabilité de tels objets demande de plus en plus des techniques d'assemblage.

Le brasage est un procédé d'assemblage simple qui pourrait répondre à cette problématique de fabrication. Cette technique consiste en effet à faire fondre un alliage métallique (métal d'apport) entre les pièces à assembler. On peut distinguer deux catégories d'assemblages brasés : les assemblages homogènes où les matériaux à braser sont de même nature (métaux/métaux, céramiques/céramiques…) et les assemblages hétérogènes où les matériaux sont de nature différente (métaux/céramiques, métaux/composites, métaux/verres ou vitrocéramiques …).

La réussite du brasage dépend de plusieurs conditions. Afin d'obtenir une bonne adhésion entre les matériaux à assembler et le métal d'apport, un bon mouillage est nécessaire. D'autre part, les liaisons formées aux interfaces doivent être fortes. Enfin, au refroidissement de la température de brasage à la température ambiante, des contraintes thermomécaniques sont générées dès la solidification de l'alliage de brasage du fait de la différence de dilatation entre les différents matériaux à assembler et l'alliage de brasage. Ces contraintes doivent être limitées afin d'éviter la rupture de l'assemblage au refroidissement.

Dans notre étude, cet aspect mécanique est un point très critique puisque le coefficient de dilatation thermique des métaux est en moyenne dix fois plus élevé que celui du carbone ($1{,}1.10^{-6}$/°C à 25°C). De plus, la plupart des métaux sont ductiles alors que le carbone est dur et fragile, ce qui entraine la rupture de ce dernier dans le cas de l'assemblage hétérogène. Afin de limiter les contraintes thermomécaniques, il est recommandé que la température de fusion de la brasure soit la plus faible possible, tout en étant supérieure à la température de

fonctionnement de l'assemblage. Enfin, dans la littérature, on note que des intercalaires peuvent être utilisés dans le cas d'assemblage céramique / métal pour accommoder ces contraintes thermomécaniques. Toutefois, c'est le brasage direct du carbone sans utilisation d'intercalaire qui est recherché dans ce travail de thèse, objectif ambitieux compte tenu de la forte différence de dilatation entre le carbone et les métaux (métaux qui constituent l'alliage de brasage et substrats métalliques pour le brasage hétérogène).

Dans le cas des assemblages homogènes métalliques, le mouillage se fait par formation de liaisons métalliques (fortes) permettant d'avoir une bonne adhésion entre les métaux assemblés. Ceci est plus compliqué dans le cas des assemblages homogènes céramiques / céramiques et hétérogènes céramiques / métaux, et tout particulièrement dans le cas du carbone. En effet, le carbone n'est pas mouillé par les métaux à bas point de fusion tels qu'Ag, Cu, Sn (T_{fusion} < 1000°C).

Dans la littérature, deux approches sont envisagées pour faire face à cette difficulté :

- la métallisation du carbone par un élément réactif (exemple Ti), en particulier pour le brasage à basse température.
- l'utilisation d'un alliage de brasage réactif constitué d'un métal de température de fusion peu élevée (Ag, Cu, Sn…) et d'un métal réactif (Ti, Cr, ..) pour assurer le mouillage du carbone par formation d'un produit de réaction mouillable par la brasure.

Dans ce travail de thèse, c'est la voie brasage réactif avec mise en œuvre d'un alliage de brasage réactif qui est envisagée afin de réduire les coûts de fabrication et de simplifier le procédé de brasage. Soulignons que lors du brasage réactif, la formation du produit de réaction peut néanmoins être limitée par une température de mise en œuvre trop faible (limites thermodynamique et cinétique). Les limites du procédé seront ainsi à déterminer.

Cette étude a donc pour objectif d'une part de sélectionner des alliages de brasage adaptés à l'assemblage homogène et hétérogène du carbone vitreux par brasage et d'autres part de recommander des conditions de mise en œuvre de ces alliages afin de proposer des solutions pour le brasage direct carbone / carbone et carbone/métal sans métallisation du carbone. Les températures de brasage et les points de fusion des alliages recherchés seront le plus bas possible. Deux domaines de températures de fonctionnement sont envisagés pour les applications : les basses températures (température ambiante jusqu'à 100°C) et les moyennes

températures (100 à 400°C). Ce critère orientera les choix des alliages. Ce travail de thèse est consacré exclusivement aux aspects physicochimiques du brasage : mouillage et réactivité. Les aspects thermomécaniques ne sont pas traités.

La méthodologie envisagée se résume comme suit :

- La recherche d'alliages réactifs pour le mouillage et le brasage du carbone vitreux
- L'étude de mouillage et de réactivité du carbone vitreux par ces alliages
- La sélection d'alliages pour le brasage du carbone
- La réalisation d'essais préliminaires de brasage homogène et/ou hétérogène du carbone vitreux.

Ce manuscrit comprend quatre chapitres. Le premier chapitre concerne l'état de l'art sur le mouillage et le brasage du carbone de manière générale ; il présente également les difficultés et la problématique de ces travaux. Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des alliages et les méthodes expérimentales utilisées pour la réalisation des essais de mouillage et de brasage. Les troisième et quatrième chapitres décrivent l'étude complète de mouillage et de réactivité du carbone vitreux par les deux types d'alliages sélectionnés, suivie d'une présentation des essais préliminaires de brasage homogène et/ou hétérogène. Enfin, les résultats principaux de ce travail et les perspectives sont présentés dans une conclusion générale.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Table des matières

1. Introduction 9
2. Généralités sur le brasage et relation avec le mouillage 9
3. Généralités sur le mouillage 11
   3.1. Les équations fondamentales de mouillage 11
      3.1.1. Facteurs influençant l'angle de contact 13
         3.1.1.1. Effet de la rugosité 14
         3.1.1.2. Effet des hétérogénéités de surface 16
   3.2. Aspect dynamique du mouillage 16
      3.2.1. Mouillage non réactif 16
         3.2.1.1. Effet de la viscosité sur la vitesse d'étalement et la forme de la goutte de métal liquide 17
         3.2.1.2. Effet de la gravité sur la cinétique d'étalement de la goutte liquide 18
      3.2.2. Mouillage réactif 19
         3.2.2.1. Mouillage dissolutif 19
         3.2.2.2. Mouillage réactif avec formation de composés tridimensionnels à l'interface solide/liquide 22
4. Mouillage du carbone par les alliages liquides 28
   4.1. Mouillage du carbone par dissolution 29
   4.2. Mouillage par formation de carbures à l'interface métal/carbone 30
      4.2.1. Métaux de transition formant des carbures à caractère métallique 30
      4.2.2. Métaux formant des liaisons covalentes avec le carbone 32
      4.2.3. Les éléments d'alliage réactifs 34
5. Le brasage du carbone 41
6. Conclusion 47

1. Introduction

Cette étude bibliographique présente dans un premier temps des généralités sur le brasage et la relation avec le mouillage. Les grandeurs fondamentales et l'aspect dynamique du mouillage sont ensuite décrits. Enfin, nous exposons un état de l'art sur le mouillage du carbone par les métaux et les alliages liquides et sur le brasage du carbone, en considérant en particulier les brasures commerciales utilisées pour le brasage de matériaux carbonés, comme les différents types de carbone, le diamant et les composites carbone/carbone.

2. Généralités sur le brasage et relation avec le mouillage

Le brasage est un procédé d'assemblage par fusion d'un métal ou alliage d'apport (brasure) de température de fusion inférieure aux températures de fusion des matériaux à assembler. De manière générale, l'assemblage par brasage n'est possible que quand la brasure liquide permet le mouillage (voir section 3.1) des solides à assembler (i.e. angle de contact θ inférieur à 90°) (Figure 1-b). Car dans le cas de mauvais mouillage (i.e. angle de contact θ supérieur à 90°) (Figure 1-a), le contact intime entre la brasure et les matériaux à assembler n'est pas assuré, et par conséquent, l'assemblage ne peut être réalisé (Figure 1). Ainsi le brasage se différencie du soudage, au cours duquel il y a fusion locale des solides à assembler, et s'avère particulièrement bien adapté aux matériaux réfractaires.

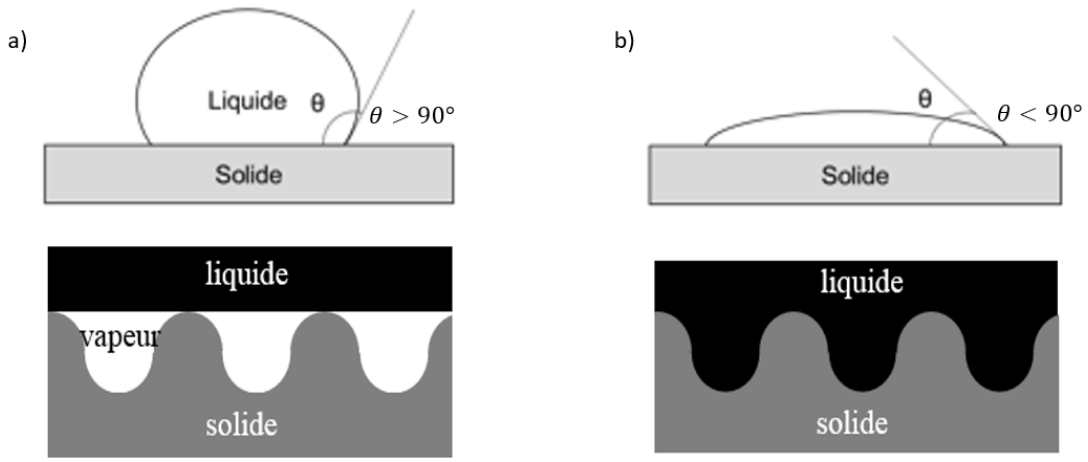


Figure 1 Mouillage et brasage, a) Angle de contact Θ > 90°, b) Angle de contact Θ < 90°

Le mouillage des surfaces à assembler est une condition nécessaire à la réussite du brasage. Il est également indispensable que les liaisons formées aux interfaces brasure/substrats soient mécaniquement fortes pour obtenir une bonne adhérence. La maîtrise de la réactivité

interfaciale permet de contrôler ces interfaces, en particulier la morphologie et l'épaisseur du produit de réaction interfaciale.

Il existe deux configurations de brasage possibles : le brasage sandwich (Figure 2-a), où la brasure est placée directement entre les deux matériaux à assembler, et le brasage capillaire (Figure 2-b), où la brasure est placée à l'extérieur de l'espace situé entre les matériaux à assembler, de telle manière à s'infiltrer par capillarité et remplir tout l'espace entre les deux matériaux. Soulignons que la configuration capillaire demande un angle de mouillage nettement inférieur à 90°, typiquement inférieur à 60°, pour permettre un bon remplissage du joint par la brasure liquide.

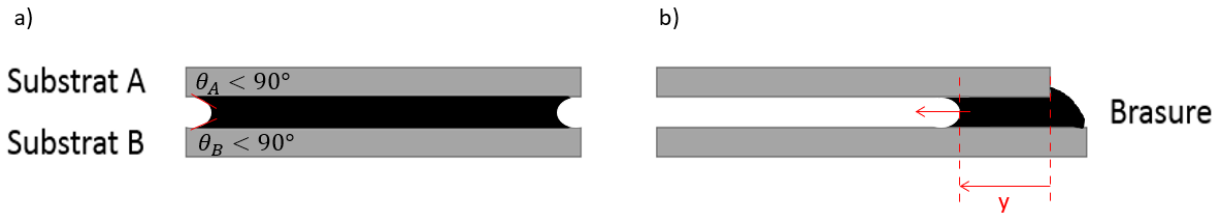


Figure 2 Représentation des configurations de brasage : a) brasage sandwich, b) brasage capillaire (y est la distance d'infiltration)

On peut distinguer deux catégories d'assemblages brasés : les assemblages homogènes où deux matériaux de même nature (métal/métal, céramique/céramique…) sont assemblés ; et le brasage hétérogène où les matériaux à assembler sont de nature différente (métal/céramique, métal/composite, métal/verre (ou vitrocéramique) …). Dans ce dernier cas, la réussite du brasage est plus compliquée à cause de la différence des propriétés mécaniques et chimiques entre les matériaux à assembler. Lors du refroidissement après le palier de brasage, les contraintes thermiques générées conduisent généralement à la rupture du matériau le plus fragile, en particulier si la température de fusion de la brasure mise en œuvre est assez élevée.

De manière générale, l'étude de mouillage précède l'étude de brasage, afin de s'assurer du mouillage des surfaces à assembler et de la bonne tenue de l'interface brasure/substrat. D'autres informations très utiles sont aussi extraites de l'étude de mouillage, comme les phénomènes occurrents, leur nature et les mécanismes qui les régissent.

3. Généralités sur le mouillage

3.1. Les équations fondamentales de mouillage

Le phénomène de mouillage est illustré par l'étalement d'une goutte liquide sur une surface solide, dans le cas idéal où il n'y a aucune réaction chimique entre la surface solide (S), le liquide (L) et la phase vapeur (V), et où les forces gravitationnelles sont négligeables (i.e. pour une goutte de liquide de masse très faible, typiquement inférieure à 100 mg). L'aptitude de la goutte au mouillage est déterminée par l'angle de contact θ formé à la ligne triple, où trois phases solide, liquide et vapeur sont en contact (Figure 3).

Un liquide est dit mouillant quand l'angle de contact est inférieur à 90° (Figure 3-b) et non mouillant quand l'angle dépasse cette valeur (Figure 3-a), dans les deux cas, on parle de mouillage partiel. Le mouillage parfait est caractérisé par un angle de contact nul, où le liquide s'étale totalement sur la surface du solide (Figure 3-c).

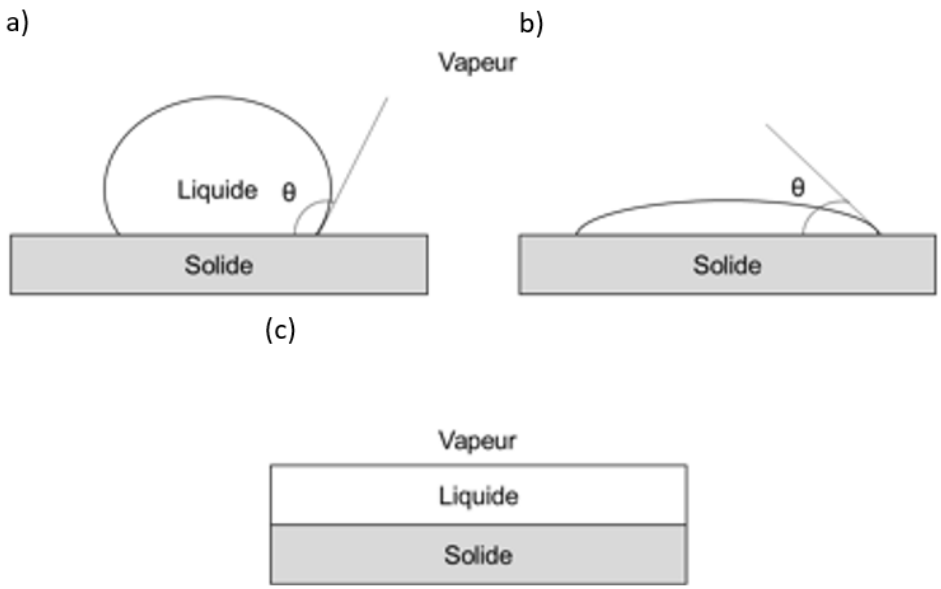


Figure 3 Configurations de l'angle de mouillage : (a) Θ > 90°, liquide non mouillant, (b) Θ < 90°, liquide mouillant, (c) Θ = 0°, mouillage parfait

A l'équilibre thermodynamique, la relation entre l'angle de contact et les différentes énergies de surfaces et d'interfaces (Figure 4) est exprimée par la loi de Young :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \qquad (1)$$

Dans cette relation σ_{SV} est l'énergie superficielle du solide en équilibre avec la vapeur du liquide, σ_{SL} l'énergie interfaciale entre le liquide et le solide et σ_{LV} l'énergie superficielle du

liquide en équilibre avec sa vapeur. De façon générale σ_{ij} est définie par le travail nécessaire pour la création d'une interface additionnelle i/j par unité de surface (en J/m²).

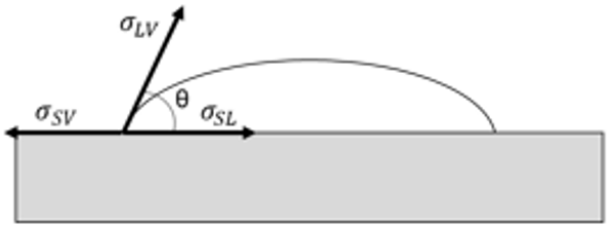


Figure 4 Illustration des tensions de surface et d'interface du système liquide, solide et vapeur

L'équation *(1)* peut aussi être écrite d'une façon différente en considérant le travail d'adhésion W_a de Dupré et le travail de cohésion du liquide W_c.

W_a est le travail nécessaire pour séparer une interface solide/liquide afin de créer deux nouvelles surfaces indépendantes solide/vapeur et liquide/vapeur d'aire unité :

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \qquad (2)$$

Le travail de cohésion du liquide, W_c tient compte des intensités des interactions au sein du liquide et représente le travail nécessaire pour créer deux interfaces liquide/vapeur de surface unité à partir du liquide :

$$W_C = 2\sigma_{Lv} \qquad (3)$$

En combinant les équations *(1)* et *(3)* on obtient l'équation suivante :

$$\cos\theta = 2\frac{W_a}{W_C} - 1 \qquad (4)$$

Ainsi, d'après *(4)* le mouillage dans les systèmes liquide/solide/vapeur, résulte de la compétition entre les forces d'adhésion représentées par W_a, qui favorisent le mouillage, et les forces de cohésion au sein du liquide représentées par W_C qui tendent à diminuer l'interface solide/liquide et ainsi défavoriser le mouillage.

Par conséquent, pour avoir un excellent mouillage (i.e. angle de contact θ ≈ 0°, cos θ = 1), il faut que la valeur du travail d'adhésion soit égale ou presque égale à celle du travail de cohésion : $W_a \approx W_c = 2\sigma_{Lv}$. Cette condition ne peut être satisfaite que si les liaisons interfaciales solide/liquide sont fortes de type liaisons métalliques ou covalentes par exemple.

De manière générale, les énergies de surfaces (ou les tensions de surface) des métaux dépendent de leur température de fusion (Figure 5-a). Plus la température de fusion d'un métal est élevée, plus la valeur de sa tension de surface sera importante.

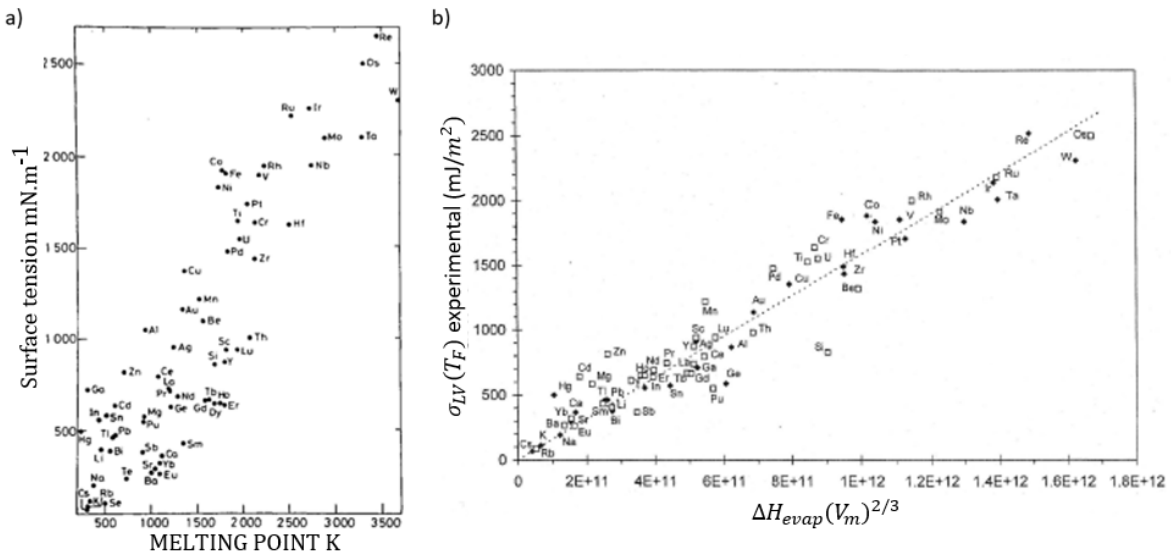


Figure 5 a) Tension de surface des métaux en fonction de leur température de fusion (Keene, 1993). b) Corrélation entre l'énergie de surface des métaux liquides et $\Delta H_{evap}.(V_m)^{-2/3}$ ($\sigma = 2.5x10^{-9}\ \Delta H_{evap}.(V_m)^{-2/3}$) (Eustathopoulos et al., 1999)

Les tensions de surface des métaux liquides dépendent aussi de leur enthalpie molaire d'évaporation (ΔH_{evap}). A partir de résultats expérimentaux (Figure 5-b), l'énergie de surface des métaux liquides varie proportionnellement avec ΔH_{evap} (J/mol) et inversement proportionnelle avec la surface molaire Ω (m^2/mol) au point de fusion avec $\Omega \approx V_m^{2/3}$. V_m est le volume molaire du métal liquide considéré en m^3/mol.

3.1.1. Facteurs influençant l'angle de contact

La détermination de l'angle de contact thermodynamique requiert des conditions expérimentales particulières.

Les substrats doivent être lisses, totalement plats, parfaitement horizontaux, chimiquement homogènes et inertes par rapport aux produits utilisés au cours des expériences et ayant un comportement invariable dans les conditions d'essai.

Comme ces conditions ne peuvent pas toujours être parfaitement satisfaites, l'angle de contact mesuré se trouve dans un intervalle $[\theta_r; \theta_a]$.Avec θ_a l'angle d'avance et θ_r est l'angle de recul (Figure 6).

$$\theta_r < \theta < \theta_a \qquad (5)$$

Ce phénomène est appelé hystérésis de l'angle de contact et est exprimé par la différence entre les angles de contact extrêmes Δθ = ($\theta_a^{max} - \theta_r^{max}$), et résulte des défauts de surface tels que les hétérogénéités chimiques ou topologiques (rugosité, porosité…).

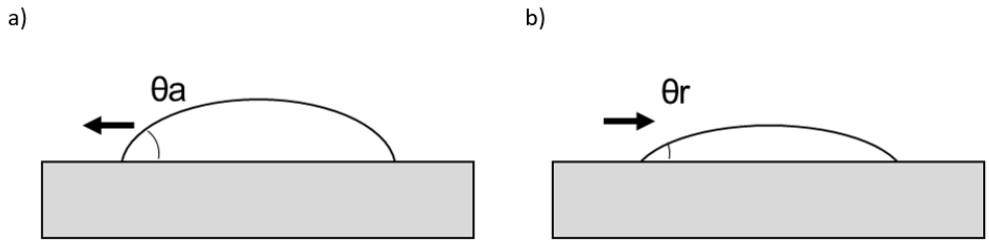


Figure 6 Les angles a) d'avance θ_a et b) de recul θ_r pour un liquide sur une surface solide non idéale

3.1.1.1. Effet de la rugosité

La rugosité de surface du solide modifie l'angle de mouillage par la présence d'aspérités et d'irrégularités de surface qui freinent le déplacement de la ligne triple. En effet d'après (Shuttleworth and Bailey, 1948), la ligne triple reste bloquée par les défauts de surface dès que l'angle de contact local est égal à l'angle de contact de Young.

D'après une étude récente de Wu et al. 2016, les mécanismes régissant les effets de la rugosité sur les systèmes non réactifs et réactifs (voir section 3.2) sont différents.

Dans le premier cas des systèmes non réactifs, la rugosité permet d'améliorer significativement le mouillage grâce à l'apparition de forces motrices supplémentaires quand le liquide s'écoule sur les microcavités des rugosités de surface, permettant d'obtenir un angle final de contact relativement faible et par conséquent un meilleur mouillage.

Dans le cas second cas des systèmes réactifs, l'étalement sur une surface rugueuse conduit à une vitesse d'étalement très faible en raison du blocage du liquide dans les cavités de surface, se traduisant par une faible mouillabilité (Wu et al., 2016).

Notons que dans la littérature il y a très peu d'études sur l'influence de la rugosité du substrat sur la cinétique d'étalement réactif et de ce fait le rôle de la rugosité n'est pas bien établi. Ainsi par exemple, Voytovych et al., (2006) montrent que lorsque la rugosité de l'alumine varie entre 4 nm et 1,3 µm, la cinétique d'étalement de l'alliage réactif Cu – Ag – Ti sur l'alumine à 900°C reste pratiquement inchangée.

Cependant, Nalagatla, (2007) montre que la cinétique d'étalement des alliages réactifs Sn - Pb sur un substrat de Cu diminue significativement lorsque la rugosité augmente de 3,8 nm à 180

nm. De même, Chen et al., (2000) montrent que la cinétique d'étalement réactif d'un alliage liquide Sn - Bi sur un substrat Cu diminue lorsque la rugosité augmente de 50 nm à 1,8 µm. En plus, l'angle de contact final augmente de 45° à 65° lorsque la rugosité Ra augmente.
De ce fait, il est intéressant d'étudier l'influence de la rugosité du carbone sur la cinétique d'étalement réactif.

Des études supplémentaires seraient donc nécessaires pour bien définir l'effet de la rugosité de surface dans le cas des systèmes réactifs.
De manière générale, la rugosité des surfaces est mesurée après polissage des substrats. Cependant, les valeurs de la rugosité moyenne (pente moyenne des aspérités de surface Ra) et de la longueur d'onde moyenne des aspérités (λa) peuvent changer durant l'essai, particulièrement dans le cas des systèmes métal/céramique à haute température. L'origine de ces variations de Ra réside dans la formation d'un produit de réaction continue et rugueux au niveau de la ligne triple. Cela a été observé dans les systèmes Al/C (Landry and Eustathopoulos N., 1996) et Al/TiN (Sobczak, 2001) ou dans la formation de précipités fins à la surface du substrat autour de la goutte de métal liquide à cause des réactions chimiques entre la vapeur métallique et le substrat (ex : formation de précipités d'alumine sur la surface de ZnO dans le système Al/ZnO (Sobczak et al., 2005). L'ouverture de porosités fermées des surfaces du substrat lors du chauffage sous vide peut également modifier les valeurs de Ra (Figure 7). Par exemple, le recuit sous vide de substrats graphite pré-polies à différentes rugosités initiales mène à l'augmentation des valeurs de la rugosité de 41 à 227% (Sobczak et al., 2005).

Figure 7 Réouverture des porosités fermées après polissage, lors du chauffage sous vide de substrat graphite (Sobczak et al., 2005), a) état brut – porosité ouverte, b) après polissage – porosité fermée, c) chauffage sous vide – porosité ouverte

Ainsi une caractérisation minutieuse de la rugosité de surface à des échelles nanoscopiques et atomiques avant et après les essais de mouillage est nécessaire pour la compréhension de l'effet de la rugosité sur la mouillabilité.

3.1.1.2. Effet des hétérogénéités de surface

La présence d'hétérogénéités chimiques dues à la contamination de la surface, la ségrégation, les inclusions du métal ou de l'alliage, sur la surface du solide peut avoir des effets similaires aux effets de la rugosité de la surface.

Les hétérogénéités de surface peuvent résulter de l'oxydation ou la désoxydation de la surface du substrat, se produisant dans une atmosphère oxydante ou réductrice. Ceci concerne des substrats métalliques comme dans le système Pb/Fe (Protsenko et al., 2002) ou des substrats céramiques comme dans le cas du système TiC/Al (Frumin et al., 1997). La transformation de phase du substrat peut aussi être la cause de la modification de la surface, i.e. la graphitisation du diamant dans le système Sn/diamant (Nogi et al., 1994).

C'est d'ailleurs pour cela qu'il est préférable de travailler avec des substrats de pureté très élevée, monocristallins ou amorphes car ils ont une rugosité plus faible que les substrats poly-cristallins.

Jusque-là, nous avons discuté du mouillage statique, le cas du simple contact entre un liquide et une surface solide, sans prendre en compte l'étalement de la goutte liquide à partir de sa forme initiale jusqu'à sa forme finale d'équilibre, ainsi que la cinétique l'accompagnant. Quand ces phénomènes sont pris en compte, c'est l'aspect dynamique du mouillage qui est plutôt traité.

3.2. Aspect dynamique du mouillage

On distingue deux types de mouillage :

(i) Le mouillage non réactif, quand les réactions entre le solide et la goutte liquide sont négligeables et les énergies interfaciales restent constantes tout au long du mouillage.

(ii) Le mouillage réactif quand le liquide réagit avec le solide en modifiant la nature et/ou la morphologie de l'interface liquide/solide.

3.2.1. Mouillage non réactif

De manière générale, la cinétique de mouillage est déterminée par la mesure de la vitesse d'avance de la ligne triple quand l'angle de contact diminue jusqu'à sa valeur d'équilibre. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, certaines conditions doivent être satisfaites :

(i) Mesures à température constante, (ii) surfaces du solide et du liquide non polluées, (iii) rugosité négligée ou contrôlée du substrat solide et (iv) forces externes négligées.

Dans le cas du mouillage non réactif pour des expériences de mouillage spontané, i.e. en l'absence des forces externes, le temps d'étalement d'une goutte dépend de sa viscosité.

3.2.1.1. Effet de la viscosité sur la vitesse d'étalement et la forme de la goutte de métal liquide

Deux formes de gouttes ont été observées lors de l'étalement d'une goutte de métal liquide sur un substrat solide dans un système non mouillable.

Dans la première configuration : l'étalement par inertie (Figure 8-a), la goutte n'est pas sphérique. L'angle instantané de contact s'approche rapidement de l'angle de contact final d'équilibre et l'étalement consiste en l'augmentation du rayon R de contact de la goutte avec le substrat solide, tandis que la configuration à la ligne triple reste presque inchangée. Ainsi, la vitesse d'étalement dépend de la vitesse à laquelle la matière se déplace du cœur de la goutte vers la ligne triple.

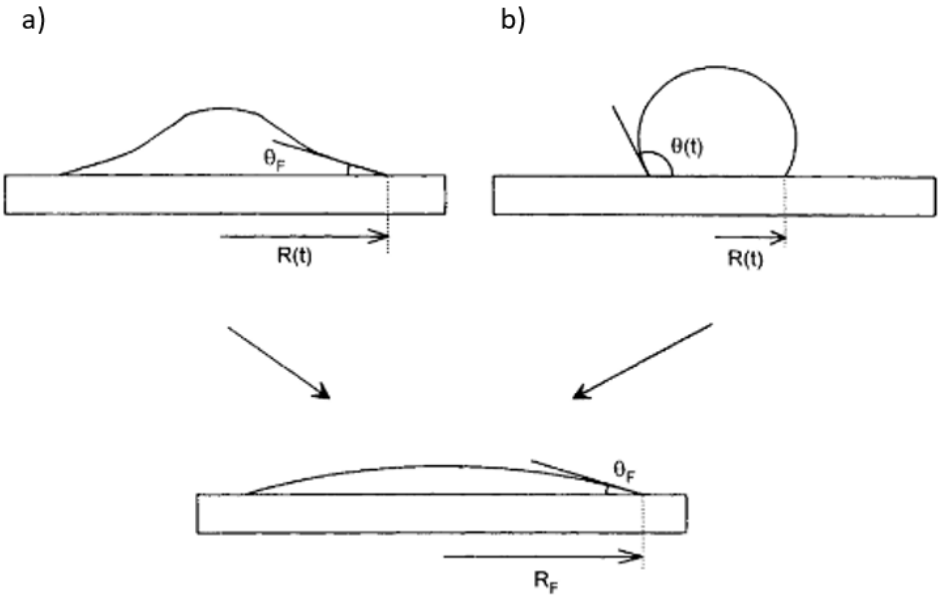


Figure 8 a) Etalement par inertie, b) Etalement visqueux d'une goutte de métal liquide dans un système non mouillable solide/liquide (Eustathopoulos et al., 1999)

Ce type d'étalement est caractéristique des systèmes ayant une faible viscosité (η) comme les métaux liquides ($\eta \sim 10^{-3}$ à 10^{-2} Pa.s, voir Tableau 1) ce qui permet d'avoir une grande vitesse d'étalement à la ligne triple. L'étalement est contrôlé par les forces d'inertie qui sont responsables de la forme non sphérique de la goutte.

Métal	Ga	Sn	Pb	Ni	Fe	Ti
Viscosité η (10^{-3} Pa.s)	1,95	1,81	4,22	4,61	5,03	2,2
Température de fusion (°C)	30	232	327	1453	1576	1668

Tableau 1 Viscosité de quelques métaux à leur température de fusion

L'étude de la cinétique de mouillage des systèmes non réactifs métal/métal : Pb/α-Fe (Popel et al., 1974), Sn/Mo (Naidich et al., 1992) ou encore Sn/Ge (Naidich, 1972) ainsi que les systèmes métal/céramique comme Cu/Al_2O_3 (Nogi et al., 2001), a montré que le temps d'étalement de la goutte de métal liquide est de l'ordre de 10^{-2} secondes, correspondant à des vitesses d'étalement comprises entre 0,5 m/s et 1 m/s (Popel, 1994).

Dans la deuxième configuration : l'étalement visqueux (Figure 8-b), l'angle de contact θ et le rayon R varient avec le temps, tandis que la forme de la goutte reste sphérique. Ceci correspond à un étalement visqueux où la dissipation d'énergie se produit principalement dans le liquide près de la ligne triple ; le reste du liquide peut se déplacer plus facilement, maintenant une forme de goutte sphérique.

Ce type d'étalement concerne les systèmes où le matériau constituant la goutte liquide a une viscosité élevée, par exemple le liquide ternaire SiO_2 - Na_2O - TiO_2 qui a une viscosité de l'ordre de 10^2 -10^3 Pa.s (Hocking et Rivers, 1982). Les expériences de mouillage du système SiO_2 - Na_2O - TiO_2/Pt montrent que la durée de l'étalement est de l'ordre de 100 s et que la vitesse d'étalement est lente (Hocking et Rivers, 1982).

Généralement, le temps d'étalement d'une goutte de taille millimétrique de viscosité élevée (η > 10 Pa.s) est supérieur à 100 secondes et la goutte garde une forme sphérique durant toute l'expérience (Ebrill, 1999), indiquant la présence d'un équilibre des pressions à l'intérieur de la goutte à chaque instant.

3.2.1.2. Effet de la gravité sur la cinétique d'étalement de la goutte liquide

Dans tout ce qui précède, l'effet de la gravité sur l'étalement de la goutte liquide est négligé, en considérant des gouttes de très petite taille et de masse négligeable (< 100 mg).

Pour des gouttes relativement plus grandes, la gravité peut avoir un effet sur l'étalement de deux manières (Denesuk et al., 1992):

- En augmentant la valeur du rayon de base final R_f comparé aux cas où la gravité est négligée (Figure 9).
- En diminuant le temps d'étalement, ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse d'étalement de la goutte.

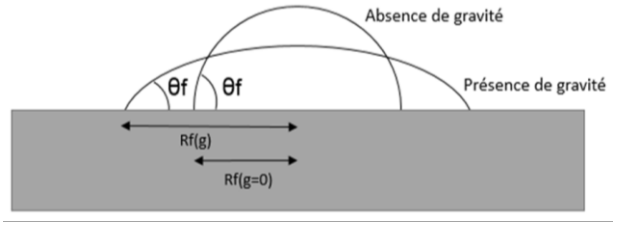


Figure 9 Forme de la goutte en présence et en l'absence de gravité (Eustathopoulos et al., 1999)

Généralement, les effets de la gravité sur l'étalement sont significatifs seulement si la masse de la goutte liquide dépasse 100 mg (Eustathopoulos et al., 1999).

Pour résumer, dans le cas du mouillage non réactif, la vitesse d'étalement d'une goutte liquide sur une surface solide, est contrôlée par la viscosité du métal liquide. Ainsi, pour les liquides de viscosité élevée, la vitesse d'étalement est très lente, et la forme de la goutte reste sphérique tout au long de l'essai, tandis que dans le cas de liquides de faible viscosité, la vitesse d'étalement est très élevée et est contrôlée par les forces d'inertie.

La gravité peut aussi modifier la forme et la vitesse d'étalement de la goutte liquide, généralement quand la masse de la goutte dépasse 100 mg.

3.2.2. Mouillage réactif

On distingue deux types de réactivité dans le cas du mouillage réactif : mouillage par dissolution du substrat solide dans le métal liquide, ou mouillage par formation d'un composé à l'interface entre le métal liquide et le substrat solide par réaction chimique.

3.2.2.1. Mouillage dissolutif

Le processus de dissolution d'un solide A dans un liquide B est schématisé sur la Figure 10. Quand une goutte de métal liquide B est en contact avec un solide A, à une température T_0 supérieure à la température de fusion de B et inférieure à celle de A (voir Figure 10), le solide A va se dissoudre dans le liquide B jusqu'à ce que la teneur en A du liquide devienne égale à celle du liquidus de A (C_A^{eq}).

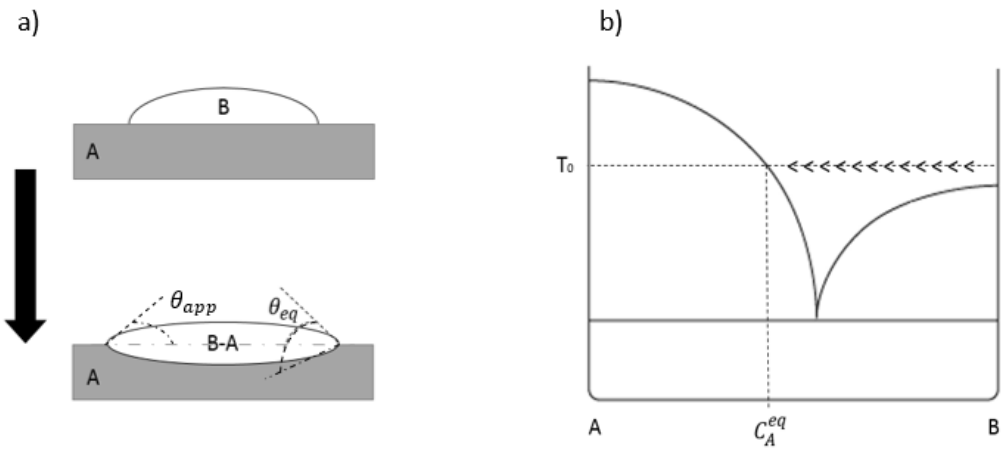


Figure 10 a) Schéma du processus de dissolution d'un solide A dans un liquide B. b) Diagramme de phase schématique du système binaire A-B

On parle de mouillage dissolutif quand le mouillage et l'étalement du liquide sur la surface solide, se produisent en même temps que la dissolution du solide dans le liquide. Ce phénomène se produit dans de nombreux systèmes métal/métal et peut aussi avoir lieu dans certains systèmes métal/céramique, comme le cas Ni/C (Eustathopoulos et al., 1999), Ni/HfB_2 (Passerone et al., 2009) et Ni/SiC (Rado et al., 1999).

De manière générale, la dissolution entraine la diminution de l'angle de contact à travers deux effets (Eustathopoulos et Voytovych, 2016) :

- La diminution des tensions de surfaces du liquide, quand la tension de surface du solide est plus faible que celle du liquide ($\sigma_s < \sigma_L$).
- La formation d'un « cratère » sous la goutte, de telle manière que l'angle de contact apparent θ_{app} soit inférieur à l'angle d'équilibre local θ_{eq}, formé au niveau de la ligne triple (Figure 10-a).

Un exemple d'un système où le mouillage se produit par dissolution du substrat est illustré dans la Figure 11.

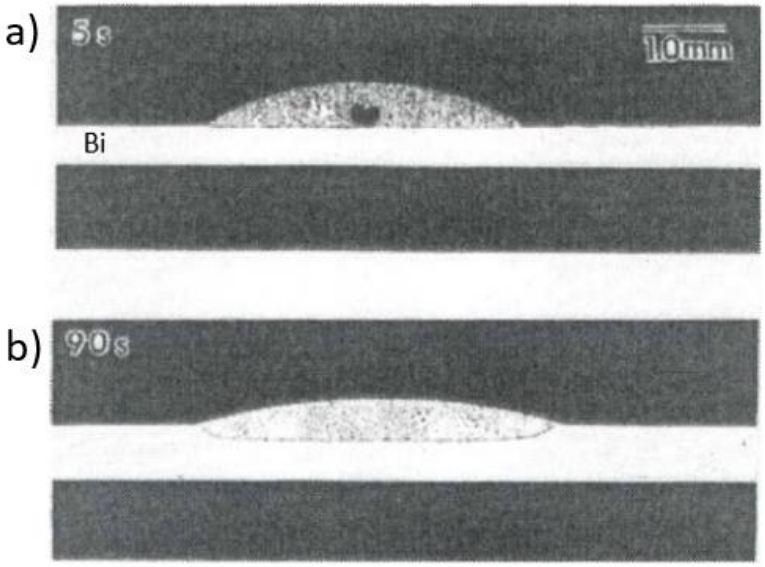


Figure 11 Coupe transversale d'une goutte de Bi - 30,5 %Sn sur substrat Bi pur, à a) t = 5s et b) t = 90s (Warren et al., 1998)

Le mouillage dissolutif se produit en trois étapes caractéristiques (Figure 12) (Warren et al., 1998) :

Etape 1 : L'étalement du liquide sur le solide est représentatif d'un système non réactif tel que décrit plus haut. L'angle de contact d'équilibre proche de l'angle de Young (Figure 12-b) est atteint en approximativement $t_1 \approx 10^{-2}$ s, sans modification de la morphologie de l'interface.

Etape 2 : La dissolution du solide dans le liquide débute. La géométrie du système est modifiée à la ligne triple (l'angle caractéristique est l'angle apparent θ_{app} et rayon de base R_2) après un certain temps $t_2 \approx 10^2$ s. Par exemple, dans le système : Bi – 30,5 wt% Sn sur du Bi pur, la modification de l'interface a commencé à partir de t = 90 s (Figure 11). Cette étape est suivie par le processus de diffusion, induit par la différence des concentrations entre l'interface S/L et la goutte.

Etape 3 : Ensuite, la forme de l'interface liquide/solide est modifiée afin d'obtenir une interface liquide/solide de même rayon de courbure : équilibre total (Figure 12). Cette dernière étape peut atteindre des heures, voire des milliers d'heures !

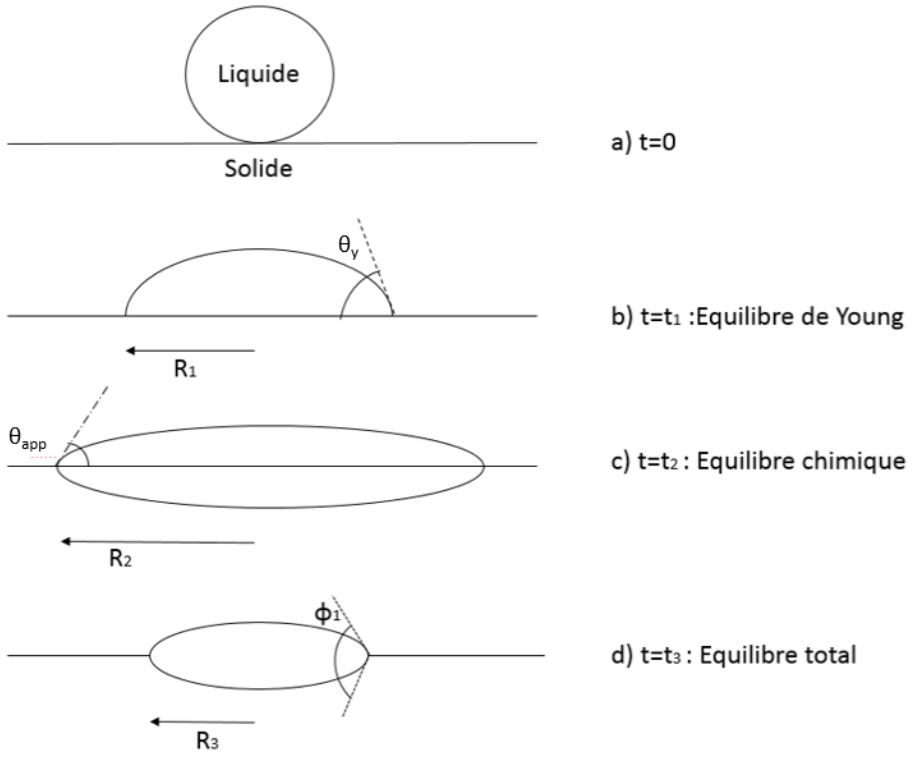


Figure 12 Cinétique de mouillage dissolutif selon le modèle de Warren et al. (Warren et al., 1998)

3.2.2.2. Mouillage réactif avec formation de composés tridimensionnels à l'interface solide/liquide

a) Généralités

Les réactions interfaciales entre la goutte liquide (notée A) et le substrat solide S peuvent mener sous certaines conditions à la formation d'un nouveau composé tridimensionnel A_mS_n (Figure 13) sous forme d'une couche continue à l'interface :

$$m((A)) + n<S> \rightarrow <A_mS_n> \qquad (6)$$

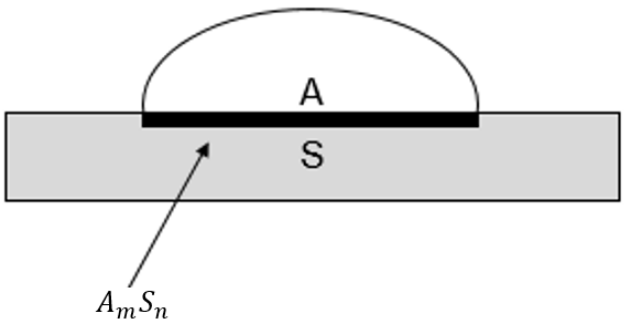


Figure 13 Réaction entre une goutte d'alliage liquide contenant un élément actif (A) et le substrat (S) formant un composé interfacial A_mS_n

((A)) désigne l'élément A dissout dans l'alliage liquide. <S> et < A_mS_n> sont les constituants pur S et A_mS_n à l'état solide.

Pour que cette réaction ait lieu, il faut que la goutte en contact avec le substrat contienne au moins un élément actif A, c'est-à-dire un élément A qui permet de former un composé interfacial par réaction avec le substrat à la température et la pression de l'expérience de mouillage.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction ne peut avoir lieu que si le liquide contient une fraction molaire de A (x_a) supérieure à la fraction molaire limite de réactivité notée x_a^*.

Cette fraction molaire limite x_a^* peut être calculée en écrivant les conditions d'équilibre thermodynamique de la réaction *(6)*, donnée par la relation suivante :

$$\Delta G° + mRT\ln(a_A) = 0 \quad \text{avec } (a_A = \gamma_A x_A) \qquad (7)$$

où $\Delta G°$ est l'enthalpie standard de formation du composé A_mS_n à partir de A liquide pur et S solide pur, R constante des gaz parfait (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ,T la température (°K) ,a_A l'activité thermodynamique de l'élément actif et γ_A son coefficient d'activité référés à l'élément A pur liquide à la même température T.

Les mécanismes de mouillage réactif dans le cas de formation d'une couche tridimensionnelle ont fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, différents modèles ont été établis afin de décrire ce type de mouillage réactif. Le modèle le plus pertinent pour notre étude est le modèle RPC (Reaction Product Control : contrôle par produit de réaction) qui décrit principalement le mouillage des systèmes métal/céramique où les réactions interfaciales conduisent à la formation d'une couche continue d'un produit de réaction.

D'après le modèle développé par Landry et Eustathopoulos N. (1996), l'angle de contact final de mouillage et la vitesse d'étalement sont tous deux contrôlés par la réaction conduisant à la formation du composé au niveau de la ligne triple.

Ainsi, dans le modèle RPC, l'angle de contact initial θ_0, est l'angle de contact formé sur la surface du substrat avant réaction (Figure 14-a). Après une phase transitoire, une configuration quasi-statique est établie à la ligne triple où l'avance du liquide est bloquée par la présence d'un substrat non mouillable devant la ligne triple. Ainsi, l'avance se fait par croissance latérale du produit de réaction mouillable jusqu'à ce que l'angle de contact

macroscopique θ_F soit égale à l'angle de contact d'équilibre final θ_p du liquide formé sur le produit de réaction ($\theta_F = \theta_P$), (Figure 14-c).

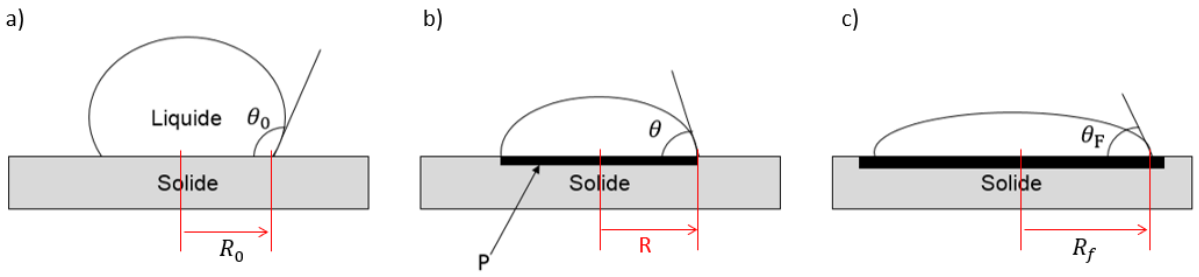


Figure 14 Le modèle RPC (cas où le produit de réaction est plus mouillable que le substrat de base), R est le rayon de base de la goutte

Le produit de réaction formé à l'interface liquide/solide, peut être soit plus mouillable que le substrat et dans ce cas il améliore le mouillage du système, soit moins mouillable et dégrader la mouillabilité du système.

Ci-dessous, nous développerons les mécanismes d'étalement réactif dans le cas où la réactivité interfaciale améliore le mouillage, c'est le cas qui nous intéresse dans cette étude. Le cas où le produit de réaction est moins mouillable que le substrat est développé en Annexe 1.1.

b) Mécanismes de mouillage réactif : cas où le produit de réaction est plus mouillable que le substrat

Le produit de réaction formé à l'interface par interaction entre le substrat solide et le métal liquide permet dans certains cas d'améliorer significativement le mouillage. Le temps d'étalement dans de tels systèmes réactifs est de l'ordre de 10 - 10^4 s (contre 10^{-2} s pour un système non réactif). Selon le modèle RPC, la vitesse de l'étalement réactif devient égale à la vitesse de croissance radiale du produit de réaction à la ligne triple.

Cette croissance radiale du produit de réaction à la ligne triple peut être limitée par l'un des processus suivants :

- Le transport diffusif des espèces réactives à partir du centre de la goutte liquide vers la ligne triple.
- La cinétique réactionnelle de la réaction *(6)* à la ligne triple.

Ainsi, la vitesse d'étalement de la goutte, v = dR/dt est contrôlée par le plus lent des deux phénomènes. R est le rayon de base de la goutte (Figure 14).

Ci-dessous nous présentons les deux cas limite de contrôle de l'étalement réactif :

Etalement limité par la diffusion de l'élément réactif A

Quand les vitesses de réactions sont élevées, la vitesse de croissance latérale du produit de réaction à la ligne triple est limitée par la diffusion de l'élément réactif A, à partir du centre de la goutte vers la ligne triple (Figure 15).

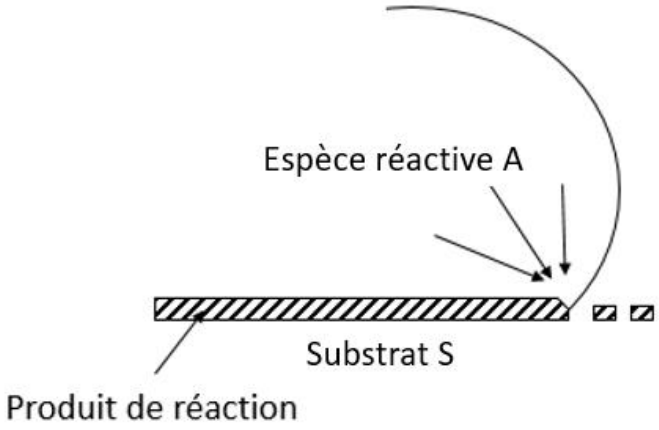


Figure 15 Etalement limité par la diffusion de l'espèce réactive du centre de la goutte vers la ligne triple

Ce type d'étalement réactif a été décrit en détails par Mortensen, et al. (1997), en prenant en compte la diffusion de l'espèce réactive A dans le volume de la goutte et en considérant qu'à la ligne triple la réaction *(6)* est à l'équilibre thermodynamique. Ce modèle conduit à une expression analytique simple de la vitesse d'étalement v = dR/dt :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2DF_{(t)}}{en_v}(C_0 - C_e)\theta \qquad (8)$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'élément actif dans le liquide (m^2/s), n_v le nombre de moles de l'élément actif par unité de volume du produit de réaction, e l'épaisseur du produit de réaction à la ligne triple, C_0 la concentration nominale de l'élément actif de la goutte, C_e la concentration de l'élément actif à l'équilibre avec le produit de réaction (à la ligne triple) et $F_{(t)}$ est une fonction qui dépend très peu du temps et peut être considérée constante (≈ 0,04). Selon ce modèle, la vitesse d'étalement est proportionnelle à l'angle de contact instantané de la goutte.

Les systèmes Cu - Cr/carbone vitreux (Voytovytch et al. 1999) et Cu - Sn - Ti/C_v (Dezellus et al., 2001) dans lesquels l'élément actif est respectivement le Cr et le Ti, ont été étudiés afin de vérifier la validité de ce modèle.

Les résultats de Dezellus et al. (2001), sont en accord avec le modèle de Mortensen et al. (1997), la vitesse d'étalement étant directement proportionnelle à l'angle de contact instantané. Les mêmes résultats ont été retrouvés dans l'étude de Voytovytch et al. (1999) pour le système Cu - Cr/C_v. Toutefois, l'intersection de la ligne donnée par v en fonction de θ, ne passe pas par l'origine de l'axe $(\theta = 0)$, mais plutôt par un angle $(\theta = 40°)$, comme montré sur la Figure 16.

Ce décalage est expliqué par la présence de réactions chimiques entre la goutte métallique et le substrat derrière la ligne triple. L'élément actif est consommé pas seulement à la ligne triple mais aussi le long de l'interface liquide/solide, réduisant ainsi le flux d'éléments actifs atteignant la ligne triple.

Cette explication est basée sur le fait que la couche de carbure de chrome formée croit beaucoup au cours de l'étalement et de ce fait il y a une variation de l'épaisseur de cette couche du centre de la goutte à la ligne triple.

Au contraire, dans le cas du système Cu – Sn - Ti/Cv, la couche de carbure de titane est très fine et sa croissance est extrêmement lente. De ce fait, il n'y a pas de différence significative d'épaisseur de TiC entre le centre de la goutte et la ligne triple.

Afin de tenir compte de la croissance du produit de réaction derrière la ligne triple (comme dans le cas du carbure de chrome), un modèle semi-analytique a été développé par Hodaj et al. (2007). Dans ce modèle l'effet de la réaction interfaciale derrière la ligne triple sur la vitesse d'étalement a été pris en compte et le modèle a été validé par la description de l'étalement dans le système réactif Cu - Cr/Cv (Figure 16).

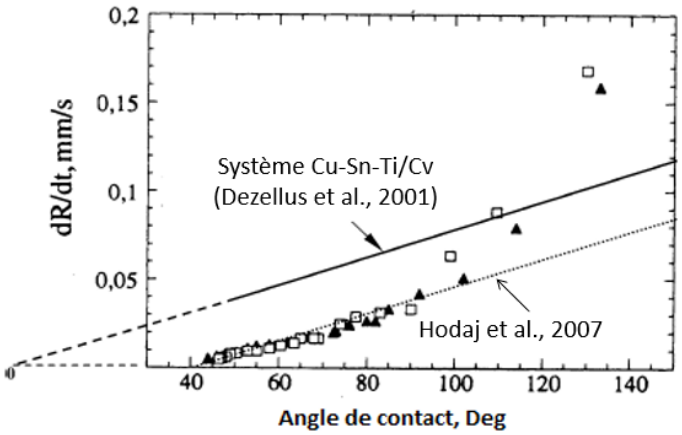


Figure 16 Vitesse de la ligne triple en fonction de l'angle de contact instantané pour le système Cu-1 at % Cr sur carbone vitreux à 1150°C (Mortensen et al., 1997). Vitesse d'étalement selon le modèle de Hodaj et al. (2007)

Etalement limité par la cinétique réactionnelle à la ligne triple

Lorsque la diffusion en phase liquide est très rapide par rapport à la cinétique de réaction à la ligne triple alors l'étalement est limité par la cinétique réactionnelle à la ligne triple. Dans ce cas, la concentration de l'élément réactif à la ligne triple est pratiquement égale à celle dans le centre de la goutte C_0.

La vitesse de la réaction chimique, proportionnelle à $C_0 - C_{eq}$ est alors pratiquement constante et donc la vitesse d'étalement est pratiquement constante. C_{eq} est la concentration de l'espèce réactive A lorsque la réaction *(6)* est à l'équilibre thermodynamique.

Dans ce cas, la vitesse de réaction notée v_r (mole.m^{-2}.s^{-1}) est supposée constante dans le temps si :

- La réaction ne change pas la composition de la goutte de telle manière que l'environnement chimique de la ligne triple est constant dans le temps, et
- Une configuration stationnaire est obtenue à la ligne triple durant le mouillage.

Dans les systèmes Cu-Si/SiC (Dezellus et al., 2002) et Ni-Si/C (Bougiouri et al., 2007), après un état transitoire où l'angle de contact diminue rapidement, la vitesse d'étalement continue à diminuer légèrement (étalement quasi-linéaire) et tend vers une valeur constante (Figure 17). Cet étalement quasi-linéaire montre que la vitesse d'étalement n'est pas limitée par la diffusion de l'élément réactif, mais plutôt par la cinétique des réactions locales à la ligne triple.

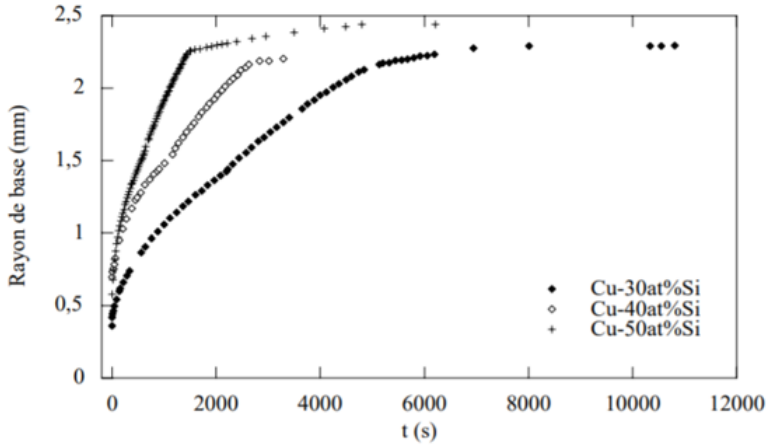


Figure 17 Variation du rayon de base de la goutte avec le temps dans le cas du mouillage limité par la réaction à la ligne triple. Système Cu-Si/carbone vitreux à 1150°C (Dezellus, 2000)

Dans certains cas, les deux phénomènes cités plus haut (dissolution et formation de composé tridimensionnel à l'interface) peuvent se produire dans le même système, en fonction de

certains paramètres comme la température, la présence d'éléments d'alliages ou la teneur d'un élément dans l'alliage. Un cas particulier du mouillage réactif est présenté en Annexe 1.2.

En résumé, le mouillage réactif concerne le mouillage par dissolution ou par formation de composé tridimensionnel à l'interface goutte/liquide. Ce composé peut être plus ou moins mouillable que le substrat. Dans le cas où le produit de réaction est plus mouillable que le substrat, la vitesse d'étalement est limitée par la diffusion de l'élément actif du centre de la goutte vers la ligne triple, soit par les réactions chimiques au niveau de la ligne triple.

4. Mouillage du carbone par les alliages liquides

Les interactions des métaux avec le carbone dépendent de leurs propriétés ainsi que des types de liaisons qu'ils établissent avec les atomes de carbone.

- Le carbone est un élément ayant une électronégativité élevée (2,55) et une couche externe comportant 4 électrons libres $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Il constitue ainsi un site donneur d'électrons et cède ses électrons à certains éléments dont la couche externe est incomplète formant par conséquent différents types de liaisons.

De manière générale, tous les éléments interagissent avec le carbone à travers des forces physiques. En effet, il existe toujours une contribution des interactions de dispersion qui représentent la composante la plus importante des forces de Van der Waals, et elles sont de l'ordre de quelques kJ/mole. Cela ne permet pas d'avoir une adhésion entre le carbone et les éléments dont l'interaction avec le carbone se produit seulement à travers ce type de forces (les métaux du groupe IB à VIA et de période 4 à 6). Ces métaux dissolvent une très faible quantité de carbone (10^{-3} – 10^{-1} at%), ne forment pas de composés stables et l'énergie de liaison résultante est faible (70 - 300 mJ/m²). De plus, l'augmentation de la température ne permet pas ou très peu (Naidich et Chuvashov, 1983) d'améliorer leur mouillabilité (Naidich, 1981) (Naidich et Kolesnichenko, 1966) contrairement au cas du mouillage réactif (voir section 3.2.2).

Plusieurs études ont été menées dans le cadre du mouillage du carbone par des métaux non réactifs. Quelques résultats obtenus sous vide poussé à une température proche de la température de fusion des métaux sont présentés dans le Tableau 2.

Métal non réactif	Ga	In	Sn	Bi	Pb	Au	Cu
Angle de contact θ (°)	138	145	151	142	142	138/135	139/145
Température de fusion (°C)	30	156	232	271	327	1063	1063

Tableau 2 Angles de contact des systèmes métal/carbone non réactifs (Eustathopoulos et al., 1999)

Certaines combinaisons de deux métaux liquides développant des interactions de Van der Waals avec le carbone peuvent mener à une petite variation de l'angle de contact de quelques degrés par rapport au composant pur. Un exemple de ce phénomène sont les alliages Cu - Sn, dont le mouillage sur du carbone vitreux a été étudié à 1150°C par Standing et Nicholas (1978), l'angle de contact obtenu est inférieur à l'angle de contact des métaux purs.

En résumé, tous les métaux et alliages à basse température de fusion ne mouillent pas le carbone. Comme la plupart des céramiques, il ne peut être mouillé que par les métaux et alliages permettant sa dissolution ou la formation de composé tridimensionnel à l'interface.

4.1. Mouillage du carbone par dissolution

Le carbone se dissout dans les métaux ferreux (Fe, Co, Ni, Pd, Pt …) sans former de carbures, permettant d'obtenir des angles de contact faibles (θ < 90°), représentatifs d'un système mouillant.

La dissolution du carbone dans un métal ferreux peut avoir plusieurs effets. Par exemple, la dissolution du C dans le Ni peut avoir trois effets (Eustathopoulos et al., 1999) : (i) La modification des énergies interfaciales du système, (ii) La modification de l'orientation cristallographique de la surface du substrat carbone et (iii) L'apparition d'une nouvelle orientation comme des plans prismatiques à l'interface et par conséquent la formation de liaisons plus fortes que celles de Van der Waals dans le cas du carbone graphite (Figure 18).

La formation d'une interface solide/liquide concave, de telle manière que l'angle de contact ne peut être déterminé par l'équation de Young. La morphologie de l'interface proche de la ligne triple est plutôt déterminée par le processus de dissolution.

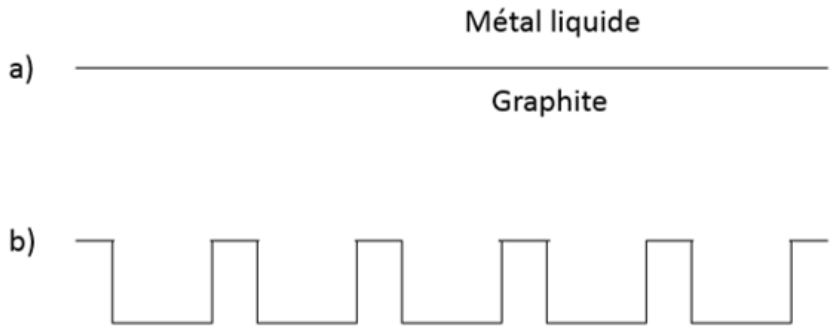


Figure 18 Modification cristallographique de l'interface métal/graphite a) La surface initiale avant mouillage b) L'interface au cours de la dissolution (Eustathopoulos et al., 1999)

Le mouillage est aussi très difficile à déterminer étant donné le nombre de phénomènes se produisant simultanément et il ne peut être décrit qu'en fonction de l'angle de contact mesuré sur une interface pratiquement plane. Une telle interface n'est toutefois possible qu'à condition de mettre en œuvre des métaux saturés en carbone.

Les expériences établies dans ce domaine ont permis de montrer que ces angles de contact sont élevés, mais toujours plus faibles que ceux obtenus dans le cas des métaux non réactifs.

Le carbone dissous peut précipiter dans la matrice métallique pendant le refroidissement (au cours duquel la solubilité diminue avec le temps), formant ainsi des petites particules de carbures. Ce processus est généralement accompagné par le durcissement par précipitation. Ceci a été observé dans la plupart des métaux et des matrices métalliques.

4.2. Mouillage par formation de carbures à l'interface métal/carbone

Le carbone peut former, par réaction avec les métaux, des carbures qui sont généralement plus mouillables que le substrat de base (le carbone), ce qui permet d'obtenir des angles de contact faibles favorisant le mouillage.

En fonction de la nature de la goutte liquide (métaux la constituant), on peut avoir deux types de carbures : des carbures à caractère métallique ou des carbures à caractère covalent.

4.2.1. Métaux de transition formant des carbures à caractère métallique

Le carbone cède ses électrons de sa couche externe aux métaux de transitions (Ti, V, Cr, Mn …) dont la couche de valence d est incomplète (Naidich, 1981). Les liaisons ainsi formées sont fortes et sont de type métallique.

Le Cr et le Ti, par exemple, interagissent avec le carbone en formant des couches de carbures à caractère métallique (TiC, Cr_3C_2 et Cr_7C_3), plus mouillables que le substrat de base (Tableau 3).

Elément (goutte liquide)	Type de Carbone (substrat)	Angle de contact θ (°)	Température (°C)
Chrome	Graphite	40	1775
	Carbone vitreux	35	
Titane	Carbone poly-cristallin	60	1740
	Carbone vitreux	50	

Tableau 3 Résultats du mouillage de différents types de carbone par le titane et le chrome (Whalen and Anderson, 1975)

Ainsi, moins il y a d'électrons sur la couche de valence d, plus l'activité interfaciale est importante (Naidich and Kolesnichenko, 1967). Cette observation a permis à Naidich d'établir un classement des métaux de transition en fonction de leur capacité à former des carbures stables par réaction avec le carbone.

Singh et al. (2005b), ont étudié l'effet du titane sur le mouillage du carbone vitreux et graphite par les alliages Sn - Ti, Cu - Ti, Ag - Ti et Cu – Sn - Ti à différentes températures. La Figure 19 montre que l'ajout de moins de 20 at% Ti dans Sn conduit à une diminution drastique de l'angle de contact (de 150° à 40°) alors qu'il faut plus de 5 at% Ti dans le Cu pour que l'angle de contact sur le carbone vitreux ou le graphite commence à diminuer à partir de 140°.

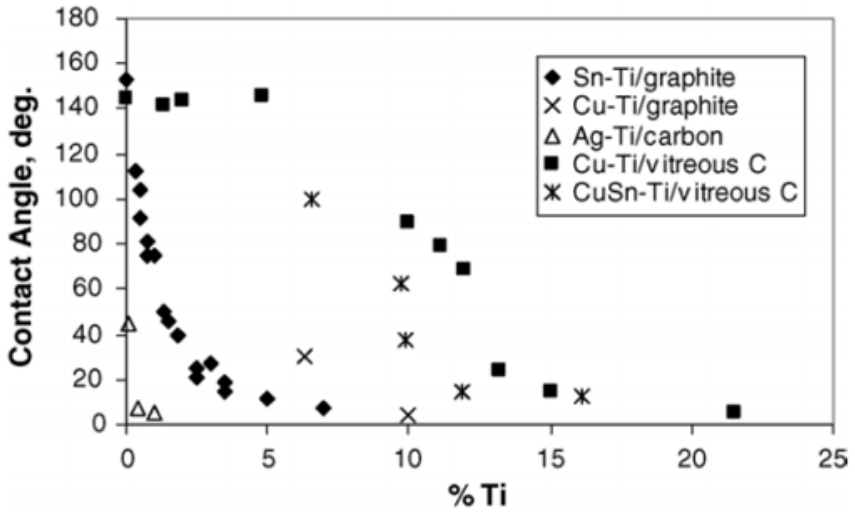


Figure 19 L'effet de la concentration en Ti de différents alliages de brasage sur le mouillage du carbone (Singh et al., 2005b)

4.2.2. Métaux formant des liaisons covalentes avec le carbone

Les métaux dont la couche externe est de type 2p et 3p, établissent avec le carbone des liaisons covalentes. Le bore, le silicium et l'aluminium sont représentatifs de ce groupe et leur interaction avec le carbone conduit à la formation de carbures à caractère covalent à l'interface.

Le mouillage du carbone par l'aluminium a fait l'objet de plusieurs études avec des résultats parfois contradictoires, surtout en dessous de 1000°C.

Ces différences peuvent être attribuées à plusieurs difficultés :

- En dessous de 1300°C, même à des pressions de 10 - 5 mbar, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 formé lors des expériences de mouillage empêche la goutte d'aluminium de s'étaler sur le substrat carbone (Naidich, 1972).
- La rugosité de la surface du carbone peut aussi modifier l'angle de contact, surtout dans le cas des substrats de graphite (carbone) poly-cristallins, en raison de la difficulté d'obtenir des surfaces lisses de ce matériau.
- Le système Al/C est réactif, ainsi plusieurs angles de contact peuvent être obtenus en fonction du degré de progression de la réaction interfaciale.

L'utilisation d'un tube capillaire avec la méthode de la goutte déposée afin de casser la couche d'oxyde superficielle a permis d'aboutir au mouillage du carbone par l'aluminium liquide (Kostikov et al., 1981). L'aluminium commence à mouiller le carbone à partir de 700°C en formant un angle de contact de 57°, le meilleur angle de contact est obtenu à 880°C après seulement 2 minutes (Figure 20).

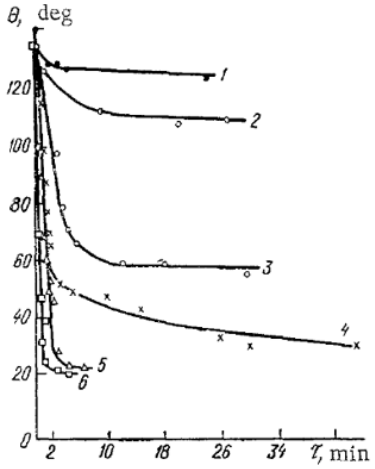


Figure 20 Cinétique de mouillage du carbone vitreux par l'aluminium liquide à différentes températures : 1) 660 2) 680 3) 700 4) 750 5) 800 6) 880°C (Kostikov et al., 1981)

Kostikov et al. (1981) et Landry et al. (1998) ont aussi étudié le mouillage de l'aluminium et des alliages d'aluminium sur différents types de carbone.

Dans les deux études, le meilleur mouillage a été obtenu sur des substrats de carbone vitreux. L'aluminium liquide commence à mouiller le carbone vitreux dès 700°C, le carbone poly-cristallin à 850°C et le pyrocarbone à 1000°C (Kostikov et al., 1981). Le pyrocarbone est caractérisé par sa grande stabilité thermodynamique et sa structure bien ordonnée tandis que le carbone vitreux représente la forme la plus instable et la plus désordonnée du carbone. Ces deux types de carbone présentent les deux états extrêmes du carbone, le carbone poly-cristallin est la forme intermédiaire.

L'étude de Landry et al. (1998) a eu pour but par la suite de vérifier les résultats obtenus par Kostikov et al., en effectuant les mêmes expériences avec différents types de carbone. L'angle de contact initial est similaire pour tous les différents types de carbone (Figure 21) mais l'angle de contact final le plus faible est obtenu sur des substrats de carbone vitreux.

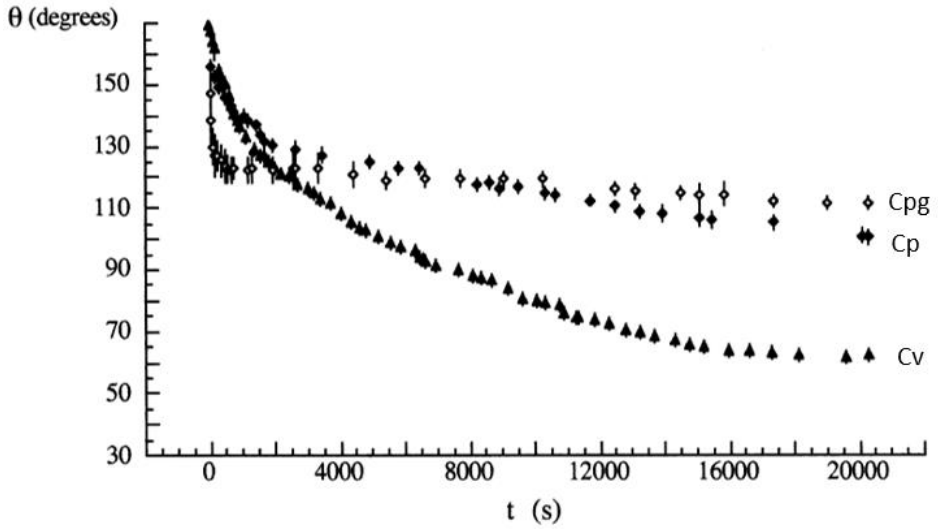


Figure 21 Angle de contact en fonction du temps de Al sur le carbone vitreux Cv, le pyrocarbone Cpg et le pseudo monocristal de carbone Cp à 827°C (Landry et al., 1998)

Ceci est dû à la différence de rugosité des substrats (Figure 21), étant donné que le carbone vitreux est le moins rugueux des trois types de carbone utilisés dans l'expérience (R_a = 1 - 2 nm). Le pyrocarbone et le pseudo monocristal de carbone ont des rugosités de 10 – 100 nm et 1000 nm respectivement.

De manière générale, le carbone interagit avec l'aluminium en formant une couche de carbure d'aluminium Al_4C_3 qui a un grand degré de covalence. L'étalement de l'aluminium sur le substrat carbone est contrôlé par la vitesse de formation à l'interface d'une couche continue

de carbure d'aluminium. Le travail d'adhésion élevé est attribué au développement des interactions chimiques à l'interface Al/Al_4C_3. Le processus qui contrôle les réactions interfaciales à la ligne triple et l'étalement est la rupture des liaisons covalentes C - C à la surface du carbone en fonction du type de carbone (Landry et al. 1998).

De la même façon, le silicium réagit avec le carbone pour former le carbure de silicium SiC ayant un caractère covalent. La cinétique d'étalement est très rapide (moins d'une minute) à sa température de fusion (1414°C). Des angles de contact proches de 10° ont été obtenus sur du graphite poly-cristallin et de 40° sur du carbone vitreux (Whalen and Anderson, 1975). Ceci est dû à la différence de rugosité des substrats et à l'infiltration du silicium liquide sur plusieurs centaines de microns (substrats graphite poly-cristallins).

Le germanium a des propriétés proches du silicium et de l'aluminium, pourtant il ne permet pas de mouiller le carbone par formation de carbures covalents. En effet, des angles de contact de 116° ont été obtenus sur des substrats diamant à 1150°C (Naidich and Kolesnichenko, 1964). Des études supplémentaires de ce système seraient nécessaires afin de déterminer l'effet du germanium sur le carbone.

Finalement, ce type de métaux (Si, Al) permet le mouillage du carbone et le travail d'adhésion peut atteindre environ 40 kJ/mole, sans parvenir à dépasser les valeurs maximales de 80 - 100 kJ/mole obtenues dans le cas du mouillage du carbone par les métaux de transition.

4.2.3. Les éléments d'alliage réactifs

Afin d'améliorer le mouillage du carbone par les éléments non réactifs, des alliages à base de matrice non réactive et d'élément d'alliage réactif ont été élaborés et étudiés dans le cas du mouillage du carbone.

Le mouillage du carbone par le cuivre et ses alliages réactifs a d'abord été étudié par Mortimer et Nicholas (1970) afin d'identifier les éléments d'alliages qui permettent d'améliorer le mouillage du carbone par le cuivre.

L'addition de 1 at% de chrome au cuivre a permis d'obtenir un angle de contact final de 50° en formant une couche mince, continue et adhérente de carbures de chrome Cr_7C_3 et Cr_3C_2 à l'interface carbone/métal (Figure 22). Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux de Naidich and Kolesnichenko (1964), et ce à partir de 0,3 at% de chrome, correspondant à un angle de contact de 37° sur du diamant à 1150°C.

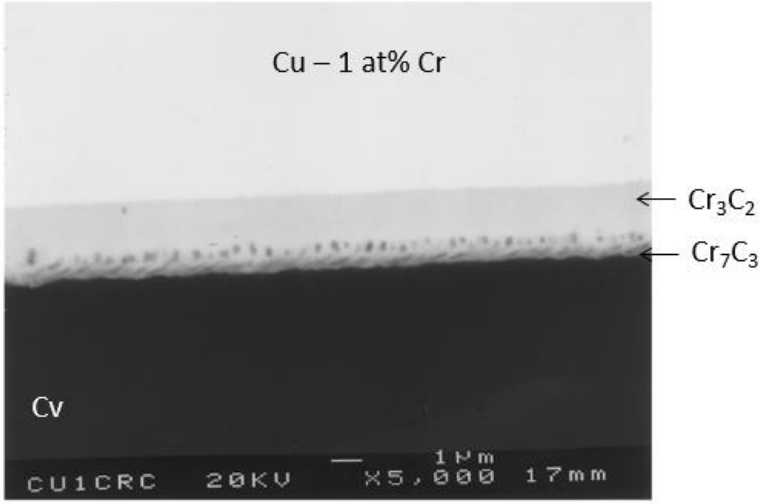


Figure 22 Image MEB de l'interface goutte-substrat d'un alliage Cu - 1%at Cr sur Cv (T = 1100°C, t = 5 min), indiquant la formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2. (Mortimer and Nicholas, 1970)

Le carbure Cr_7C_3 à caractère métallique est responsable du mouillage des carbones par les alliages Cu - Cr. Plus l'alliage contient de chrome, plus l'épaisseur du carbure Cr_7C_3 augmente. Dans une autre publication de Mortimer et Nicholas (1973), l'effet de la concentration en éléments d'alliage sur le mouillage du carbone a été étudié. Sur la Figure 23, on note que la concentration d'éléments actifs (V, Cr, Ti) dans l'alliage a un effet considérable sur le mouillage du carbone.

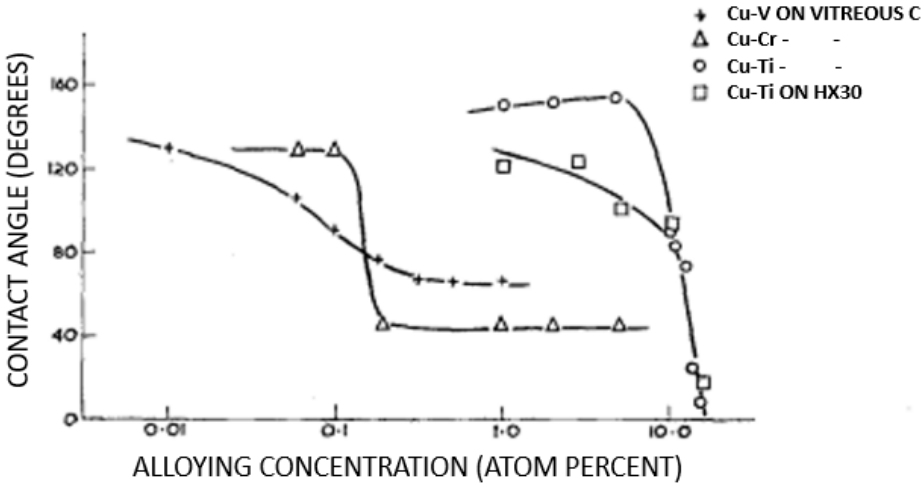


Figure 23 Effet de la concentration de l'élément d'alliage sur le mouillage du carbone par les alliages de cuivre (Mortimer and Nicholas, 1973)

Ainsi, à partir d'une certaine valeur limite de fraction molaire d'élément d'alliage, la valeur de l'angle de contact diminue brusquement induisant le mouillage du carbone. Cette valeur dépend de l'enthalpie libre de formation du carbure et du coefficient d'activité γ_A de l'élément actif A dans le métal non réactif (le cuivre dans cette étude).

De manière générale, pour une réaction de formation de carbure A_nC_m à partir de l'étalement de A dissout dans le métal actif (noté (A)) et le carbone solide noté <C> :

$$n((A)) + m\langle C\rangle \rightarrow \langle A_nC_m\rangle \qquad (9)$$

La fraction molaire limite x_A^* d'élément actif A, pour la formation de carbure A_nC_m, est déterminée en écrivant la condition d'équilibre thermodynamique de la réaction *(9)* :

$$x_A^* = \boldsymbol{exp}\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{AnCm}} - \boldsymbol{n}\Delta_{\boldsymbol{fus}}\boldsymbol{G_A} - \boldsymbol{n}\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{\boldsymbol{xs}}_{((\boldsymbol{A}))}}{\boldsymbol{nRT}}\right) \qquad (10)$$

Avec $\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{AnCm}}$ l'enthalpie libre de formation du carbure A_nC_m, à partir du carbure solide et du métal A liquide pur, $\Delta_{\boldsymbol{fus}}\boldsymbol{G_A}$ l'enthalpie de fusion du métal actif A et $\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{\boldsymbol{xs}}_{((\boldsymbol{A}))}$ l'enthalpie partielle molaire d'excès du métal actif dans l'alliage liquide ($\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{\boldsymbol{xs}}_{((\boldsymbol{A}))} = RTln\gamma_A$).
Il faut tout de même faire en sorte que les interactions entre les métaux constituants la goutte liquide soient les plus faibles possible (γ_A la plus élevée possible). Ces interactions sont exprimées en fonction du paramètre d'interaction λ qui permet de déterminer « l'affinité » entre les éléments chimiques. Ainsi plus λ est faible, plus les interactions entre les atomes des éléments sont de natures attractives (tendance à interagir fortement).

Un autre exemple de ce type d'alliages réactifs est l'alliage Sn-Ti dont le mouillage sur le graphite et le diamant a été étudié par J. V. Naidich (1972) à des températures et compositions différentes (Figure 24). De la même manière que ci-dessus, plus la teneur en titane dans l'alliage et la température sont élevées, plus les angles de contact ne sont faibles. Le mouillage réactif dépend donc fortement de la teneur de l'alliage liquide en élément actif, et de la température. Aucune caractérisation des interfaces alliage liquide/carbone n'a été reportée dans cette étude.

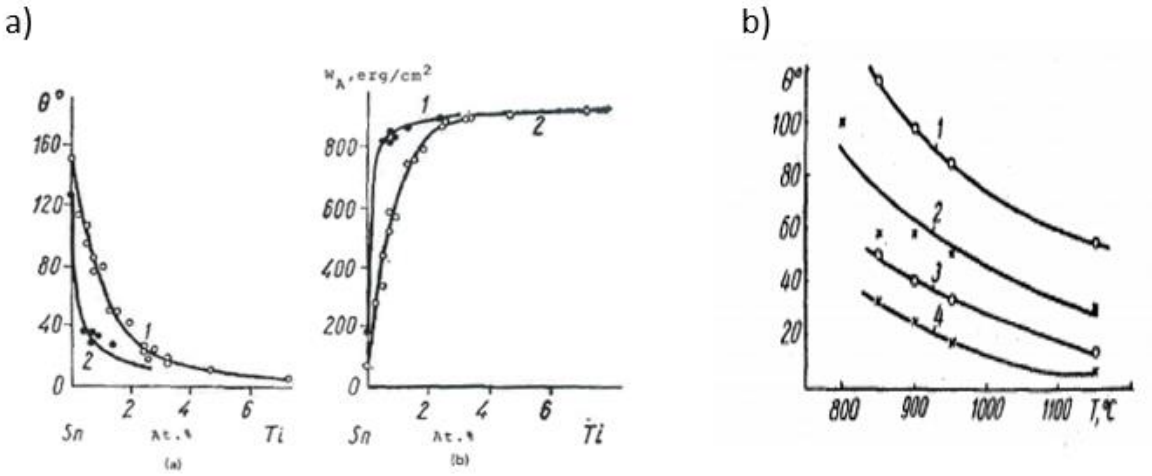


Figure 24 a) Effets de la concentration du Ti dans l'alliage Sn-Ti sur l'angle de contact Θ et le travail d'adhésion W_a sur le graphite (1) et le diamant (2) à 1150°C , b) Effet de la température sur l'angle de contact de l'alliage Sn-Ti sur le graphite (1) Sn-1.3%Ti (2) Sn-2.46%Ti (3) Sn-4.6%Ti (4) Sn-7%Ti (Naidich, 1972; Naidich and Kolesnichenko, 1964)

Quelquefois, l'addition d'éléments non réactifs dans l'alliage réactif peut aussi améliorer le mouillage. Ainsi un alliage ternaire Cu – Cr - Ga (Naidich et Chuvashov, 1983) permet, en gardant une composition de Cu constante, d'augmenter l'activité du Cr au-dessus d'une certaine valeur critique et de former un carbure de Cr mouillable. Ajoutons que l'addition du Ga au Cu permet de diminuer l'énergie de surface du liquide et, par conséquent, l'angle de contact de Young. Ainsi, l'angle de contact de l'alliage ternaire Ga – Cu - Cr avec une teneur de Cr constante, passe par un minimum comme montré sur la Figure 25.

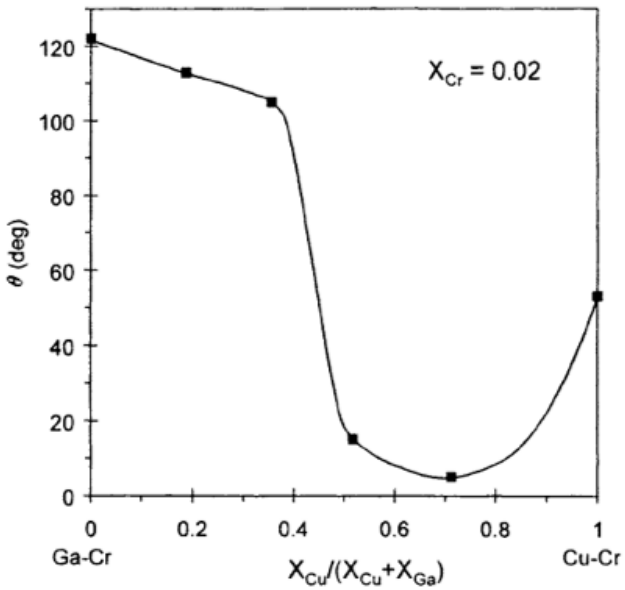


Figure 25 Variation de l'angle de contact de l'alliage Ga – Cu - Cr sur le graphite à 900°C. La fraction molaire de l'élément réactif Cr (x_{Cr}) est gardée constante x_{Cr}=0,02 (Naidich and Chuvashov, 1983)

De même que le Cr, l'addition d'autres éléments actifs dans les alliages non réactifs permet d'améliorer le mouillage du carbone dès que la fraction molaire de l'élément actif dépasse la valeur limite (Eustathopoulos et al., 1999).

L'addition du titane au cuivre, à l'étain ou à l'argent (Naidich et al., 1992), au gallium (Naidich and Chuvashov, 1983) et au Ni - Pd (Kritsalis et al., 1991), permet d'améliorer le mouillage de ces alliages du fait de la formation du carbure de titane (TiC) mouillable.

L'étain dans le système Cu - Ti - Sn (Dezellus et al., 2001) permet de réduire la fraction molaire de titane à ajouter dans l'alliage (Standing et Nicholas, 1978), étant donné que l'étain a une énergie de surface plus faible que le cuivre et permet donc d'abaisser l'énergie interfaciale métal/carbone. Ainsi, l'ajout d'un troisième élément d'énergie de surface inférieure à celle du cuivre et ayant une solubilité limitée dans le titane permet d'améliorer considérablement le mouillage du carbone. Dans le Tableau 4, Standing et Nicholas (1978) ont proposé quelques éléments qui permettent éventuellement de remplacer le cuivre en raison de leur énergie de surface faible.

Elément	**Pb**	**In**	**Sn**	**Ga**	**Ag**	**Cu**
Energie de surface du liquide (J/m²)	0,36	0,47	0,48	0,61	0,87	1,28
Solubilité dans le Ti (at%)	-	20	17	28	8	73

Tableau 4 Quelques propriétés de métaux à 1150°C (Standing and Nicholas, 1978)

D'après la même étude, il a été démontré que l'écart à la stœchiométrie du composé de réaction TiC_{1-y} formé est important (Figure 26). En effet, plus l'écart à la stœchiométrie (y) du composé TiC_{1-y} est faible (y diminue) moins le mouillage est bon.

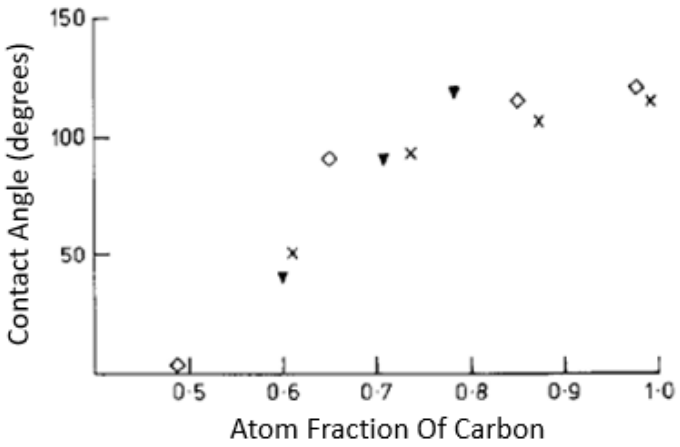


Figure 26 Influence de la stœchiométrie (y) du carbure de titane TiC_{1-y} lors du mouillage du carbone par les alliages Cu – M - Ti (M=Sn,Ag,In…) (Standing and Nicholas, 1978)

Les mêmes résultats ont été obtenus dans l'étude de Kritsalis et al. (1994) avec un alliage NiPd – Cu - Ti. Ainsi une composition sous-stœchiométrique permet d'obtenir les angles de mouillage les plus faibles. En effet, plus le carbure de titane TiC_{1-y} est riche en titane, plus l'activité du Ti dans les alliages en équilibre avec C et TiC_{1-y} est élevée (Figure 27).

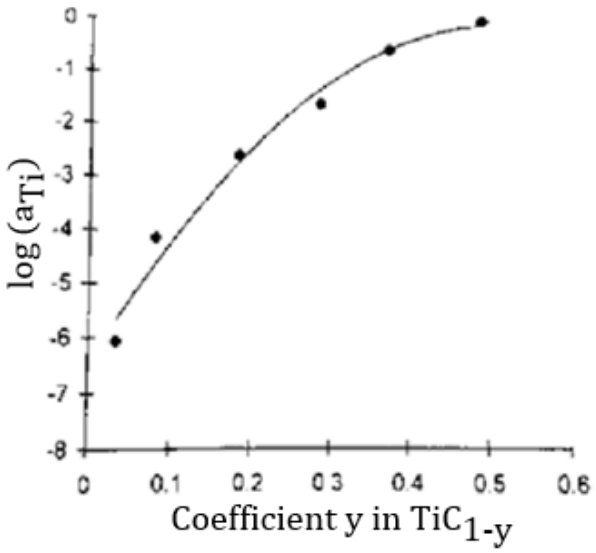


Figure 27 Activité du Ti dans les alliages en équilibre avec TiC_{1-y} à 1127°C en fonction de l'écart (y) à la stœchiométrie (Eustathopoulos et al., 1999)

L'effet sur le mouillage de certains éléments actifs (V, Mn, Nb, Mo et W), alliés au cuivre, a aussi été étudié par Naidich et Kolesnichenko, (1967) et Mortimer et Nicholas (1973). Les expériences ont montré que ces éléments ne permettent d'améliorer que faiblement le mouillage du carbone par le cuivre, contrairement au chrome et au titane. Les mêmes conclusions ont été obtenues dans une étude plus récente (Mao et al., 2016) du mouillage du graphite par des alliages d'aluminium avec 0 à 20 % massique de Si à 1000°C.

Landry et al. (1998) ont montré que l'addition du silicium à l'aluminium, empêche la formation du carbure Al_4C_3 et le remplace par le SiC, dès lors que la teneur en Si, x_{Si}, dépasse une certaine teneur. Ceci est à l'origine de la diminution de l'angle de contact final de quelques degrés (Figure 28).

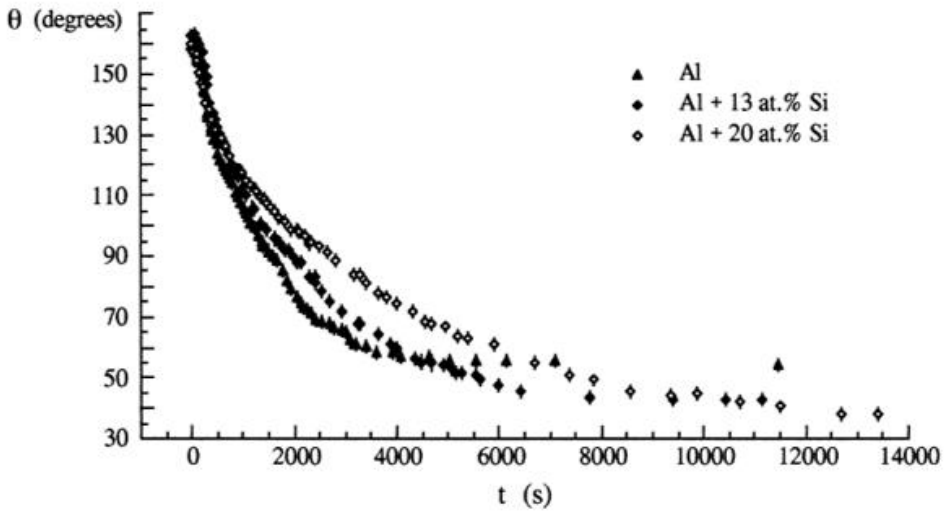


Figure 28 Angle de contact en fonction du temps à 917°C de Al, Al-13 at% Si et Al-20 at% Si sur le carbone vitreux (Landry et al., 1998)

L'addition d'une faible quantité de Ti (0,8 at%) à l'aluminium ne permet pas d'améliorer le mouillage du carbone vitreux (Figure 29). En effet, l'addition de titane a pour effet de former un carbure de titane plus mouillable que les carbures covalents (Naidich, 1981), mais dans ce cas, seul le carbure d'aluminium Al_4C_3 est présent à la ligne triple. La précipitation du TiC ne joue donc aucun rôle sur le mouillage. Cependant quand l'alliage contient plus de titane (9 – 21,5 at%), le TiC se forme au niveau de la ligne triple et contribue dans ce cas au mouillage du graphite. Des composés ternaires Ti_2AlC peuvent aussi être formés à l'interface à partir de 1000°C (Sobczak et al., 1996).

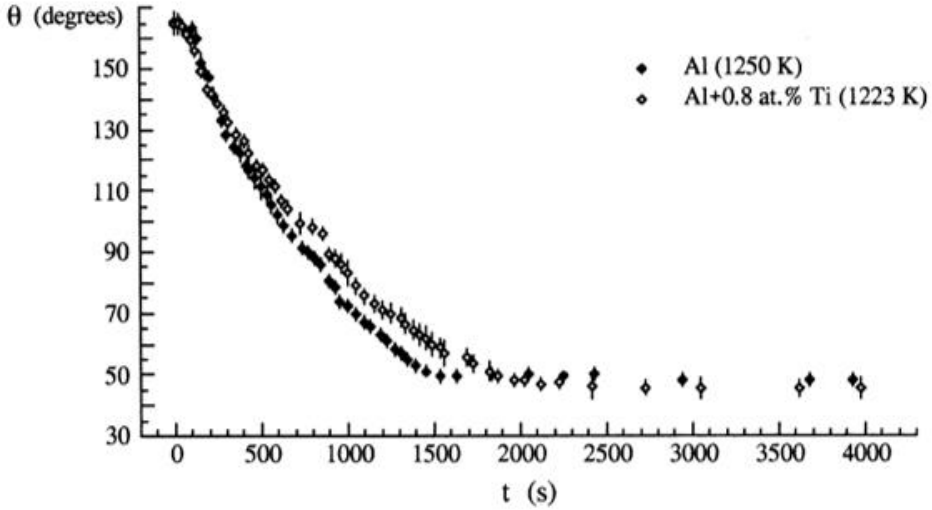


Figure 29 Angle de contact en fonction du temps de l'aluminium sur le carbone vitreux à 977°C et de l'alliage Al - 0,8%at Ti sur le carbone vitreux à 950°C (Landry et al., 1998)

Enfin, dans une étude relativement récente (Baumli et al., 2010), le mouillage parfait du graphite (ou du carbone vitreux) a été obtenu par l'aluminium liquide en utilisant des mélanges de fluorures et de chlorures (flux) comportant du titane (par exemple : NaCl – KCl – K_2TiF_6 ou MCl – K_2TiF_6). Ces flux permettent d'éliminer tous les oxydes présents sur la surface de l'aluminium liquide et fournissent à l'aluminium le titane qui se dissout dans l'aluminium et interagit avec le carbone pour former un carbure de titane en dessous de 750°C.

5. Le brasage du carbone

Dans la littérature, le brasage du carbone et des matériaux carbonés a toujours représenté un vrai défi technologique vu la complexité des phénomènes l'accompagnant, que ce soit dans le cas des assemblages hétérogènes ou homogènes.
Les brasures doivent avoir quatre caractéristiques pour engendrer des joints de qualité (Knott et Ssemakula, 2000) :

- Les joints doivent avoir les propriétés mécaniques et physiques requises en fonction de l'application, comme la ductilité, la dureté, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique et électrique, aussi bien que la résistance à la température et à la fatigue. Le coefficient de dilatation de la brasure doit être proche des matériaux à braser, ou, dans le cas où le gradient entre les substrats est important, combler la différence de coefficient de dilatation thermique (CTE).
- La température de fusion de la brasure doit être inférieure aux températures de fusion des matériaux à assembler, mais plus élevée que la température de fonctionnement de l'assemblage.
- La composition de la brasure doit être assez stable afin de ne pas avoir une séparation des constituants. En plus, la brasure doit être chimiquement compatible avec les matériaux à assembler afin d'éviter la formation de produits de réaction fragiles.
- La brasure doit permettre le mouillage des surfaces à assembler pour former un joint de qualité.

Dans cette partie, des exemples de brasures utilisées pour les assemblages homogènes carbone/carbone ou hétérogènes carbone/métal vont être présentés. Quelques techniques permettant d'améliorer les propriétés des joints obtenus vont aussi être décrites.

Il existe commercialement plusieurs brasures servant à braser les céramiques (Tableau 5), certaines brasures contiennent des éléments actifs (chrome, titane) et d'autres de l'aluminium ou du silicium.

Brasures commerciales	Composition (wt%)	T solidus (°C)	T liquidus (°C)	T brasage (°C)
Base Nickel				
BNi-2	Ni - (6-8) Cr - (4-5) Si – 3 B -3 Fe	971	999	1010-1177
BNi-3	Ni - (4-5) Si - (2,8-3,5) B	982	1038	1010-1177
BNi-7	Ni - (13-15) Cr – 10 P	888	888	927-1093
BNi-10	Ni - (10-13) Cr - 3,5 Si - 2,5 B	970	1105	1149-1200
Nicrobraz LM	Ni – 7 Cr – 3 Fe - 4,5 Si - 2,5 B	970	1000	1010-1170
Metglas MBF-1002	Ni - 32,2 Pd – 8,6 Cr - 2,7 B- 0,9 Fe	900	1010	1020-1060
Metglas MBF-1011	Pd – 40 Ni – 5 Co - 4,5 Mo – 5 Si	847	895	900-950
Nicro-B	Ni – 15,5 Cr – 4 B	1048	1091	1100-1140
TiBraze 1200	Ni - 27 Ti - 10 Al	1140	1180	1180-1220
Base Argent				
Cusil-ABA	Ag - 35,2 Cu – 1,75 Ti	780	815	830-850
Incusil-ABA	Ag - 27 Cu - 12,5 In - 1,25 Ti	605	715	740-750
Incusil-25ABA	Ag - 29,1 Cu - 24,3 In – 3 Ti	604	612	685
TiCusil	Ag - 26,7 Cu - 4,5 Ti	780	900	920-960
Base Titane				
TiBraze 375	Ti - 37,5 Zr – 15 Cu – 10 Ni	825	835	850-900
TiBraze 200	Ti - 20 Zr - 20 Cu - 20 Ni	848	856	870-900
Base Aluminium				
TiBraze Al-600	Al – 12 Si - 0,8 Fe - 0,3 Cu	577	580	650-720
TiBraze Al-665	Al - 2,5 Mg - 0,2 Si - 0,4 Fe - 0,2 Cr	610	645	700-720

Tableau 5 Principales brasures commerciales utilisées au niveau industriel pour le brasage des céramiques (Sekulić, 2013)

La plupart des brasures commerciales pour le brasage des céramiques ont des températures de fusion élevées, et par conséquent des températures de brasage élevées. Un brasage avec de telles brasures induit des contraintes thermomécaniques importantes générées au refroidissement dès la solidification de la brasure (c'est à dire dès que les substrats à braser

et la brasure sont liés). Ainsi, plus le solidus de la brasure est élevé, plus les contraintes thermomécaniques sont élevées. Dans le cas d'application à basse température, il est préférable de sélectionner des brasures à bas point de fusion afin de limiter ces contraintes.

Parmi les brasures utilisées pour le brasage de carbone et dérivés carbonés comme le diamant, les composites carbone/carbone ou encore les différents types de carbone (carbone graphite, pyrolytique, vitreux …), les alliages Cu – Sn - Ti sont intéressants. En effet, ils présentent un bon mouillage du diamant (Tableau 6) et permettent de réduire les contraintes thermomécaniques générées lors du brasage du fait de leurs bas points de fusion. Ces alliages contiennent généralement entre 10 à 15 % massique de titane, présentant une activité élevée à l'état liquide et une meilleure ductilité à l'état solide par rapport aux alliages Ag – Cu - Ti par exemple.

Métaux et alliages liquides (wt%)	**Température (°C)**	**Angle de contact θ (°)**
Sn pur	800	130
Sn - 2,9% Ti	800	40
Sn - 2,9% Ti	1100	7
Ag pur	1100	120
Ag- 28% Cu	850	120
Ag – 27% Cu - 1% Ti	850	15
Ag - 34,5% Cu - 1,5% Ti	810	45
	850	18
Cu pur	1150	140
Cu - 20% Sn - 2% Ti	1150	35
Cu - 20% Sn - 7% Ti	1150	5
Cu - 1% Cr	1150	30
Cu - 4% Cr	1150	5
Cu - 40% Mn	1100	30
Ag - 30% Mn	1100	20

Tableau 6 Angles de contact de mouillage du diamant par des métaux purs et différents alliages de brasage actifs sous vide (Naidich, 1981; Palavra et al., 2001)

Des assemblages hétérogènes diamant/acier ont ainsi été réalisés à l'aide de la brasure Cu - 10 Sn - 15 Ti (%at) à 925°C et 1050°C (Li et al., 2002). Une couche de TiC de 500 à 600 nm

d'épaisseur est formée au niveau de l'interface brasure/diamant. Elle est constituée de plusieurs grains de 50 nm en moyenne. Cela permet de relaxer les contraintes à l'interface associées à la différence de coefficient de dilatation entre le carbone et le TiC. Notons également que la nucléation et la croissance des précipités Sn - Ti provenant de la brasure, à partir de la couche TiC, forment une structure entrelacée permettant de renforcer l'interface.

L'épaisseur de la couche de carbure formée dépend du type d'alliage. Elle est de 50-100 nm dans le cas de l'alliage Cu – 15 Sn – 10 Ti et peut être de 100 - 250 nm pour les alliages Cu – 25 Sn - 15 Ti ou encore de 150 – 300 nm pour les alliages Cu - 14,4 Sn - 10,2 Ti - 1,5 Zr (wt%). Cette couche de carbure a une microstructure complexe consistant en deux types de cristaux TiC. Le premier est immédiatement formé à proximité du diamant et a une morphologie équiaxe, tandis que le deuxième type est colonnaire (Figure 30). L'épaisseur maximale de la couche de carbure est approximativement de 600 nm, obtenue après brasage à 930°C pendant 10 min.

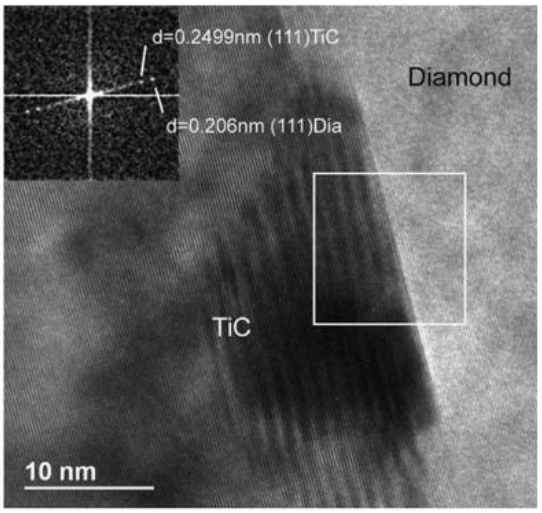


Figure 30 Image MEHR (microscope électronique haute résolution) de l'interface diamant-TiC (Klotz et al., 2008)

En remplaçant le titane par le vanadium dans les alliages de brasage à base de Cu - Ag, des joints de meilleure résistance peuvent être obtenus. En effet, l'alliage eutectique Ag -27,8 Cu contenant moins de 1 % massique de vanadium permet d'obtenir des joints de brasure dont la résistance à la flexion dépasse 200 MPa. Cet effet est dû au fait que l'argent et le carbure de vanadium ont des structures cristallines très proches. Une analyse microstructurale a pu mettre en évidence l'existence de plusieurs carbures à l'interface V_2C, V_4C_3 et V_8C_7. Toutefois, le produit de réaction V_4C_3 est le carbure responsable de la bonne adhésion de la brasure au

diamant vu que l'argent se solidifie sur ce carbure en particulier (Yamazaki et Suzumura, 2006).

Le brasage des composites C - C au titane a été étudié à l'aide de plusieurs brasures commerciales : Cu - ABA (Cu - 3 Si - 2 Al - 2,25 Ti wt%), Ticuni (Ti - 15 Cu – 15 Ni) et Ticusil (68,8 Ag - 26,7 Cu - 4,5 Ti) (Singh et al., 2005a). Une bonne adhésion a été obtenue aux niveaux des interfaces pour ces trois alliages de brasage. Cependant, les tests mécaniques ont pu montrer que le joint obtenu à l'aide de l'alliage Cu-ABA était plus résistant. Néanmoins, la brasure Ticusil a intéressé d'autres groupes de chercheurs pour le brasage d'assemblages hétérogènes composites C/C et cuivre à 910°C (K. X. Zhang et al., 2017). Certains groupes de recherche (S. Zhang et al., 2017) ont même ajouté des particules de diamant dans l'alliage Ticusil pour améliorer la résistance au cisaillement de l'assemblage, en montrant que le pourcentage de particules ajoutées avait un effet sur la résistance du joint et de l'interface.

D'autres travaux sur le brasage de matériaux carbonés se sont poursuivis (Singh et al., 2008) avec la réalisation de brasage de différents substrats : mousse de graphite poreux à haute conductivité thermique HTPoco, composites C - C P120 et titane, à l'aide de l'alliage de brasage Cusil-ABA. Ces assemblages ont été réalisés à 820°C sous vide, avec des durées de palier de 5 minutes.

Dans le cadre de travaux récents, la modification de la surface des matériaux par dépôt d'une couche de chrome a été mise en œuvre et a permis d'obtenir un bon mouillage et un bon assemblage par brasage dans plusieurs cas. On note en effet l'utilisation d'alliages actifs Ti - 23 Cu – 11 Zr – 9 Ni (wt%) (Song et al., 2018) pour le brasage de composites C/C revêtus de chrome au Ti_6Al_4V, ou l'emploi de brasures non réactives Ag - Cu (Chen et al., 2018), pour le mouillage et le brasage de graphite entre 840°C et 960°C. Ce dépôt de chrome permet d'activer la brasure dans le cas des brasures non réactives par la formation de carbures aux interfaces, mais permet aussi d'améliorer la résistance au cisaillement des assemblages.

Comme le mouillage des composites C/C est similaire au mouillage de la plupart des carbones, les mêmes alliages de brasure commerciaux utilisés pour le brasage du diamant (Tableau 5) peuvent être utilisés pour les composites C/C.

Cependant, du fait de la nature poreuse des composites, certains alliages actifs de brasure s'infiltrent dans le matériau et dégradent les substrats composites par corrosion. La protection contre l'infiltration de la brasure est donc nécessaire lors du brasage des composites, et ce en

rajoutant des couches intermédiaires entre la brasure et les substrats composites C/C (Asthana, Singh, et Sobczak 2010).

La seule étude relative aux brasures à basse température de fusion (Sn - Ag - Ti) pour le brasage du graphite a été réalisée par Yu et al. (2015). Dans ce cas, un procédé de brasage par ondes ultrasoniques a été utilisé pour l'assemblage graphite/aluminium sous air. Les vibrations ultrasoniques ont pour but de détruire les films d'oxydes à la surface de la brasure et de l'aluminium à 500°C. Le joint obtenu (Figure 31) montre la présence de fissures au niveau de la brasure. Aucune explication relative à ce phénomène n'a été proposée.

De manière générale, les contraintes thermomécaniques lors du refroidissement peuvent mener à la fissuration ou la rupture des interfaces brasées, ou des matériaux fragiles.

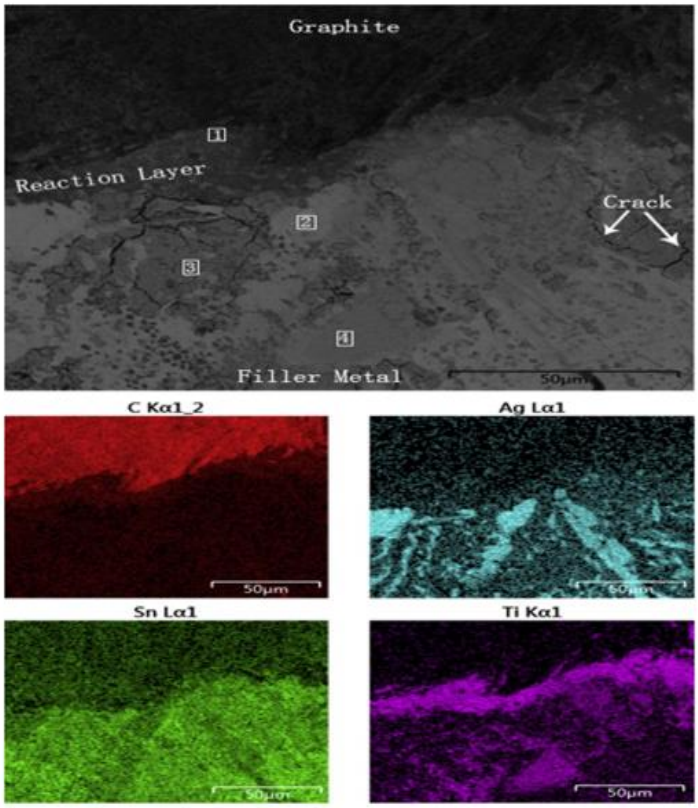


Figure 31 Image MEB de l'interface brasure/graphite et analyses EDS du C, Ag, Sn et Ti correspondantes. (Yu et al., 2015)

6. Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, le contexte de cette étude a été présenté, puis le mouillage et enfin le brasage et ses différentes techniques. Le lien entre le brasage et le mouillage a été établi. La condition nécessaire pour la réussite du brasage est la capacité de la brasure à mouiller les matériaux à assembler.

Le mouillage d'un solide par un métal liquide a été abordé d'une manière générale, afin de définir les principales grandeurs intervenant dans une étude de mouillage. Notamment l'angle de contact, les énergies de surfaces et d'interfaces et les travaux de cohésion et d'adhésion, qui sont reliés par la loi de Young. Les principaux facteurs influençant l'angle de contact (la rugosité et l'hétérogénéité de surface) ont aussi été traités dans cette partie.

Lorsqu'on s'intéresse à l'étalement de la goutte de sa position initiale à sa position finale d'équilibre, on parle de mouillage dynamique qui peut être soit non réactif, soit réactif. Dans le cas du mouillage non réactif, la viscosité et la gravité peuvent avoir un effet important sur la cinétique d'étalement du métal liquide. Dans le cas du mouillage réactif, on distingue deux types de réactivité. Il peut être de type dissolutif, cas où le métal liquide dissout le substrat solide. La réactivité peut aussi être obtenue par formation d'un composé à l'interface. Ce composé peut être soit plus mouillable que le substrat et favoriser l'étalement du métal liquide, soit moins mouillable que le substrat et ainsi freiner ou arrêter l'étalement de la goutte de métal liquide. Plusieurs modèles ont été établis afin de décrire ce type de mouillage. Dans cette étude bibliographique, on ne s'est intéressé qu'au modèle RPC (Reaction Product Control) qui est le plus pertinent par rapport aux travaux de cette thèse.

Un état de l'art du mouillage du carbone par les métaux liquides a permis de classer les métaux du groupe IB à VIA et de période 4 à 6, dans le groupe de métaux où le mouillage est de type non réactif, et où les seules interactions présentes sont dues aux faibles forces de Van der Waals. Le mouillage réactif du carbone peut se produire par dissolution ; cette catégorie concerne les métaux ferreux (Fe, Co, Ni…). Le mouillage réactif est aussi traduit par la formation de carbures à l'interface. Ces carbures peuvent être à caractère métallique quand le métal liquide est un métal de transition (Ti, V, Cr…) ou à caractère covalent dans le cas des éléments Al, Si et B. Finalement, les alliages à base de matrice non réactive et d'éléments

d’alliage réactifs permettent le mouillage du carbone. C’est d’ailleurs ce qui est généralement utilisé pour le développement des brasures.

Les principaux alliages commerciaux utilisés pour le brasage des différents types de carbone et matériaux carbonés sont présentés. On remarque que les températures de fusion et de brasage des alliages de brasage commerciaux sont assez élevées. Cela peut générer des contraintes thermomécaniques se traduisant par la rupture aux niveaux des interfaces brasées ou dans le substrat le plus fragile, en particulier dans le cas des assemblages hétérogènes.

Afin d’éviter de générer des contraintes thermiques importantes lors du refroidissement, des alliages réactifs à bas point de fusion pourraient être envisagés pour le brasage direct du carbone homogène et/ou hétérogène à condition qu’ils assurent un bon mouillage et la formation de liaisons fortes aux interfaces.

Références du chapitre 1

Ali, M., Knowles, K.M., Mallinson, P.M., Fernie, J.A., 2016. Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active braze alloys. Acta Mater. 103, 859–869. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.019

Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C., 2008. Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 °C. J. Phase Equilibria Diffus. 29, 156–162. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9247-6

Asthana, R., Singh, M., Sobczak, N., 2010. Wetting behavior and interfacial microstructure of palladium- and silver-based braze alloys with C–C and SiC–SiC composites. J. Mater. Sci. 45, 4276–4290. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4647-5

Bahari, Z., Elgadi, M., Rivet, J., Dugué, J., 2009. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram. J. Alloys Compd. 477, 152–165. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030

Barsoum, M.W., Yaroschuk, G., Tyagi, S., 1997. FABRICATION AND CHARACTERIZATION (M = Ti, Zr, Hf AND Nb) 37, 9.

Berbecaru, A., Schuster, J.C., 2005. The Liquidus Surface of the Ternary System Cu-In-Ti. Mater. Sci. Forum 502, 95–98. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.502.95

Bortolozo, A.D., Sant'Anna, O.H., dos Santos, C.A.M., Machado, A.J.S., 2007. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti2InC compound. Solid State Commun. 144, 419–421. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028

Bougiouri, V., Voytovych, R., Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2007. Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions. J. Mater. Sci. 42, 2016–2023. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1483-8

Chen, Y.-Y., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., 2000. The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 11, 279–283. https://doi.org/10.1023/A:1008917530144

Dezellus, O., 2000. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif (Material Chemistry). Institut National Polytechnique de Grenoble.

Dezellus, O., Arroyave, R., Fries, S.G., 2011. Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system. Int. J. Mater. Res. 102, 286–297. https://doi.org/10.3139/146.110472

Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2010. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. J. Mater. Sci. 45, 4256–4264. https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at high temperatures, 1st ed. ed, Pergamon materials series. Pergamon, Amsterdam ; New York.

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

Fu, W., Hu, S.P., Song, X.G., Li, J.X., Cao, J., Feng, J.C., Wang, G.D., 2017. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. Carbon 121, 536–543. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.030

Ganguly, A., Barsoum, M.W., Schuster, J., 2005. The 1300oC Isothermal Section in the Ti-In-C Ternary Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88, 1290–1296. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00240.x

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., Cleaves, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (Eds.), 2011. Encyclopedia of Astrobiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Harris, P.J.F., 2013. Fullerene-like models for microporous carbon. J. Mater. Sci. 48, 565–577. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1

Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., 1996. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. Metall. Mater. Trans. B 27, 810–828. https://doi.org/10.1007/BF02915611

Hula, R.C., Edtmaier, C., Holzweber, M., Hutter, H., Eisenmenger-Sittner, C., 2010. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. Appl. Surf. Sci. 256, 4697–4701. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.075

Ikeshoji, T.-T., 2013. Brazing of carbon–carbon (C/C) composites to metals, in: Advances in Brazing. Elsevier, pp. 394–420. https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.394

Li, Y., Bai, P., 2011. The microstructural evolution of Ti2SnC from Sn–Ti–C system by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29, 751–754. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.007

Li, Y., Bai, P., Liu, B., 2011. Effect of C/Ti ratio on self-propagating high-temperature synthesis reaction of Sn–Ti–C system for fabricating Ti2SnC ternary compounds. J. Alloys Compd. 509, L328–L330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.062

Liu, C., Klotz, U.E., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F., 2005. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System. Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 136, 1921–1930. https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x

Mehrer, H., 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer series in solid state science. Springer, Berlin ; New York.

Moon, K.-W., Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Biancaniello, F.S., Handwerker, C.A., 2000. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. J. Electron. Mater. 29, 1122–1136. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x

Mortimer, D.A., Nicholas, M., 1970. The wetting of carbon by copper and copper alloys. J. Mater. Sci. 5, 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633

Nalagatla, D.R., 2007. INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS OF COPPER SUBSTRATE ON WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN SOLDER ALLOYS 126.

Okamoto, H., 2010. Sn-Ti (Tin-Titanium). J. Phase Equilibria Diffus. 31, 202–203. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2

Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Cabioc'h, T., Bei, G.-P., Dubois, S., 2013. Formation Mechanisms of Ti_3SnC_2 Nanolaminate Carbide Using Fe as Additive. J. Am. Ceram. Soc. n/a-n/a. https://doi.org/10.1111/jace.12427

Philibert, J., 1985a. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Philibert, J., 1985b. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Rado, C., Drevet, B., Eustathopoulos, N., 2000. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system. Acta Mater. 48, 4483–4491. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00235-4

Shein, I.R., Ivanovskiĭ, A.L., 2009. Electronic and elastic properties of the superconducting nanolaminate Ti2InC. Phys. Solid State 51, 1608–1612. https://doi.org/10.1134/S1063783409080149

Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K.N., Lucas, J.P., 2000. The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints. J. Electron. Mater. 29, 1307–1311. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0130-4

Sun, H.-Y., Kong, X., Sen, W., Yi, Z.-Z., Wang, B.-S., Liu, G.-Y., 2014. Effects of different Sn contents on formation of Ti2SnC by self-propagating high-temperature synthesis method in Ti-Sn-C and Ti-Sn-C-TiC systems. Mater. Sci.-Pol. 32, 696–701. https://doi.org/10.2478/s13536-014-0252-7

Tang, Y., Li, G., 2012. Thermodynamic Study of Sn-Ag-Ti Active Filler Metals. Phys. Procedia 25, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.045

Venkatraman, M., Neumann, J.P., 1988. The Cr−Sn (Chromium-Tin) system. J. Phase Equilibria 9, 159–162. https://doi.org/10.1007/BF02890556

Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., 2007. Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au–Ni. Acta Mater. 55, 6316–6321. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.037

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006a. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006b. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006c. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Yin, F., Tedenac, J.-C., Gascoin, F., 2007. Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system. Calphad 31, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003

Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., 2009. Low-temperature instability of Ti_2SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. J. Mater. Res. 24, 39–49. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

Table des matières

1. Introduction 55

2. Matériaux 55

2.1. Substrat 55

2.2. Alliages métalliques de brasage 59

2.2.1. Alliages à basse température de fusion 59

2.2.1.1. Alliages commerciaux 59

2.2.1.2. Alliages non commerciaux 63

2.2.2. Alliages à haute et moyenne température de fusion 65

2.2.2.1. Alliages commerciaux 65

2.2.2.2. Alliages Ag-Cu-In-Ti élaborés au laboratoire 68

3. Méthodes expérimentales 73

3.1. Méthodes d'étude du mouillage 73

3.1.1. Méthode de la goutte posée 73

3.1.2. Méthode de la goutte déposée 74

3.2. Méthode d'assemblage 75

3.3. Installations expérimentales 75

3.3.1. Les fours 76

3.3.2. Le système d'acquisition et de traitement des images et vidéos 78

3.4. Caractérisation des échantillons 79

1. Introduction

Dans ce chapitre, les différents matériaux utilisés, ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre sont présentés.

2. Matériaux

Les matériaux utilisés pour les études de mouillage et de brasage sont classés en deux catégories : le substrat et les alliages de brasage.
Les propriétés de ces matériaux, ainsi que leur caractérisation à l'état brut sont détaillées dans cette première partie.

2.1. Substrat

Dans cette étude, le substrat choisi est le carbone vitreux, utilisé brut de fabrication ou poli. Le choix d'envisager le carbone vitreux non poli dans l'état brut de commercialisation avec une rugosité de surface relativement élevée répond à un besoin industriel.
Le carbone est un matériau léger, de masse volumique ρ_v , inférieure ou égale à 2,26 g/cm^3, à forte capacité thermique massique à pression constante [0,9 < Cp < 2,5 J/(g.K)], réfractaire (température de sublimation à pression atmosphérique d'environ 3600°C, température de fusion de 3900°C à 100 bars, mais oxydable dès 500°C.
Il peut se trouver sous deux formes allotropiques principales : amorphe et cristalline.

a) Le carbone amorphe

Le carbone amorphe est une forme allotropique du carbone qui n'a pas de structure cristalline, pas d'ordre à longue distance dans les positions des atomes, mais plutôt un ordre à courte distance. Les liaisons chimiques entre les atomes sont hybridées sp^2 et sp^3 avec plusieurs liaisons libres. Le carbone amorphe est dans un état thermodynamiquement métastable et les proportions des liaisons sp^2 et sp^3 sont variables. Les propriétés de ce matériau varient donc en fonction de la méthode et des conditions d'obtention (Gargaud et al., 2011).

b) Le graphite

Le graphite est une forme allotropique naturelle du carbone cristallin, il est composé d'un empilement de plans parallèles, chacun étant constitué d'un pavage régulier d'hexagones en nid d'abeille où les atomes de carbone sont hybridés sp^2 et liés par des liaisons covalentes. La liaison entre les plans est assurée par les forces de Van der Waals. La structure lamellaire du graphite explique sa faible masse volumique (2,22 g/cm^3), sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes.

Cette structure en feuillets est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques du graphite, en particulier la conductivité électrique qui est différente dans le plan des feuillets par rapport à la direction perpendiculaire.

c) Le carbone vitreux

Le carbone vitreux utilisé dans cette étude est un carbone amorphe obtenu par carbonisation de polymères (résine furanique polymérisée), suivie d'un traitement thermique, non graphitisable, résistant à la flexion et très étanche (microporosité fermées importantes). Il appartient à la famille cristalline du graphite mais avec un très grand désordre cristallographique et des vides sub-microniques qui expliquent sa faible densité de 1,5 g/cm^3 comparée à 2,22 g/cm^3 densité théorique du graphite.

La structure moléculaire du carbone vitreux n'est toujours pas très bien connue. Plusieurs modèles ont été proposés, mais aucun n'a pu entièrement expliquer ses propriétés. La découverte du fullerène et ses structures connexes a permis de construire des modèles plus satisfaisants. Le modèle le plus récemment proposé suggère que les unités structurales du carbone vitreux sont des petits amas ($\approx$ 12 nm) de type fullerène (Figure 32), composés de 5 à 7 atomes de carbone arrangés de manière à former des structures poreuses isotropes en étant plus stables que le graphite (Harris, 2013).

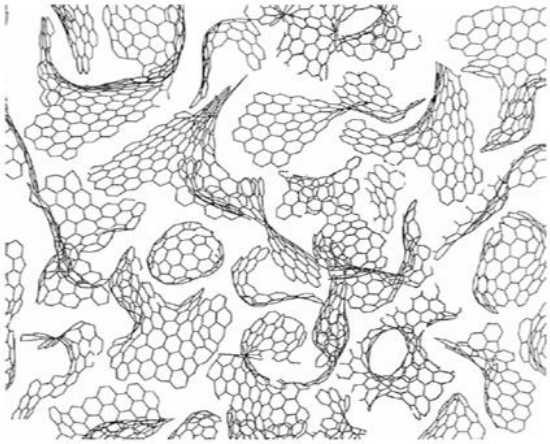


Figure 32 Illustration schématique du modèle de la structure du carbone vitreux (Harris, 2013)

Deux variantes de carbone vitreux industriel existent actuellement : V10 traité à 1000°C et V25 traité à 2500°C. Cette dernière est très stable au cours des traitements thermiques et est recommandée dans le cas de variations brutales de température ou lorsque la température d'utilisation dépasse 1000°C.

Quelques propriétés du carbone vitreux V25 (Mersen France) sont résumées dans le Tableau 7.

Caractéristique	Valeur
Densité ($g.cm^{-3}$)	1,5 à 1,55
Porosité ouverte (%)	0
Limite de rupture à la flexion (MPa)	60-80
Limite de rupture à la compression (MPa)	150-200
Module de Young ($Kg.mm^{-2}$)	2200
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} °C^{-1})	3,5
Taux de cendres (%)	0,04

Tableau 7 Propriétés du carbone vitreux V25 (Mersen France – données fabricant)

Dans cette étude, le carbone vitreux V25 (Mersen, France) est utilisé en forme de disques de diamètre d = 15 mm et d'épaisseur e = 2,5 mm. Tous les substrats sont nettoyés dans un bain à ultra-sons d'acétone puis d'éthanol pendant 5 minutes avant chaque expérience.

Le fournisseur garantit que le carbone vitreux V25 ne contient pas de porosité ouverte. L'image de la surface en 3 dimensions obtenue à l'aide du profilomètre 3D optique InfiniteFocus (Figure 33) montre l'existence de pores fermés uniquement. La taille des pores observés varie entre 1 et 60 microns.

Figure 33 Image 3D de la surface du carbone vitreux V25

Des mesures de rugosité à l'aide d'un palpeur mécanique et d'un rugosimètre ont permis de déterminer la valeur Ra = 250 nm pour le carbone vitreux brut de fabrication.
Le carbone vitreux poli est également étudié. Deux types de polissage sont réalisés :

- soit un polissage fin sur papier SiC jusqu'à 13 µm puis finition jusqu'à ¼ µm conduisant à des valeurs de Ra = 30 nm.
- soit un polissage grossier avec papier SiC (jusqu'au papier 320) conduisant à des valeurs de Ra supérieures à 400 nm.

Des caractérisations chimiques de la surface du carbone vitreux à l'état brut de fabrication et à l'état poli ont été réalisées par analyses XPS. Le carbone vitreux brut de réception présente 1 à 2 % de silicium, oxygène et azote sur 10 nm, puis 0,5 à 1 % sur 20 nm. Il faut atteindre environ 50 nm pour avoir la même analyse chimique que le carbone vitreux poli qui ne présente pas de silicium en surface. En effet, comme le montre la Figure 34-a, le signal du silicium diminue significativement au cours de l'érosion pour devenir presque nul au bout de 60 minutes d'érosion. L'analyse XPS d'un échantillon de carbone vitreux brut qui a suivi un cycle de traitement thermique de 800°C pendant 30 minutes sous vide secondaire (2.10^{-4} Pa), a montré que le signal du silicium a diminué d'un facteur deux. Ce résultat montre que le vide à haute température déstabilise la couche de pollution de surface.
La présence du silicium et de l'azote sur le carbone vitreux brut de réception serait liée au mode de fabrication du carbone vitreux V25. Lors de la fabrication de ce carbone vitreux, il y a une étape au cours de laquelle le matériau à élaborer est sous forme d'une résine et coulé dans des moules très vraisemblablement en silice puis chauffé à très haute température (supérieure à 1000°C). Noter que Mersen ne fournit aucun détail technique sur le procédé

utilisé pour élaborer le carbone vitreux V25. Il a aussi été constaté qu'un traitement thermique qui consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 800°C (comme pour les expériences de mouillage) réduit significativement la concentration de Si (ΔSi ~ 100) à la surface du carbone (Figure 34-b), réduisant ainsi le niveau de pollution de l'échantillon.

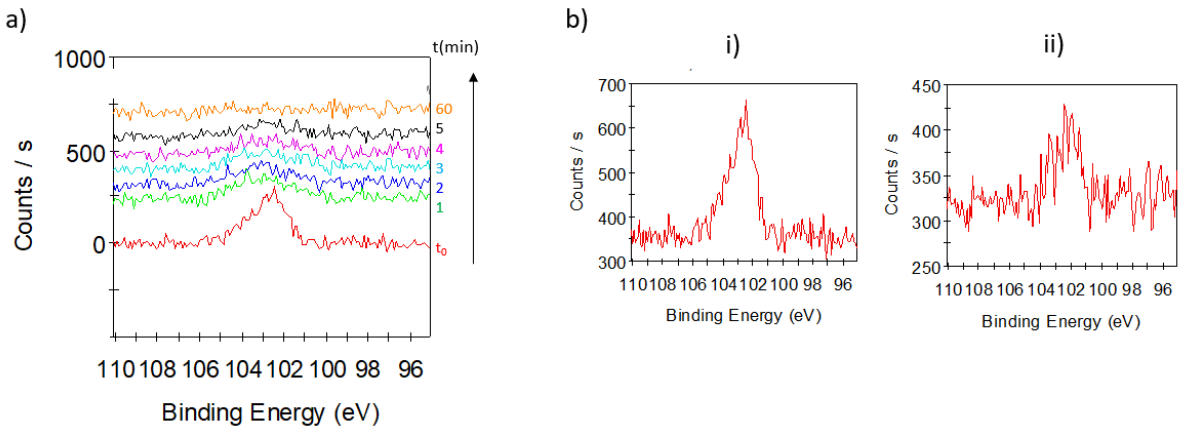


Figure 34 a) Evolution du signal Si avec le temps de l'érosion lors de l'analyse XPS de la surface du carbone vitreux V25 à l'état brut (sans polissage). b) Analyse du signal Si du carbone vitreux brut i) avant traitement thermique à 800°C et ii) après traitement thermique

2.2. Alliages métalliques de brasage

Les alliages de brasage utilisés au cours de cette étude sont classés en deux catégories : les alliages à basse température de fusion et les alliages à haute température de fusion.

2.2.1. Alliages à basse température de fusion

Cette partie concernera les alliages à basse température de fusion à base d'étain (T_f = 232°C). Les éléments actifs présents dans ces alliages sont soit le titane soit le chrome. Certains alliages sont commerciaux et d'autres élaborés spécialement à la demande, dans des laboratoires et entreprises spécialisés.

2.2.1.1. Alliages commerciaux

Des alliages à base d'étain sont disponibles commercialement, mais ils sont très peu ou non étudiés. Pourtant, leurs développeurs assurent qu'ils permettent le mouillage et le brasage de céramique. Deux alliages commerciaux ont été étudiés, l'un avec le titane comme élément actif et l'autre avec le chrome.

a) S-bond 220® (Sn-Ag-Ti)

L'alliage S-bond 220® est un alliage de brasage développé et commercialisé par S-Bond technologies. Il est disponible commercialement sous forme de fils de 1,6 mm de diamètre, de lingots ou de morceaux massifs. Quelques propriétés physiques de l'alliage S-Bond 220® sont présentées dans le Tableau 8.

Caractéristique	Valeur
Densité ($g.cm^{-3}$)	7,3
Résistance à la traction (à 25°C) (MPa)	53
Conductivité thermique W/(m*K)	48
Coefficient de dilatation ($.10^{-6}/K^{-1}$)	19

Tableau 8 Propriétés de l'alliage de S-Bond 220® (données fabricant)

La composition de l'alliage S-Bond 220® donnée par le fabriquant est décrite dans le Tableau 9. Les températures de solidus et liquidus de cet alliage sont autour de 221°C et 232°C respectivement.

	Sn	Ag	Ti	Autres éléments actifs (ex :Ga, Ce)	Autres éléments non actifs (ex : Fe, Cu , Ni)
wt%	91,5 – 93,5	3,5 - 4	3,1 – 4,1	0 – 0,2	0 – 0,1
at%	88,8 - 93,5	3,74 - 4,07	7,46 - 9,41	0 – 0,2	0 – 0,1

Tableau 9 Composition de l'alliage S-Bond 220® (données fabricant)

L'alliage S-bond 220® a été caractérisé à l'aide du MEB (Figure 35). La composition évaluée par analyses EDS correspond à l'alliage Sn - 3,51 Ag - 2,43 Ti (wt%) avec quelques traces de gallium. Les intermétalliques présents dans cet alliage sont des intermétalliques micrométriques de Sn_5Ti_6 ainsi que des intermétalliques nanométriques de Ag_3Sn.

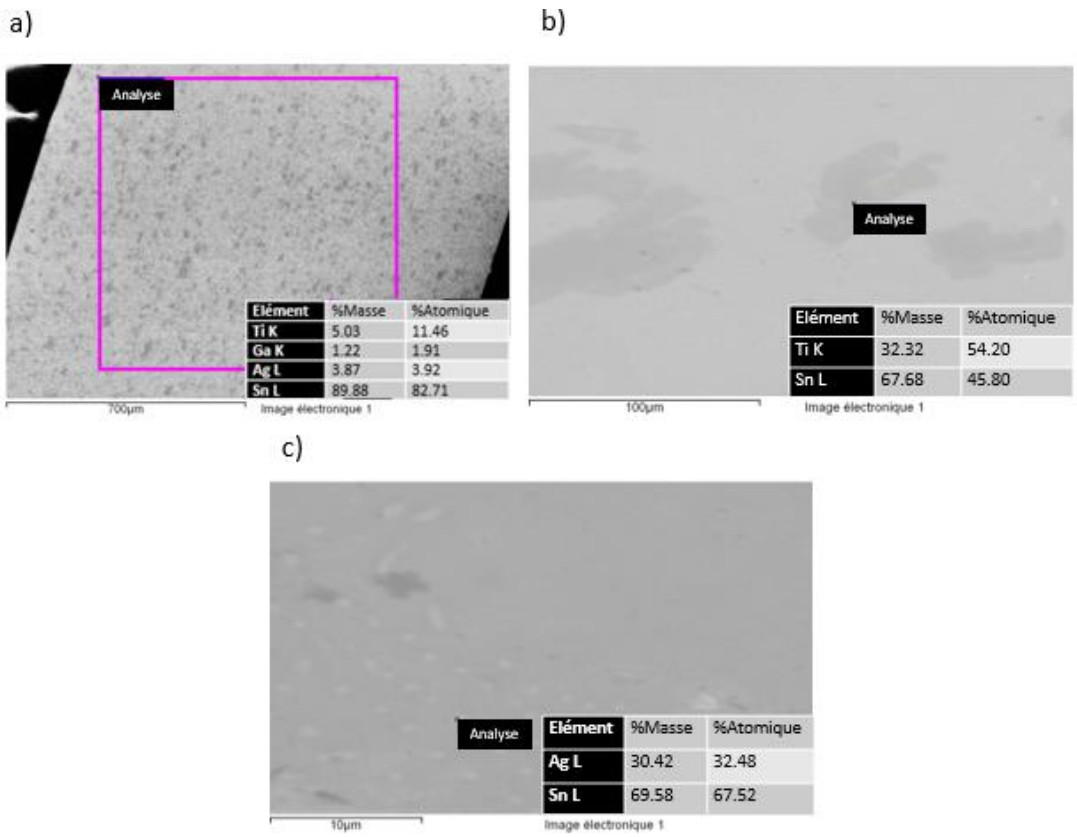


Figure 35 Image au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de l'alliage S-Bond 220® poli et analyses (EDS) de la a) composition de l'alliage, b) composition des précipités micrométriques et c) composition des précipités nanométriques

b) Alliage C-Solder® (Sn-Ag-Cu-Cr)

C-Solder® est un nouvel alliage de brasage à basse température de fusion à base d'étain développé en 2016 par CAMBRIDGE ENTREPRISE et revendu en France par GoodFellow. Cet alliage est composé d'une base étain avec 0,01 à 1 % massique de cuivre, 3 à 5 % massique d'argent et 2 à 6 % massique de chrome. Sa température de fusion est par conséquent proche de celle de l'eutectique ternaire Sn - Ag - Cu (T_e = 216°C) (Moon et al., 2000). Il a une densité de 7,4 g/cm^3.

Les fabricants de C-Solder® affirment qu'il permet d'assembler divers matériaux en carbone, y compris les fibres de carbone et les fibres de nanotubes de carbone, à la fois en combinaison carbone-carbone et carbone-cuivre. Le joint résultant est mécaniquement résistant et électriquement conducteur.

Cet alliage est disponible commercialement sous forme de fils de 1 mm de diamètre, de tiges de 10 mm de diamètres et de feuilles de 1 mm d'épaisseur et de tailles différentes.

La composition de l'alliage C-Solder® a été vérifiée à l'aide d'analyses EDS au MEB (Figure 36) qui donnent une composition moyenne de Sn - 3,44 Ag - 0,56 Cu -1,57 Cr (% massique).

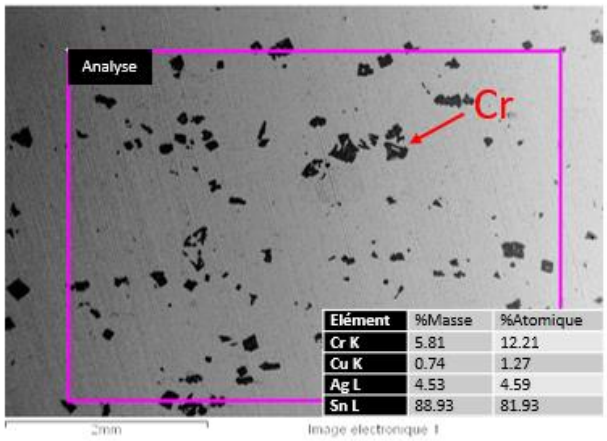


Figure 36 Image MEB de l'alliage C-Solder® et analyses EDS de sa composition

La Figure 37 montre l'existence de nombreux précipités de chrome pur de taille de quelques dizaines de micromètres. En effet, comme indiqué par le diagramme de phases Cr-Sn, la solubilité du chrome dans l'étain solide est pratiquement nulle. On note ainsi que la solubilité du chrome dans l'étain liquide, même à haute température (700°C - 800°C) est extrêmement faible. L'alliage C-Solder est donc sursaturé en chrome. Nous allons revenir sur ce point dans le chapitre 3.

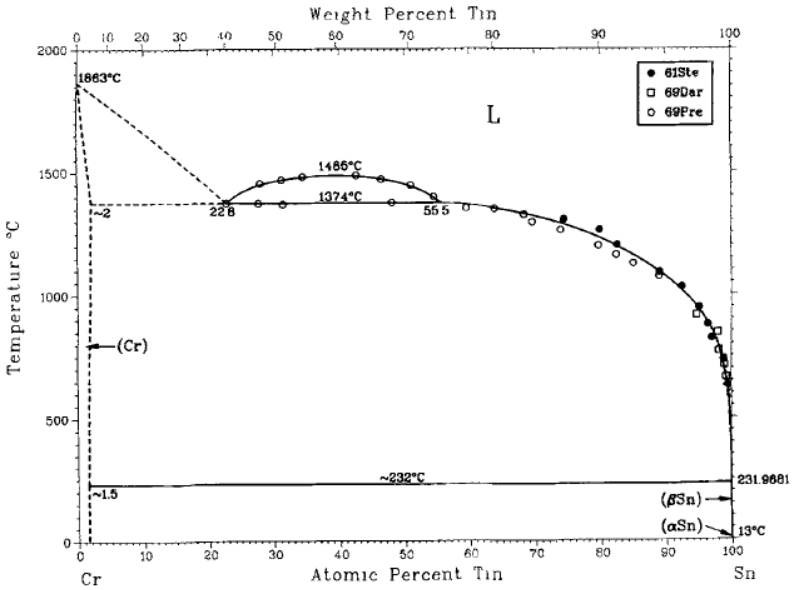


Figure 37 Diagramme de phase Cr-Sn (Venkatraman and Neumann, 1988)

2.2.1.2. Alliages non commerciaux

Afin d'étudier l'influence de l'élément actif Ti sur le mouillage et le brasage du carbone vitreux, il serait intéressant de disposer des alliages base Sn de différentes teneurs en titane. Or, de tels alliages ne sont pas disponibles commercialement. C'est pourquoi nous avons essayé d'élaborer nous-mêmes de tels alliages. Or, les tentatives d'élaboration de cet alliage en interne au laboratoire CRETA (du CNRS de Grenoble) ont échoué en raison de la complexité d'élaboration des alliages actifs au titane (réactions avec le creuset et oxydation du titane). De ce fait, nous avons demandé à d'autres laboratoires, l'élaboration de ces alliages en morceaux et en feuilles.

Mise en œuvre des alliages Sn-Ti

L'élaboration des alliages Sn-Ti a été réalisé par Neyco Vacuum & Materials. Trois compositions ont ainsi été demandées Sn - 1,2% Ti, Sn - 2,5% Ti et Sn - 4% Ti (% massique). Les alliages élaborés sont sous forme de morceaux massifs de dimensions inférieures à 2 mm.
Les températures de fusion de ces alliages sont proches de celle de l'eutectique Sn-Ti (≈ 231°C) du fait de leurs faibles teneurs en titane (voir diagramme de phases Sn-Ti, Figure 38).

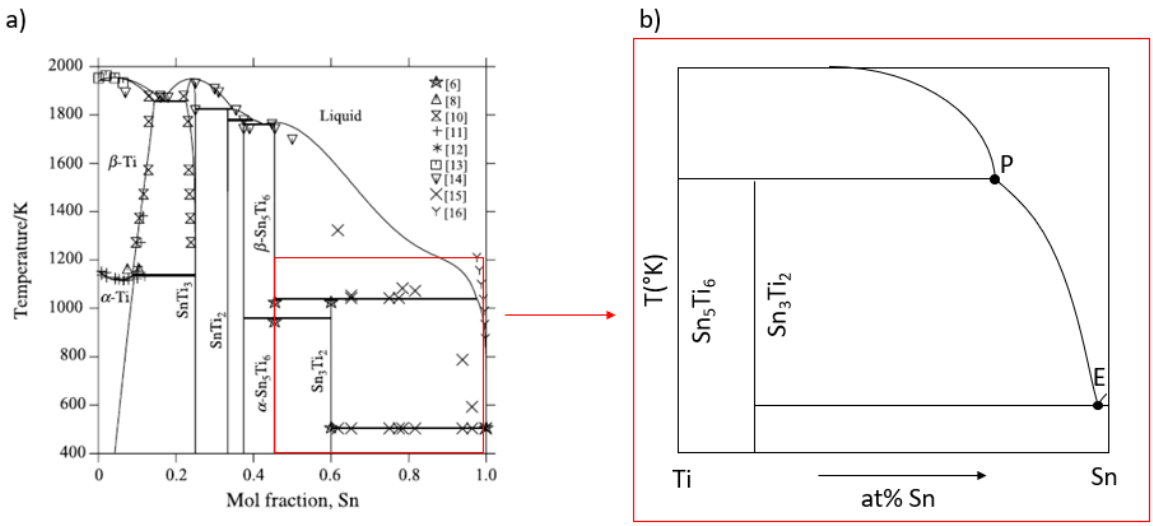


Figure 38 a) Diagramme de phase binaire Sn-Ti (Liu et al., 2005), b) Représentation schématique du diagramme de phases Ti-Sn (basée sur (Liu et al., 2005)) indiquant la composition des points E et P.

L'alliage Sn – 1,2wt% Ti réalisé par Neyco a été analysé au MEB couplé à l'EDS afin d'évaluer sa composition (Figure 39 - a). La composition obtenue est Sn - 1,8% Ti (% massique), ce qui est relativement proche de la composition demandée. On remarque aussi la présence de précipités dans l'alliage (Figure 39 - b). Les analyses montrent qu'il s'agit de précipités Sn_5Ti_6.

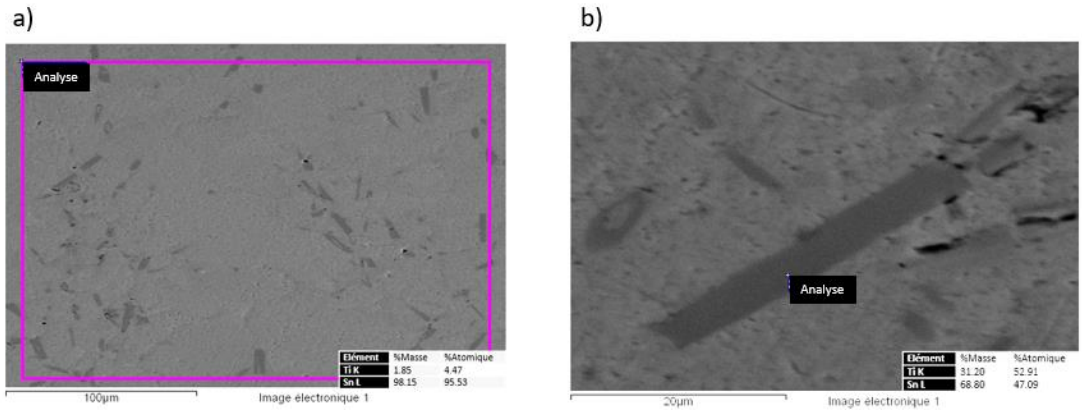


Figure 39 Images MEB l'alliage Sn-1.2 wt% Ti élaboré par Neyco a) Analyse EDS de la composition globale de l'alliage, b) Analyse EDS des gros précipités présents dans l'alliage

Les différentes compositions effectives des alliages élaborés par Neyco, analysés par EDS, sont résumées dans le Tableau 10. Dans tous les cas, la composition est proche de la composition souhaitée.

Teneurs en Ti indiquées par Neyco (wt%)	1,2	2,5	3,89
Teneurs en Ti évaluées par analysés EDS (wt%)	1,85	3,3	3,89

Tableau 10 Analyses EDS des compositions des alliages Sn-Ti élaborés par Neyco comparées aux teneurs indiquées par Neyco

Mise en œuvre des feuilles d'alliage Sn-Ti

Pour les assemblages, l'obtention de feuilles de Sn-Ti est recommandée, pour les mêmes raisons citées précédemment. Ainsi, l'élaboration de l'alliage Sn-Ti en rubans a été réalisée de la même manière que les rubans Ag-Cu-In-Ti, c'est-à-dire par trempe sur roue au laboratoire CNRS de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est. Cependant, lors de la fusion de l'alliage, l'étain couple avec le champ magnétique du creuset froid et s'éparpille à l'intérieur de ce dernier. Finalement, les rubans obtenus sont pauvres en titane car une partie de l'alliage a réagi avec la buse d'injection.

En effet, la composition initialement visée était de Sn-2,5%Ti (% massique). Toutefois, les analyses du ruban sur les deux faces (Figure 40) montrent que l'alliage n'est pas homogène et contient très peu de titane (traces et ≈ 1,1 wt% Ti) par rapport à la composition visée.

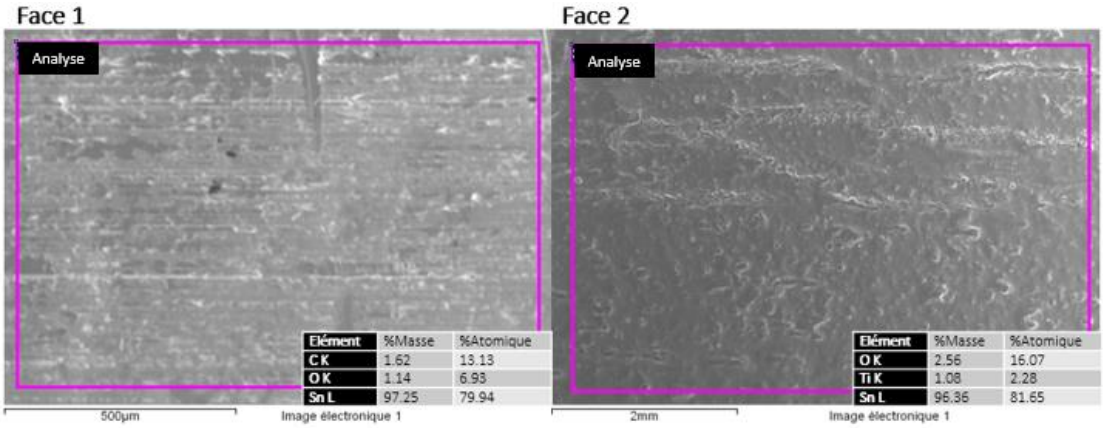


Figure 40 Images MEB et analyse EDS des compositions des deux faces des rubans Sn-Ti

2.2.2. Alliages à haute et moyenne température de fusion

Les alliages présentés dans cette partie contiennent du titane comme élément actif et ont une température de fusion moyenne à élevée. Certains alliages sont commerciaux et d'autres élaborés en interne ou dans des laboratoires externes spécialisés dans l'élaboration et la mise en forme des alliages.

2.2.2.1. Alliages commerciaux

Les alliages commerciaux utilisés sont des alliages développés et commercialisés par Morgan Advanced Materials® qui propose toute une gamme d'alliages actifs pour le brasage des céramiques et matériaux difficiles à braser. Pour cette étude, trois alliages ont été sélectionnés en fonction de leur température de fusion et de leur teneur en titane : le Ticusil®, l'Incusil-ABA® et l'Incusil-25-ABA®.

a) Alliage Ticusil®

Le Ticusil® est un alliage à base de Ag-Cu de composition eutectique, contenant du titane, suivant les compositions détaillées dans le Tableau 11.

Brasure		**Composition**			**$T_{solidus}$**	**$T_{liquidus}$**
		Ag	Cu	Ti		
Ticusil®	wt %	68,6	26,7	4,5	780°C	900°C
	at %	55,29	36,53	8,17		

Tableau 11 Composition, températures de liquidus et de solidus de l'alliage Ticusil® (données fabricant)

Les propriétés physiques de cet alliage sont décrites en Annexe 2.1. On note que le coefficient de dilatation de cet alliage ($18,5.10^{-6}$ K^{-1}) est beaucoup plus élevé que celui du carbone vitreux ($3,5.10^{-6}$ K^{-1}).

Commercialement, cet alliage est vendu sous formes de feuilles, de fils, de poudre, de pâte et de préformes.

L'alliage en feuillard (Figure 41), utilisé pour cette étude est un matériau colaminé (âme en titane et bords en alliage Cu - Ag à la composition eutectique).

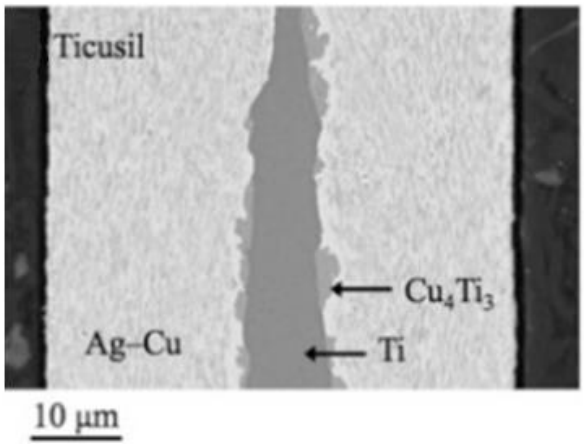


Figure 41 Image MEB de la coupe transversale du feuillet Ticusil®(Ali et al., 2016)

b) Alliage Incusil-ABA®

Cet alliage fait aussi partie de la gamme d'alliages actifs de brasage, développée par Morgan Advanced Materials. En plus de l'argent, du cuivre et du titane, cet alliage contient aussi de l'indium, un métal à très faible point de fusion (156°C), ce qui permet de baisser sa température de fusion. La composition de cet alliage est détaillée dans le Tableau 12.

Les propriétés de cet alliage sont présentées dans l'Annexe 2.1. Comme pour l'alliage Ticusil®, cet alliage est vendu sous formes de feuilles, de fils, de poudre, de pâte et de préformes.

Brasure		**Composition**				$T_{solidus}$	$T_{liquidus}$
		Ag	Cu	In	Ti		
Incusil-ABA®	wt %	59,25	27	12,5	1,25	605°C	715°C
	at %	49,52	38,31	9,82	2,35		

Tableau 12 Composition, températures de liquidus et de solidus de l'alliage Incusil-ABA® (données fabricant)

c) Alliage Incusil-25-ABA®

L'alliage Incusil-25-ABA® est un alliage de brasage commercial, développé et commercialisé par Morgan Advanced Materials®. Il est vendu sous forme de pâte contenant des poudres métalliques d'argent, de cuivre et d'indium ainsi que de l'hydrure de titane (TiH_2), dans 10 % en poids de liant organique à base d'alcool isopropyl et de propylène glycol. La composition de cet alliage est détaillée dans le Tableau 13.

Brasure		**Composition**				**$T_{solidus}$**	**$T_{liquidus}$**
		Ag	Cu	In	Ti		
Incusil-25-ABA®	wt %	43,5	29,1	24,3	3	605°C	715°C
	at %	35,51	40,33	18,64	5,52		

Tableau 13 Composition, températures de liquidus et de solidus de l'alliage Incusil-25-ABA® (données fabricant)

L'analyse chimique réalisée par le fournisseur de l'alliage Incusil-25-ABA® utilisé pour l'étude est présentée dans le Tableau 14.

Ag	43,56	**Au**	0,01	**P**	<0,002
Cu	29,1	**Ca**	0,002	**Cd**	<0,001
In	24,44	**Fe**	0,002	**Pb**	< 0,002
Ti	2,94	**Mg**	0,004	**Zn**	<0,001
Ni	0,004	**Si**	0,002	**Y**	<0,001

Tableau 14 Analyse chimique de l'alliage Incusil-25-ABA® de l'étude (wt%)

Comme cet alliage n'existe que sous forme de pâte, l'obtention de morceaux massifs nécessite l'élaboration d'un lingot dans un creuset froid pour éviter toute réactivité du titane avec le creuset. Pour ce faire, une première fusion de la pâte de brasure placée dans un creuset en alumine a été effectuée dans le four métallique autour de la température de fusion de l'alliage. Cela permet ainsi de former un lingot en conservant le titane sous la forme TiH_2, ce qui évite la réaction avec le creuset alumine. Ensuite, ce lingot non homogène est refondu dans un creuset froid à plus haute température pour homogénéisation. Cette dernière étape favorise la dissolution du titane du composé TiH_2 dans la brasure sans interaction avec le creuset.

Le lingot obtenu est de 1,7 cm de diamètre et 0,7 cm de hauteur (Figure 42). Les images au microscope optique de la section transversale du lingot ont mis en évidence la présence d'une zone homogène en haut du lingot et une zone hétérogène en bas du lingot (zone d'hauteur

d'environ 2 mm). L'analyse par EDS des compositions des deux zones (homogène et hétérogène) du lingot a montré que la zone hétérogène était enrichie de 1% massique en titane par rapport à la zone homogène. Pour les expériences de mouillage nous avons utilisé des morceaux de cet alliage extraits de la zone homogène du lingot.

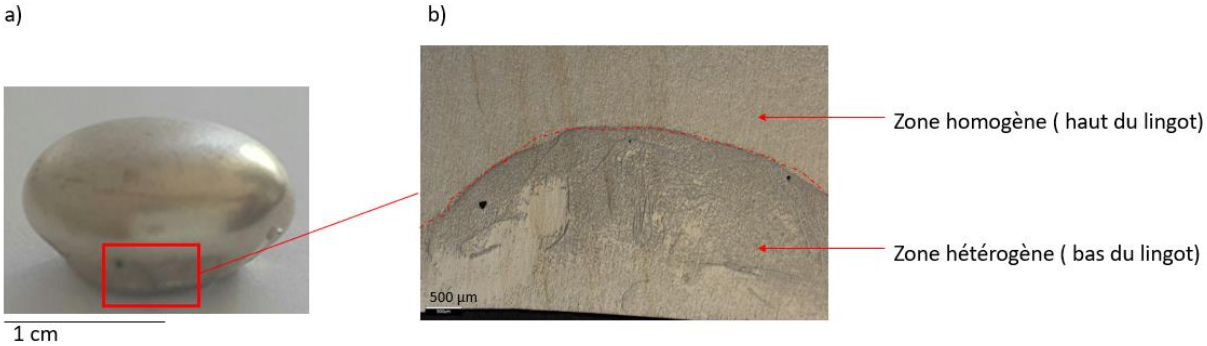


Figure 42 a) Photographie du lingot Incusil-25-ABA® élaboré par creuset froid et b) image optique de la section transversale de la zone encadrée

2.2.2.2. Alliages Ag-Cu-In-Ti élaborés au laboratoire

L'alliage réactif Ag-Cu-In-Ti de même composition visée que celle de l'alliage commercial Incusil-25-ABA a été élaboré au laboratoire sous forme de lingot ou de feuilles.

Mise en œuvre d'un lingot Ag-Cu-In-Ti

L'alliage Incusil-25-ABA® n'est disponible commercialement que sous forme de pâte. Or pour les expériences de mouillage, il est préférable d'avoir des morceaux d'alliages massifs. Un alliage Ag-Cu-In-Ti de composition détaillée dans le Tableau 15 et proche de la composition de l'alliage commercial Incusil-25-ABA® a ainsi été élaboré en creuset froid sous forme d'un lingot massif au laboratoire CRETA du Centre National de Recherche Scientifique (Grenoble, France). Cette élaboration a été réalisée à partir d'autres alliages dont nous disposions préalablement : TiCuSil® (68,8 wt% Ag – 26,7 wt% Cu – 4,5 wt% Ti), In-3 wt% Ag et de Cuivre pur.

Composition	Ag	Cu	In	Ti
wt%	43,75	29,1	24,3	2,81
at%	35,77	40,39	18,67	5,18

Tableau 15 Composition de l'alliage réactif Ag-Cu-In-Ti utilisé pour l'étude de mouillage du carbone vitreux élaboré au laboratoire CRETA en creuset froid

L'utilisation d'alliages contenant du titane (ici l'alliage Ticusil) permet de faciliter l'élaboration étant donné que cette synthèse d'alliages réactifs à partir du titane massif est très compliquée à cause de l'oxydation du titane à haute température. L'élaboration de l'alliage se fait alors en creuset froid, ce qui évite la réactivité du titane avec le creuset. La masse du lingot obtenue est de 10 g. Le lingot est ensuite caractérisé par différentes techniques.

La première étape de la caractérisation consiste à couper le lingot en deux (coupe transversale) et à le polir afin de l'observer. Ensuite, l'échantillon a été caractérisé par différentes techniques : microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par EDS.

Le lingot Ag-Cu-In-Ti réalisé au CRETA comporte également deux zones : une zone hétérogène en bas du lingot ayant un aspect différent du reste du lingot, comme dans le cas du lingot Incusil-25-ABA® élaboré en creuset froid. Cette zone hétérogène se situant en bas du lingot représente moins de 5% de la taille du lingot.

Les analyses EDS des deux zones (Figure 43) permettent de mettre en évidence la différence de composition entre les deux zones, notamment la teneur en titane qui est plus élevée dans la zone en bas du lingot.

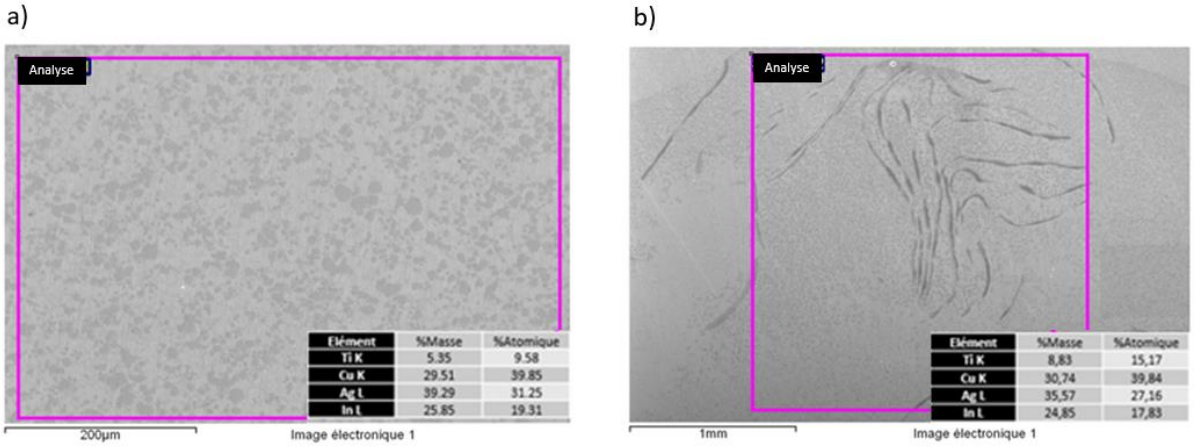


Figure 43 Images au microscope électronique à balayage (MEB) et analyses dispersives en énergie (EDS) du lingot Ag-Cu-In-Ti réalisé au CRETA : (a) Haut du lingot, (b) bas du lingot

Afin d'évaluer quantitativement cette différence de composition entre les deux zones du lingot, des analyses chimiques ont été effectuées à Eurotungstène Poudre (Groupe Umicore – Grenoble). Cependant, étant donné la petite taille de la zone hétérogène, la différence de composition entre les deux zones n'a pas pu être mise en évidence, comme le montre le Tableau 16.

	Ag (wt%)	Cu (wt%)	In (wt%)	Ti (wt%)
Haut du lingot	44,3	29,1	23,4	2,71
Bas du lingot	44,5	28,5	24,2	2,66

Tableau 16 Résultats d'analyses chimiques des deux morceaux (haut du lingot et bas du lingot Ag-Cu-In-Ti réalisé au CRETA)

Dans le cadre de la caractérisation de l'alliage étudié, des analyses ATD (Figure 44) ont aussi été effectuées sur un prélèvement de la partie homogène du lingot, permettant de determiner les températures de changement de phases et de fusion.

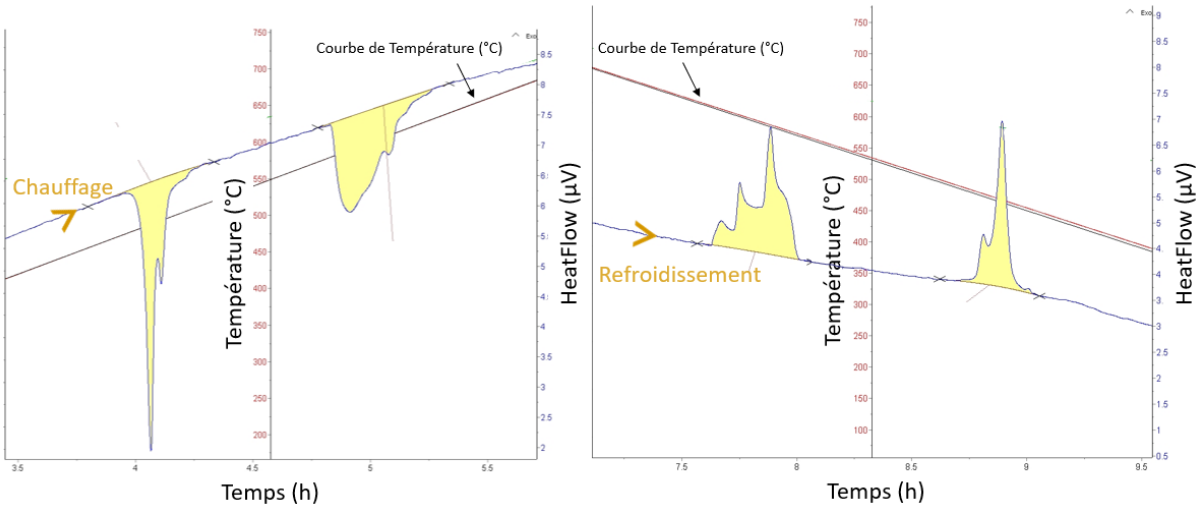


Figure 44 Analyses ATD de la zone homogène du lingot Ag-Cu-In-Ti réalisé au CRETA

Lors de la montée en température, on remarque l'existence de deux gros évènements thermiques (endothermiques). Le premier évènement qui se situe entre 470°C et 510°C correspond approximativement à l'eutectique ternaire Ag – Cu - In, et le deuxième évènement se situe entre 590°C et 630°C correspond à la température du liquidus de cet alliage.

On remarque aussi que, dans le cas des deux évènements, il y a plusieurs signaux qui se chevauchent, indiquant ainsi l'occurrence de sous-évènements thermiques.

Lors de la descente en température, on retrouve deux événements thermiques (exothermiques) avec un décalage en température d'environ 30°C par rapports aux évènements thermiques retrouvés lors de la montée en température. Ceci est dû aux phénomènes de surfusion.

Nous discuterons plus en détail ces aspects lors de l'étude de la solidification de l'alliage Ag-Cu-In-Ti en Chapitre 4 (section 4).

Pour la suite de l'étude, les échantillons seront toujours prélevés dans la partie homogène du lingot (partie haute).

Mise en œuvre de feuilles de l'alliage Ag-Cu-In-Ti

La forme d'alliage en feuilles est la forme la plus adaptée pour les expériences de brasage, car elle permet de contrôler l'épaisseur du joint en plus d'assurer la reproductibilité et la facilité de mise en œuvre.

Ainsi, l'alliage Ag-Cu-In-Ti a été élaboré sous forme de feuilles de 50 µm d'épaisseur par le laboratoire CNRS de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est, un laboratoire spécialisé dans l'élaboration de rubans et feuilles d'alliages grâce à la technologie du Melt-Spinning (trempe sur roue). Cette technique consiste en la réalisation d'une première fusion de l'alliage dans un creuset froid en cuivre, suivie d'une coulée sous pression sur roue également en cuivre à l'aide d'une buse d'injection. L'alliage Ag-Cu-In-Ti a été réalisé par cette méthode à partir d'autres alliages (Ticusil®, In – 3 wt% Ag et du cuivre pur) comme pour le lingot Ag-Cu-In-Ti (cf. mise en œuvre du lingot Ag-Cu-In-Ti), à la composition souhaitée.

L'élaboration a été réalisée par coulée sur une roue en Cu de 200 mm de diamètre et d'une vitesse tangentielle d'environ 20 m/s dans une atmosphère d'He (P = 1 bar). La buse d'éjection de pression de 150 mbar est à 150 à 200 µm de distance de la roue. La température du bain lors de la coulée : 940°C (valeur indicative mesurée avec un pyromètre visant à travers un hublot).

Les feuilles métalliques obtenues (Figure 45) sont fragiles et se sont fragmentées en filaments et en paillettes fines, ainsi seulement les morceaux intacts ont été utilisés pour les expériences d'assemblage.

Figure 45 Photographie des feuilles Ag-Cu-In-Ti réalisées par le laboratoire CNRS de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est

L'analyse par EDS de la composition des feuilles Ag-Cu-In-Ti (Tableau 17) a montré qu'il y a un écart entre la composition de cet alliage et la composition visée (celle de l'alliage Incusil-25-ABA). L'alliage en feuilles contient en effet plus d'argent et moins de cuivre que le lingot élaboré au CRETA.

Elément	Analyse des feuilles Ag-Cu-In-Ti (% massique)	Composition souhaitée (Incusil-25-ABA)	Ecart de composition
Ag	51,16	43,75	+7,45
Cu	19	24,29	-5,28
In	27,48	24,29	+3,19
Ti	2,33	2,81	-0,48

Tableau 17 Ecart de composition entre la composition de l'alliage en feuilles et la composition souhaitée (% massique)

Les rubans ont été analysés par ATD, afin de déterminer les températures de changement de phase.

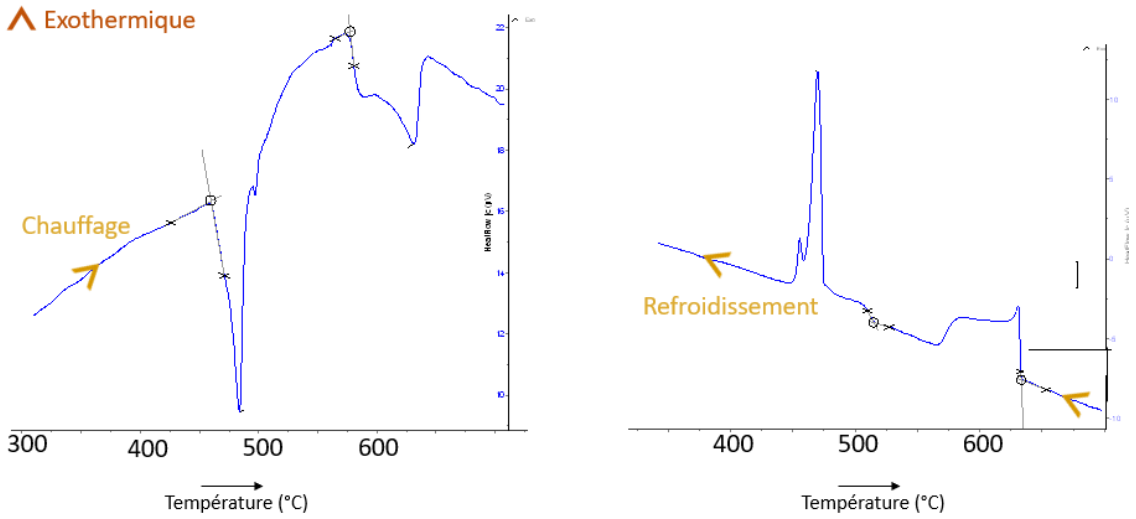


Figure 46 ATD des rubans d'alliage Ag-Cu-In-Ti

Lors de la montée en température, deux gros événements thermiques (endothermiques) sont bien distingués, un premier entre 460°C et 485°C et un deuxième entre environ 580°C et 635°C. Ils correspondent respectivement à l'eutectique ternaire Ag – Cu - In et au liquidus de l'alliage Ag-Cu-In-Ti.

Comme dans le cas du lingot de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (voir ATD Figure 44), lors de la descente en température, on retrouve ces deux gros événements thermiques (exothermiques) avec

presque le même degré de surfusion pour le pic à basse température (30 - 40°C) et pour le pic à haute température.

3. Méthodes expérimentales

Le mouillage a été étudié à l'aide des méthodes de la goutte posée et déposée et le brasage par la méthode d'assemblage en configuration sandwich. Le principe de ces techniques ainsi que les protocoles expérimentaux suivis sont détaillés dans cette partie.

3.1. Méthodes d'étude du mouillage

Plusieurs méthodes expérimentales existent afin de mesurer quantitativement le mouillage. Les deux méthodes de la goutte posée et de la goutte déposée ont été utilisées dans cette étude.

3.1.1. Méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée est une méthode classique utilisée pour étudier le mouillage des substrats par des gouttes liquides.

Cette méthode permet de déterminer les angles de contact de gauche θ_g et de droite θ_d formés entre une goutte liquide et le substrat solide ainsi que d'autres informations comme le rayon de base R de la goutte et son hauteur h (Figure 47).

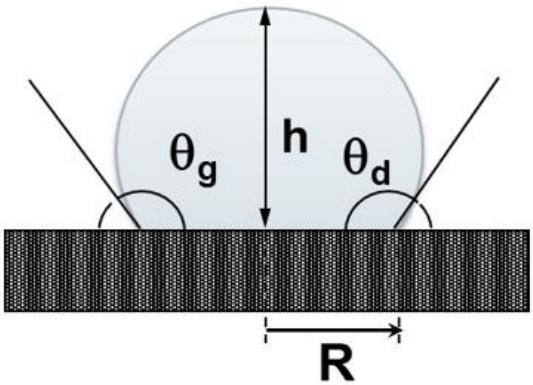


Figure 47 Définition des paramètres et dimensions obtenus à l'aide de la méthode de la goutte posée

Pour l'étude de mouillage de substrats solides par des métaux ou alliages liquides, cette méthode consiste à déposer un morceau massif de métal ou d'alliage sur un substrat solide

dans le four métallique vertical du CEA de Grenoble (LPA), appelé four de brasage, équipé d'un hublot, et à observer la fusion de ce métal ou de cet alliage et l'évolution du profil de la goutte formée lors de la montée en température et lors des maintiens isothermes. Cette observation se fait à l'aide d'une caméra placée devant le hublot.

Soulignons que la masse d'alliage ou de métal doit être inférieure à 100 mg afin de négliger l'effet de la pesanteur sur la forme de la goutte liquide.

3.1.2. Méthode de la goutte déposée

Cette méthode a été mise en œuvre dans le four métallique horizontal du laboratoire SIMAP Grenoble. Elle consiste à déposer des gouttes de métal ou alliage liquide sur un ou plusieurs substrats de petite taille sur une platine tournante dans le four à l'aide d'un piston (Figure 48). Le métal ou l'alliage à étudier est inséré préalablement dans un creuset en alumine relié à un capillaire en alumine de 0,6 mm de diamètre intérieur et 5 mm de longueur. Un piston permet de pousser le liquide et de faire sortir du capillaire une goutte liquide qui est alors déposée sur le substrat. Cette méthode est expliquée plus en détail dans la thèse de Dezellus (2000).

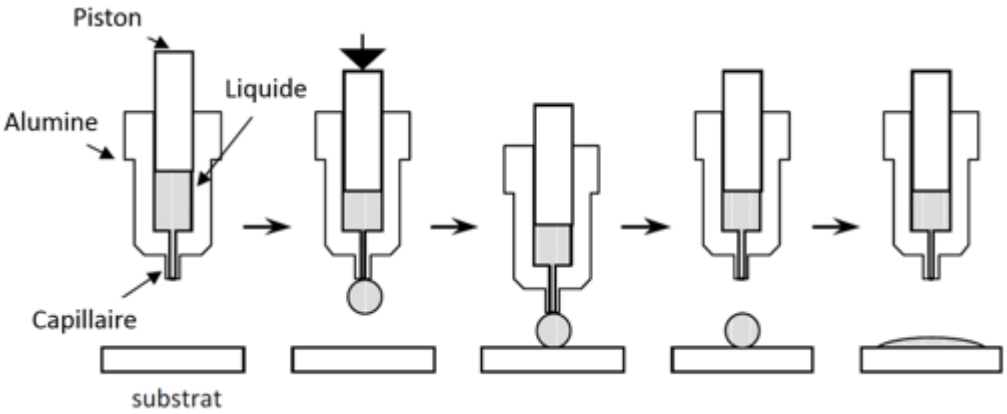


Figure 48 Etapes de dépôt de la goutte liquide sur le substrat par la méthode de la goutte déposée

Cette technique a l'avantage de mettre en évidence les phénomènes présents dès le premier contact de la goutte liquide avec le substrat, à la température voulue, en évitant les phénomènes qui peuvent se produire lors de la montée en température. En effet, dans la méthode de la goutte posée classique, le substrat et l'alliage sont en contact tout au long du chauffage, de la température ambiante jusqu'à la température d'étude. De ce fait, les interactions entre l'alliage liquide et le substrat (réactivité interfaciale, étalement de la goutte) peuvent avoir lieu avant la température d'étude.

3.2. Méthode d'assemblage

L'assemblage des substrats est réalisé par la méthode du brasage sandwich qui consiste à placer la brasure en feuille ou en pâte directement entre les substrats à assembler. Un outillage en graphite (Figure 49) a été fabriqué pour maintenir les assemblages pendant les opérations de brasage.

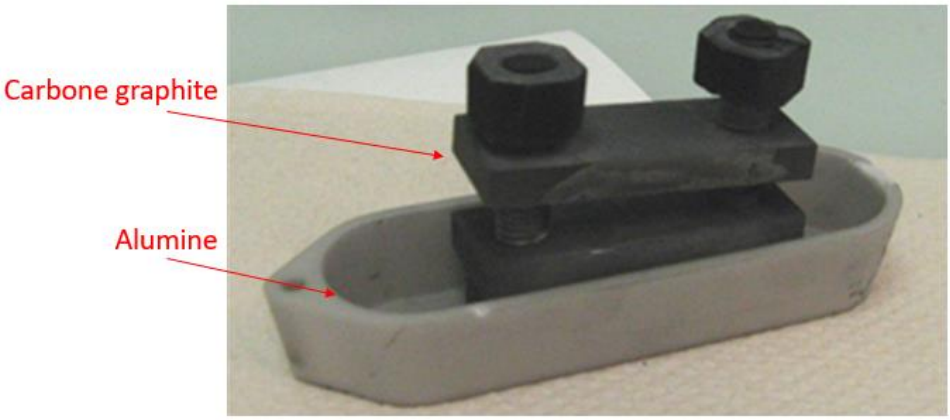


Figure 49 Outillage utilisé pour maintenir les assemblages pendant le brasage

L'ensemble est placé dans le four de brasage sous vide et soumis au cycle de brasage constitué d'une montée en température jusqu'au palier de brasage, d'un maintien à la température de brasage puis d'un refroidissement jusqu'à température ambiante.

3.3. Installations expérimentales

Les expériences de mouillage avec la méthode de la goutte posée et de brasage ont été réalisées dans le four de brasage métallique au CEA Grenoble, tandis que les expériences de mouillage avec la méthode de goutte déposée ont été réalisées dans le four métallique horizontal au SIMAP Grenoble.

Avant chaque cycle, les échantillons (métaux ou alliages et substrats) sont nettoyés dans des bains d'acétone puis d'éthanol pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

Les expériences quant à elles, sont toutes réalisées sous vide secondaire de 10^{-4} à 10^{-5} Pa.

3.3.1. Les fours

a) Four métallique LPA de brasage du CEA

Le four métallique de brasage (Figure 50) est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable à double paroi refroidie par eau. Cette enceinte est constituée de deux parties, une cloche mobile et un socle. Elle est aussi équipée d'un hublot permettant d'observer l'échantillon sur la platine à l'aide d'une caméra. Les dimensions utiles de l'enceinte sont un diamètre ϕ = 120 mm et une hauteur h = 200 mm.

Les écrans thermiques sont en molybdène (écrans placés contre l'enceinte) et en tungstène (écrans placés proche du résistor), le chauffage étant assuré par un résistor métallique à mailles de tungstène. L'enceinte est reliée à un système de pompage avec une pompe primaire sèche et une pompe secondaire turbomoléculaire qui permettent d'atteindre des niveaux de vide de 2.10^{-4} Pa au maximum mesurés à l'aide de jauges installées sur chacune des pompes.

La cloche du four s'ouvre à l'aide d'un vérin hydraulique permettant d'insérer l'échantillon sur une platine en Mo. La régulation du four est assurée par un contrôleur PID, à l'aide de thermocouples W - Re de mesure et de régulation, le premier (n°1) placé au centre de la platine à 5 - 10 mm de l'échantillon, et le deuxième (n°2) placé au niveau de la cloche à environ une dizaine de centimètres de l'échantillon, en position fermée. La température maximale théoriquement atteignable dans ce four est de 2000°C. Afin d'être plus précis pour réguler à basse température sous vide secondaire, la société ECM a modifié à notre demande l'asservissement au niveau de l'automate afin de réguler au plus proche de l'échantillon avec le thermocouple n°1.

Le refroidissement se fait à l'aide d'un groupe froid situé à côté du four par circulation de l'eau industrielle dans la double paroi du four en circuit fermé, ou à l'aide d'une turbine placée en haut de la cloche et reliée à un circuit d'argon, pour un refroidissement plus rapide. L'argon permet aussi de faire la purge dans le four avant le début du chauffage.

Le groupe de refroidissement permet aussi de refroidir la pompe secondaire.

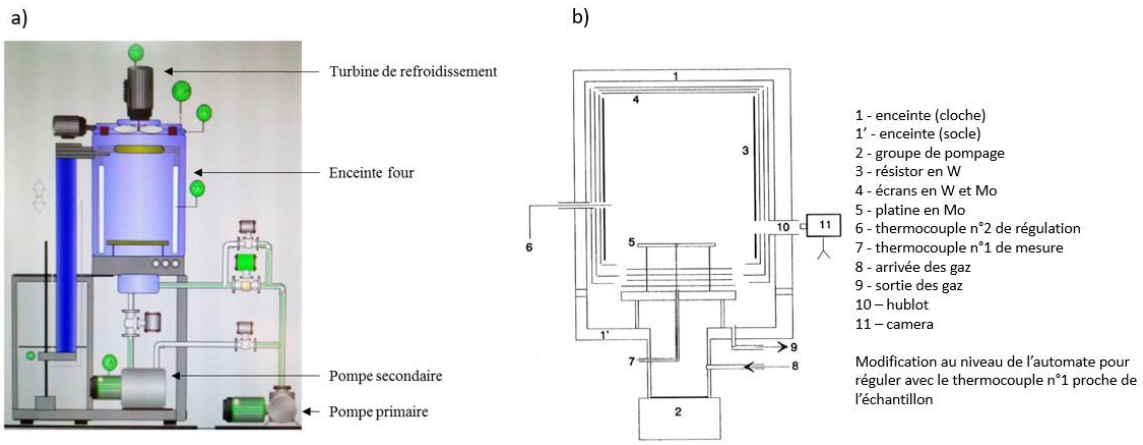


Figure 50 a) Schéma externe du four métallique de brasage b) Schéma interne du four

b) Four métallique horizontal du SIMAP

Le four métallique horizontal est constitué d'une enceinte cylindrique horizontale, en acier inoxydable, à double paroi refroidie par circulation d'eau (Figure 51). Le chauffage est assuré par un résistor en molybdène entouré d'écrans pour l'isolation thermique.

L'échantillon est placé au milieu du four sur une platine tournante en alumine. Le mécanisme rotatif et de positionnement du creuset et du capillaire peuvent être contrôlés de l'extérieur du four. Le creuset contenant l'alliage liquide est placé au-dessus de la platine rotative, et les gouttes peuvent être déposées de manière précise sur les différents substrats placés sur la platine. Les hublots présents aux deux extrémités du four permettent d'observer et filmer la procédure.

L'installation est reliée à une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile contenant des pièges à azote liquide. Cet ensemble permet d'atteindre un niveau de vide de 10^{-5} Pa et une température maximale de 1500°C. Le chauffage est contrôlé par un contrôleur PID à l'aide de deux thermocouples Pt – Pt 10% RH placés à 5 mm de l'échantillon pour la mesure et la régulation de la température.

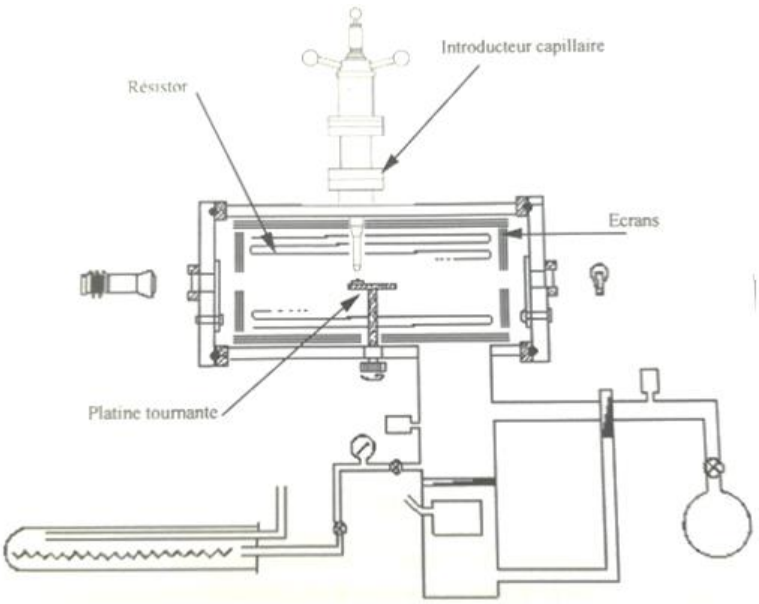


Figure 51 Schéma du four métallique horizontal (Dezellus, 2000)

3.3.2. Le système d'acquisition et de traitement des images et vidéos

La caméra est placée devant le hublot dans le cas des deux fours, afin de visualiser le profil de la goutte. Les échantillons dans le four sont éclairés à l'aide d'une lampe placée au niveau du deuxième hublot dans le four métallique horizontal, et au niveau de la caméra dans le cas du four métallique vertical de brasage, car il ne dispose que d'un seul hublot sur la face avant de l'enceinte.

Les vidéos sont enregistrées à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis developpé par KRÜSS®. Ce logiciel permet aussi de calculer les angles de contact, le rayon de base et d'autres paramètres directement à partir de la vidéo par traitement d'image.

La caméra utilisée au CEA est une caméra numérique, munie d'un objectif, directement reliée à l'ordinateur à l'aide d'une carte d'acquisition adaptée, pour l'observation et l'enregistrement de la vidéo dans le four métallique de brasage.

La caméra CDD utilisée au SIMAP est reliée à un magnétoscope qui permet d'enregistrer la vidéo sur une cassette VHS. Cette vidéo est convertie par la suite en vidéo numérique pour être traitée à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis.

3.4. Caractérisation des échantillons

Les échantillons obtenus à l'issue des expériences de mouillage et de brasage sont enrobés dans une résine époxy, avant d'être tronçonnés suivant le diamètre de la goutte perpendiculairement à l'interface et finalement polis jusqu'à 0,25 µm.
Les échantillons sont ensuite observés à l'aide du microscope Infinite focus de ALICONA® ; un instrument de mesure 3D, qui combine profondeur de champ d'un microscope optique avec balayage vertical, traversant la surface d'un échantillon. On obtient ainsi des images topographiques de haute résolution et d'une grande profondeur de champ avec un large champ de vision et une résolution verticale et latérale respectivement de 10 nm et 400 nm. Cela permet ainsi d'avoir des images de la section transversale des échantillons.

Ils sont ensuite observés au microscope optique à balayage (MEB) et MEB-FEG (Field Emission Gun) couplés à l'analyse dispersive en énergie (EDS) pour les analyses de composition des phases observées et des couches de réaction éventuellement détectées.

Certains échantillons sélectionnés ont été observés à l'aide du microscope électronique à transmission (MET) qui permet d'obtenir des images de très haute résolution et des clichés de diffraction, après une préparation minutieuse à l'échelle nanoscopique des échantillons grâce au microscope électronique à balayage d'ions focalisé (FIB). Enfin, l'outil ASTAR (NanoScale TEM Orientation Imaging Analysis) couplé au MET permet d'obtenir l'indexation et l'orientation des phases cristallographiques déterminées préalablement par DRX (diffraction de rayons X).

Références du chapitre 2

Ali, M., Knowles, K.M., Mallinson, P.M., Fernie, J.A., 2016. Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active braze alloys. Acta Mater. 103, 859–869. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.019

Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C., 2008. Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 °C. J. Phase Equilibria Diffus. 29, 156–162. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9247-6

Asthana, R., Singh, M., Sobczak, N., 2010. Wetting behavior and interfacial microstructure of palladium- and silver-based braze alloys with C–C and SiC–SiC composites. J. Mater. Sci. 45, 4276–4290. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4647-5

Bahari, Z., Elgadi, M., Rivet, J., Dugué, J., 2009. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram. J. Alloys Compd. 477, 152–165. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030

Barsoum, M.W., Yaroschuk, G., Tyagi, S., 1997. FABRICATION AND CHARACTERIZATION (M = Ti, Zr, Hf AND Nb) 37, 9.

Berbecaru, A., Schuster, J.C., 2005. The Liquidus Surface of the Ternary System Cu-In-Ti. Mater. Sci. Forum 502, 95–98. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.502.95

Bortolozo, A.D., Sant'Anna, O.H., dos Santos, C.A.M., Machado, A.J.S., 2007. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti2InC compound. Solid State Commun. 144, 419–421. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028

Bougiouri, V., Voytovych, R., Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2007. Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions. J. Mater. Sci. 42, 2016–2023. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1483-8

Chen, Y.-Y., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., 2000. The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 11, 279–283. https://doi.org/10.1023/A:1008917530144

Dezellus, O., 2000. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif (Material Chemistry). Institut National Polytechnique de Grenoble.

Dezellus, O., Arroyave, R., Fries, S.G., 2011. Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system. Int. J. Mater. Res. 102, 286–297. https://doi.org/10.3139/146.110472

Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2010. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. J. Mater. Sci. 45, 4256–4264. https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at high temperatures, 1st ed. ed, Pergamon materials series. Pergamon, Amsterdam ; New York.

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

Fu, W., Hu, S.P., Song, X.G., Li, J.X., Cao, J., Feng, J.C., Wang, G.D., 2017. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. Carbon 121, 536–543. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.030

Ganguly, A., Barsoum, M.W., Schuster, J., 2005. The 1300oC Isothermal Section in the Ti-In-C Ternary Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88, 1290–1296. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00240.x

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., Cleaves, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (Eds.), 2011. Encyclopedia of Astrobiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Harris, P.J.F., 2013. Fullerene-like models for microporous carbon. J. Mater. Sci. 48, 565–577. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1

Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., 1996. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. Metall. Mater. Trans. B 27, 810–828. https://doi.org/10.1007/BF02915611

Hula, R.C., Edtmaier, C., Holzweber, M., Hutter, H., Eisenmenger-Sittner, C., 2010. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. Appl. Surf. Sci. 256, 4697–4701. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.075

Ikeshoji, T.-T., 2013. Brazing of carbon–carbon (C/C) composites to metals, in: Advances in Brazing. Elsevier, pp. 394–420. https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.394

Li, Y., Bai, P., 2011. The microstructural evolution of Ti2SnC from Sn–Ti–C system by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29, 751–754. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.007

Li, Y., Bai, P., Liu, B., 2011. Effect of C/Ti ratio on self-propagating high-temperature synthesis reaction of Sn–Ti–C system for fabricating Ti2SnC ternary compounds. J. Alloys Compd. 509, L328–L330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.062

Liu, C., Klotz, U.E., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F., 2005. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System. Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 136, 1921–1930. https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x

Mehrer, H., 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer series in solid state science. Springer, Berlin ; New York.

Moon, K.-W., Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Biancaniello, F.S., Handwerker, C.A., 2000. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. J. Electron. Mater. 29, 1122–1136. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x

Mortimer, D.A., Nicholas, M., 1970. The wetting of carbon by copper and copper alloys. J. Mater. Sci. 5, 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633

Nalagatla, D.R., 2007. INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS OF COPPER SUBSTRATE ON WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN SOLDER ALLOYS 126.

Okamoto, H., 2010. Sn-Ti (Tin-Titanium). J. Phase Equilibria Diffus. 31, 202–203. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2

Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Cabioc'h, T., Bei, G.-P., Dubois, S., 2013. Formation Mechanisms of Ti_3SnC_2 Nanolaminate Carbide Using Fe as Additive. J. Am. Ceram. Soc. n/a-n/a. https://doi.org/10.1111/jace.12427

Philibert, J., 1985a. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Philibert, J., 1985b. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Rado, C., Drevet, B., Eustathopoulos, N., 2000. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system. Acta Mater. 48, 4483–4491. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00235-4

Shein, I.R., Ivanovskiĭ, A.L., 2009. Electronic and elastic properties of the superconducting nanolaminate Ti2InC. Phys. Solid State 51, 1608–1612. https://doi.org/10.1134/S1063783409080149

Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K.N., Lucas, J.P., 2000. The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints. J. Electron. Mater. 29, 1307–1311. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0130-4

Sun, H.-Y., Kong, X., Sen, W., Yi, Z.-Z., Wang, B.-S., Liu, G.-Y., 2014. Effects of different Sn contents on formation of Ti2SnC by self-propagating high-temperature synthesis method in Ti-Sn-C and Ti-Sn-C-TiC systems. Mater. Sci.-Pol. 32, 696–701. https://doi.org/10.2478/s13536-014-0252-7

Tang, Y., Li, G., 2012. Thermodynamic Study of Sn-Ag-Ti Active Filler Metals. Phys. Procedia 25, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.045

Venkatraman, M., Neumann, J.P., 1988. The Cr−Sn (Chromium-Tin) system. J. Phase Equilibria 9, 159–162. https://doi.org/10.1007/BF02890556

Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., 2007. Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au–Ni. Acta Mater. 55, 6316–6321. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.037

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006a. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006b. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006c. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Yin, F., Tedenac, J.-C., Gascoin, F., 2007. Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system. Calphad 31, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003

Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., 2009. Low-temperature instability of Ti_2SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. J. Mater. Res. 24, 39–49. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012

Chapitre 3 : Etude des alliages basse température de fusion

Table des matières

1. Introduction 87

2. Alliages réactifs au titane 88

2.1. Introduction 88

2.2. Etude préliminaire de mouillage du carbone vitreux par les alliages réactifs au titane 90

2.3. Cinétique d'étalement des alliages réactifs au titane sur le carbone vitreux 91

2.3.1. Effet de la teneur en titane dans l'alliage réactif sur la cinétique d'étalement 93

2.3.2. Effet de la présence de l'argent dans l'alliage sur la cinétique d'étalement 93

2.3.3. Effet de la température sur la cinétique d'étalement 95

2.3.4. Effet du polissage et de la rugosité de surface du carbone sur la cinétique d'étalement 96

2.4. Caractérisation des alliages et des interfaces réactionnelles 98

2.4.1. Microstructure de solidification 98

2.4.2. Analyse des interfaces réactionnelles 101

3. Alliage réactif au chrome 106

3.1. Introduction 106

3.2. Etude préliminaire de mouillage du carbone vitreux par l'alliage réactif au chrome 108

3.3. Cinétique d'étalement de l'alliage C-solder sur le carbone vitreux 110

3.3.1. Effet de la température sur la cinétique d'étalement 112

3.3.2. Effet du polissage et de la rugosité de surface du carbone sur la cinétique d'étalement 114

3.4. Caractérisation de l'alliage et de l'interface réactionnelle 115

3.5. Etude de la formation et croissance de la couche de réaction 119

4. Conclusion sur le mouillage et la réactivité entre le carbone vitreux et les alliages à basse température de fusion _____ 121

5. Essais préliminaires de brasage homogène et hétérogène du carbone vitreux____ 122

5.1. Introduction_____ 122

5.2. Brasage homogène du carbone par l'alliage C-Solder _____ 123

5.3. Brasage hétérogène du carbone par l'alliage C-Solder_____ 126

5.3.1. Assemblage hétérogène carbone vitreux/CrCo _____ 126

5.3.2. Assemblage hétérogène carbone vitreux/TA6V _____ 129

6. Conclusion sur le brasage du carbone vitreux par l'alliage basse température réactif C/Solder et perspectives _____ 132

1. Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude du mouillage et du brasage du carbone vitreux par des alliages à basse température de fusion à base d'étain sélectionnés et présentés dans le chapitre 2. On distingue deux types d'alliages : les alliages réactifs au titane et les alliages réactifs au chrome. L'élément majoritaire de ces alliages étant l'étain, la température de fusion reste proche de celle de l'étain pur (232°C). Les compositions, les formes et les modes de réalisation de ces alliages sont détaillés dans le Tableau 18**.**

Type d'alliage	**Alliage**	**Composition (% massique)**					**Forme de l'alliage & mode de réalisation**
		Sn	**Ti**	**Cr**	**Ag**	**Cu**	
Alliages réactifs au **titane**	Sn-1,2wt%Ti	98,8	1,2	-	-	-	Alliages élaborés en « pellets/pastilles »
	Sn-2,5wt%Ti	97,5	2,5	-	-	-	
	Sn-4wt%Ti	96	4	-	-	-	
	S-Bond 220®	94,04	2,43	-	3,51	-	Alliages commerciaux en fils
Alliage réactif au **chrome**	C-Solder ®	93,23	-	2,87	3,46	0,44	

Tableau 18 Différents types d'alliages réactifs basse température de fusion utilisés pour l'étude de mouillage du carbone vitreux

Il s'agit d'une part de quatre alliages réactifs au titane, dont trois élaborés (voir chapitre 2) et un alliage commercial (S-Bond) et d'autre part d'un alliage réactif au chrome également commercialisé (C-Solder).

Le substrat étudié dans tout ce chapitre est le carbone vitreux non poli (Ra = 250 nm), un choix imposé par la condition industrielle de brasage du carbone vitreux à l'état brut.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude des alliages réactifs au titane. Des expériences préliminaires de mouillage du carbone vitreux sont présentées afin de définir le domaine de température de l'étude cinétique d'étalement réactif.

Ensuite, la cinétique d'étalement est étudiée lors d'expériences de mouillage à 900°C, température du domaine sélectionné. Les effets de la teneur en titane, de la présence d'argent et de la température sur la cinétique d'étalement sont également étudiés.
Enfin, la réactivité interfaciale des systèmes alliages réactifs au titane / carbone vitreux est présentée avec une caractérisation fine des interfaces.

La deuxième partie du chapitre s'intéresse à l'étude du mouillage du carbone vitreux par l'alliage réactif au chrome. Après une étude préliminaire, la cinétique d'étalement de cet alliage sur le carbone vitreux ainsi que la caractérisation fine des interfaces sont présentées. Enfin, une étude de la cinétique de croissance de la couche de réaction est également réalisée.

La troisième partie de ce chapitre présente des essais préliminaires de brasage homogène et hétérogène du carbone à l'aide de l'alliage de brasage basse température sélectionné à partir des études précédentes.

2. Alliages réactifs au titane

2.1. Introduction

Pour étudier le mouillage, la cinétique d'étalement ainsi que la réactivité interfaciale des alliages réactifs au titane, des expériences préliminaires sont réalisées permettant de déterminer le domaine de température de l'étude. Ensuite, la cinétique d'étalement de ces alliages sur le carbone est étudiée, suivie par la caractérisation fine des interfaces.
Cependant, avant de présenter les résultats des expériences de mouillage, des calculs thermodynamiques préliminaires de détermination de la teneur minimale de titane dans l'alliage Sn-Ti nécessaire pour la formation d'une couche de TiC à l'interface, sont présentés. En effet, comme énoncé dans le chapitre 1, le mouillage du carbone par les alliages réactifs au titane n'est possible que si une couche de TiC est formée à l'interface alliage/carbone. Rappelons que, dans ce cas de mouillage réactif, l'angle de contact varie de l'angle de contact d'équilibre sur la surface du carbone non réagi (θ_c) à l'angle d'équilibre sur le produit de réaction TiC (θ_{TiC}) avec $\theta_{TiC} < \theta_c$.
Pour cela, on considère la réaction de formation du TiC à l'interface Sn-Ti/carbone :

((Ti)) + <C> → <TiC> *(1)*

Où ((Ti)) désigne le titane dissous dans l'étain liquide, <C> et <TiC> désignent le carbone et le TiC respectivement dans leur état solide pur.

En exprimant la condition de l'équilibre thermodynamique de la réaction (1), la fraction molaire limite de titane x_{Ti}^{*} dans l'alliage liquide Sn-Ti, pour la formation du carbure TiC, a été calculée en fonction de la température :

$$x_{Ti}^{*} = \boldsymbol{exp}\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{TiC}}^{0} - \Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Ti} - \overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{(Ti)}^{xs}}{\boldsymbol{RT}}\right) \qquad (2)$$

Avec $\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{TiC}}^{0}$ l'enthalpie libre de formation du carbure TiC à partir du carbone solide et du titane solide pur, $\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Ti}$, l'enthalpie libre molaire de fusion du titane et $\overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{(Ti)}^{xs}$ l'enthalpie libre partielle d'excès du titane dans l'alliage liquide. Tous les détails du calcul de x_{Ti}^{*} sont donnés en Annexe 3.1.

La Figure 52 présente les valeurs de x_{Ti}^{*} dans l'alliage Sn-Ti pour le domaine de température 230°C - 930°C.

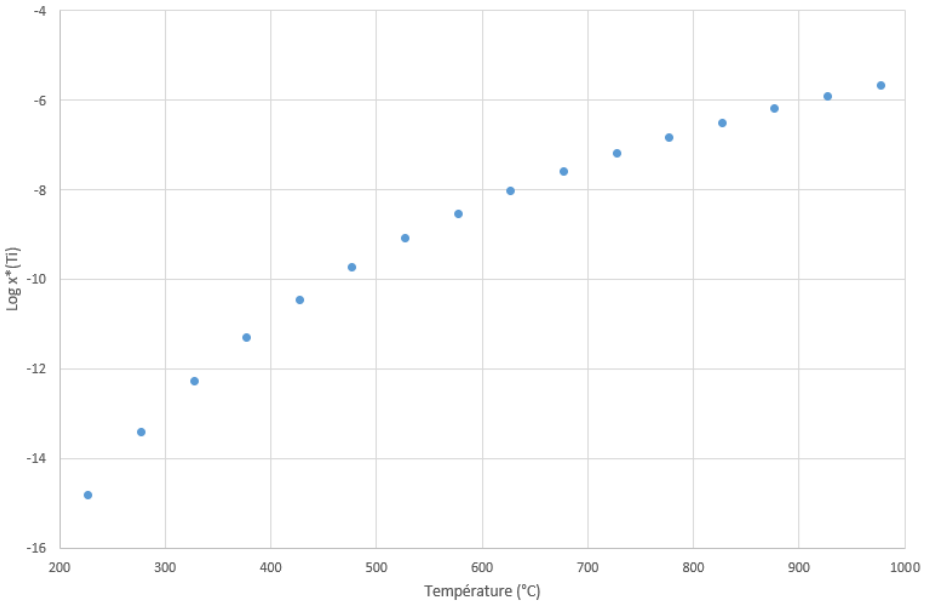


Figure 52 Variation de la fraction molaire minimale de titane x_{Ti}^{*} dans l'alliage liquide Sn-Ti pour la formation du carbure TiC à l'interface Sn-Ti/C en fonction de la température

La Figure 52 montre que la fraction molaire limite x_{Ti}^{*} pour la formation du TiC, nécessaire au mouillage et au brasage du carbone par les alliages Sn-Ti, est comprise entre environ 2.10^{-15} à 230°C et 2.10^{-6} à 930°C. Tous nos alliages Sn-Ti ont une teneur en titane supérieure ou égale à 3.10^{-2}, qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la teneur limite de réactivité.

De ce fait, le mouillage du carbone par les alliages Sn-Ti devrait être possible par formation de la couche TiC à l'interface dans ce domaine de température.

2.2. Etude préliminaire de mouillage du carbone vitreux par les alliages réactifs au titane

Une première expérience de mouillage est réalisée avec l'alliage Sn-4wt%Ti afin de déterminer les domaines de température de mouillage et d'étalement de l'alliage sur le substrat. Cette expérience est réalisée par la méthode de la goutte posée (voir chapitre 2) dans le four métallique sous vide (2.10^{-4} Pa). L'alliage est déposé sur un substrat de carbone vitreux à l'intérieur du four et le processus est filmé à l'aide de la caméra placée devant le hublot de ce dernier.

Le chauffage commence à partir de la température ambiante jusqu'à des températures supérieures à 900°C, avec des vitesses de chauffage de 10°C/min jusqu'à 500°C puis 20°C/min pour la suite du chauffage.
Pour cette expérience, un morceau d'étain pur est placé à côté du morceau d'alliage Sn-4%wt Ti sur le substrat carbone vitreux comme montré sur la Figure 53-a.

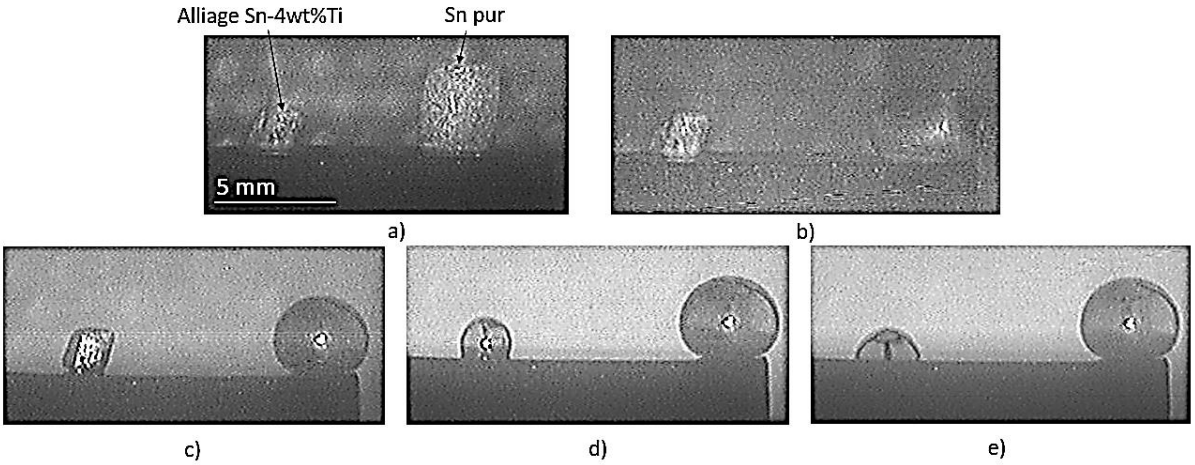


Figure 53 Différentes étapes de l'expérience préliminaire de mouillage du carbone vitreux par l'alliage Sn-4wt%Ti, et comparaison avec Sn pur : a) Étape initiale T = T ambiante, b) Fusion de Sn, T ≈ 232°C, c) Début de formation de la goutte Sn-4wt%Ti, T = 750°C, d) Formation de la goutte Sn-Ti, T = 830°C/t = 0s, e) Etalement de la goutte, T = 830°C/t = 250 s

Lors de la montée en température, on observe la fusion de l'étain pur vers 232°C (Figure 53-b), tandis que la formation d'une goutte circulaire de l'alliage Sn-4wt%Ti est observée vers 830°C (Figure 53-d). Notons que la température de fusion de l'alliage Sn-4wt%Ti est d'environ 300°C (Okamoto, 2010). Cette différence de comportement entre Sn pur et l'alliage Sn-Ti vis-

à-vis de la formation d'une goutte circulaire est due à l'oxydation du titane présent dans l'alliage conduisant à la formation d'une croute surfacique d'oxydation. L'angle de contact de la goutte d'alliage à cette température (830°C) est de 120°. Dès que la goutte est formée, un maintien isotherme est réalisé afin d'observer l'étalement de la goutte d'alliage liquide sur le substrat solide (Figure 53-e). Cet étalement débute et se poursuit au cours du maintien isotherme jusqu'à ce que l'angle de contact entre le substrat et la goutte étalée atteigne une valeur constante, appelée angle d'équilibre. On note que la goutte d'étain reste toujours circulaire et ne s'étale pas lors du maintien isotherme (Figure 53-d et e).

Une expérience similaire a aussi été réalisée avec l'alliage S-Bond 220 et les résultats obtenus sont identiques aux résultats obtenus avec l'alliage Sn-Ti.
A l'issue de ces expériences préliminaires de mouillage, les gouttes d'alliages réactifs au titane (Sn-4 wt% Ti et S-Bond 220) sont bien étalées sur le carbone vitreux (angle de contact θ ≈ 60° au bout de 250 s à 830°C) et bien adhérentes, tandis que la goutte d'étain pur ne mouille pas (θ ≈ 120°) et n'adhère nullement au carbone (Figure 54).

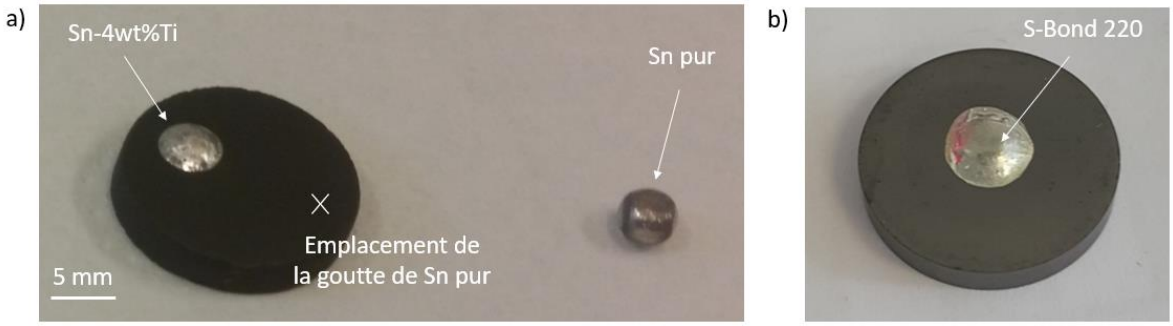


Figure 54 Photographies des échantillons a) Sn-Ti/carbone vitreux et Sn pur, b) S-Bond/carbone vitreux après les expériences préliminaires de mouillage

2.3. Cinétique d'étalement des alliages réactifs au titane sur le carbone vitreux

Le mouillage du carbone vitreux par les alliages réactifs au titane (Sn-Ti et S-Bond 220) a été étudié par la méthode de la goutte posée afin de déterminer les cinétiques d'étalement de ces alliages sur le carbone vitreux.

L'observation des gouttes d'alliage lors de leur étalement sur le substrat de carbone permet de tracer la variation des angles de contact et des rayons de base en fonction du temps de maintien isotherme à une température donnée. Les courbes obtenues permettent de déterminer la cinétique d'étalement de l'alliage sur le substrat de carbone vitreux.

Rappelons qu'avec cette méthode, l'étalement de l'alliage peut commencer dès la fusion de l'alliage. Ainsi, lors de la montée en température (de la température de fusion jusqu'à la température de maintien isotherme) on peut avoir un étalement plus ou moins important de l'alliage liquide.

Afin de limiter au maximum l'étalement du liquide avant d'atteindre la température du palier isotherme, l'échantillon a été chauffé à partir de 500°C avec la vitesse maximale de chauffe permise par l'installation (20°C/min). Le but est de commencer la cinétique d'étalement isotherme à partir d'un angle de contact le plus élevé possible.

A titre d'exemple, la Figure 55 montre que l'angle de contact diminue et le rayon de base de la goutte augmente en fonction du temps de maintien isotherme à 900°C.

Pour toute la suite du chapitre, on note que des erreurs de mesure de l'angle de contact de ± 5° et du rayon de base de ± 0,2 mm (valeurs estimées), sont à prendre en compte sur tous les graphes.

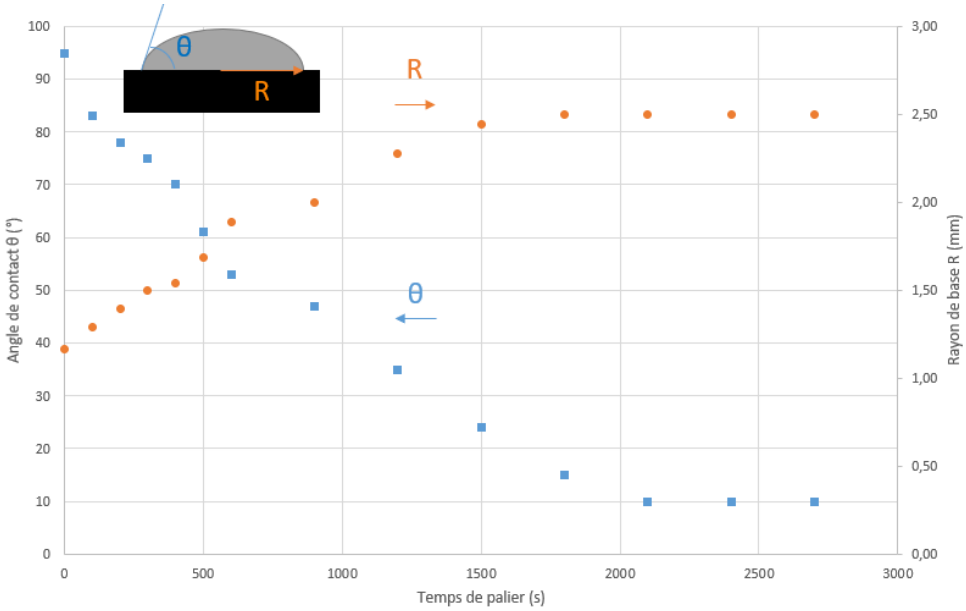


Figure 55 Variation de l'angle de contact Θ et du rayon de base R de la goutte d'alliage Sn - 2,5 wt% Ti en fonction du temps, lors du mouillage du carbone vitreux à 900°C

La cinétique d'étalement peut dépendre de plusieurs paramètres. L'étude des effets de certains paramètres tels que la teneur de l'alliage en élément actif, l'addition de l'élément argent dans l'alliage, la température des expériences de mouillage ou encore l'effet du polissage et de la rugosité du carbone vitreux est présentée dans la suite de cette section.

2.3.1. Effet de la teneur en titane dans l'alliage réactif sur la cinétique d'étalement

Afin de déterminer si la teneur de titane dans l'alliage Sn-Ti a un effet sur la cinétique d'étalement des alliages sur le carbone vitreux, le mouillage du carbone par les alliages Sn-1,2wt% Ti, Sn- 2,5wt% Ti et Sn- 4wt% Ti a été étudié à une température de 900°C, lors des maintiens isothermes de 50 minutes.

La Figure 56 montre que les évolutions des angles de contact des différents alliages Sn-Ti au cours des maintiens isothermes sont similaires malgré une augmentation de la teneur du titane d'un facteur supérieur à 3 (entre 1,2 %Ti et 4 %Ti). Notons que lorsque la teneur en Ti varie entre 1,2 à 4 wt % Ti, l'activité thermodynamique du Ti dans l'alliage liquide Sn-Ti à 900°C varie de $7{,}4.10^{-4}$ à $1{,}8.10^{-3}$ (voir Annexe 3.2).

Ainsi, les teneurs en titane comprises entre 1,2 à 4 % en masse dans les alliages Sn-Ti ne modifient pas considérablement la cinétique d'étalement de ces alliages sur le carbone vitreux. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux des travaux de Fu et al. (2017).

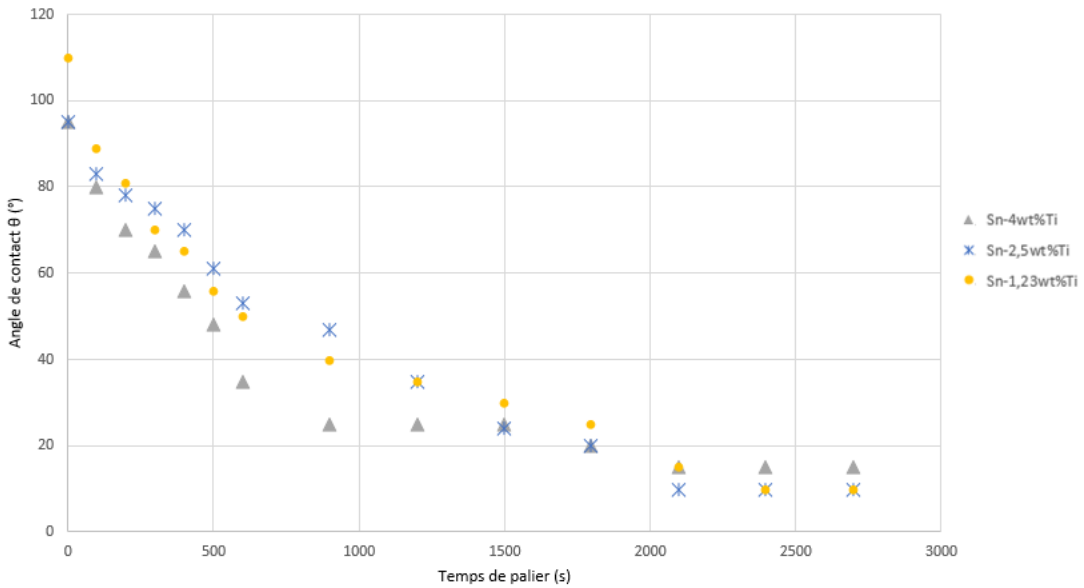


Figure 56 Variation de l'angle de contact Θ au cours du temps des alliages Sn-Ti à 900°C – 50 min

2.3.2. Effet de la présence de l'argent dans l'alliage sur la cinétique d'étalement

Les alliages S-Bond 220 et Sn-2,5 wt% Ti ont approximativement la même teneur en titane, mais l'alliage S-Bond contient en plus 3,51 % massique d'argent (voir Tableau 18). Pour savoir

si l'addition de l'argent dans l'alliage Sn-Ti a un effet sur le mouillage du carbone vitreux, les cinétiques d'étalement des deux alliages sur le carbone vitreux à 900°C ont été comparées.

La Figure 57 montre que les cinétiques d'étalement des deux alliages à 900°C sont similaires. Ainsi, l'addition d'argent à l'alliage Sn-Ti n'a pratiquement aucun effet sur la cinétique d'étalement de cet alliage sur le carbone vitreux. D'après l'étude de (Tang and Li, 2012), une variation de 0 à 40 % massique de la teneur en Ag dans l'alliage Sn - Ag - 0,8 wt % Ti conduit à une augmentation de l'activité du Ti de seulement quelques pourcents à 500°C, ce qui est clairement négligeable.

Dans notre cas, la teneur en Ag varie de 0 % (Sn-2,5 wt% Ti) à 3,51 wt % (S-Bond), ce qui correspond à une augmentation de l'activité du Ti encore plus négligeable. Cette augmentation de l'activité du Ti est presque insignifiante par rapport à l'augmentation d'un facteur 2,5 lorsque la teneur en Ti dans l'alliage binaire Sn-Ti augmente de 1,2 wt % à 4 wt % Ti. Nous avons vu précédemment qu'une telle augmentation n'avait pratiquement pas d'effet sur la cinétique d'étalement. Il n'est donc pas étonnant que l'effet de l'argent sur la cinétique d'étalement soit également négligeable comme nous l'avons constaté expérimentalement. Cependant, comme nous le verrons dans la section 2.4, l'addition de l'argent à l'alliage Sn-Ti conduit à la formation des précipités de Ag_3Sn qui ont un rôle de durcissement structural (Sigelko et al., 2000).

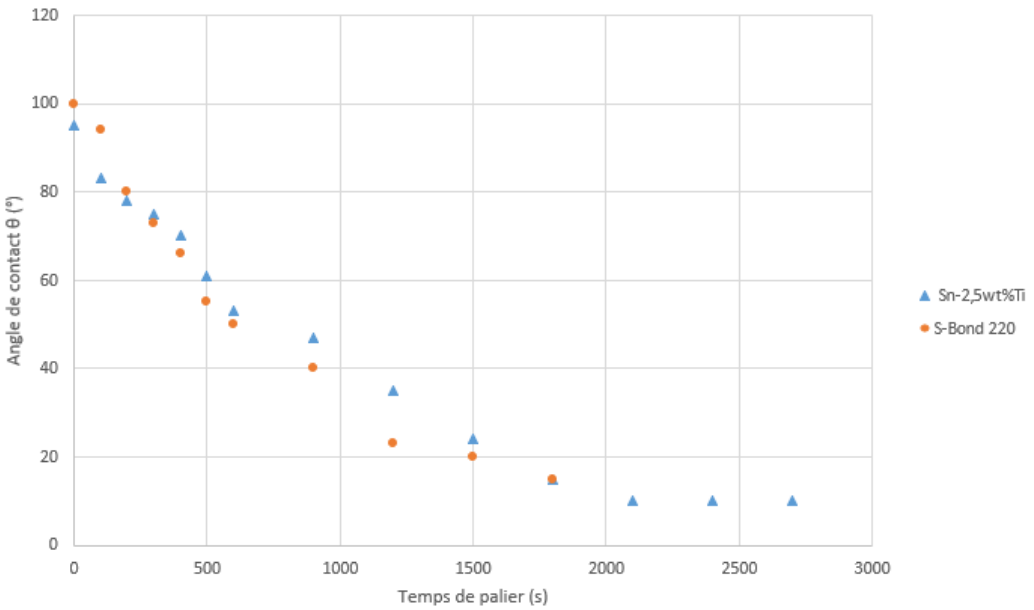


Figure 57 Evolution des angles de contact Θ des alliages Sn-2,5wt%Ti et S-Bond 220 en fonction du temps lors du mouillage du carbone vitreux à 900°C

2.3.3. Effet de la température sur la cinétique d'étalement

Etant donné que les alliages Sn-Ti et S-Bond 220 sont équivalents, du point de vue de la cinétique d'étalement, seul le mouillage du carbone vitreux par l'alliage S-Bond 220 a été étudié à trois températures différentes (870°C, 900°C et 930°C), dans le but de déterminer l'effet de la température sur la cinétique d'étalement.

La Figure 58 montre que la cinétique d'étalement augmente considérablement lorsque la température augmente de 870°C à 900°C. En effet, l'angle de contact de 30° est obtenu au bout de 1000 s (≈ 17 min) de temps de maintien à 900°C, tandis qu'il a fallu 5700 s (≈ 95 min) à 870°C pour atteindre cette valeur de l'angle de contact.
Cependant, l'étalement de l'alliage S-Bond 220 sur le carbone vitreux ne semble pratiquement pas évoluer lorsque la température augmente de 900°C à 930°C. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'en dessous de 900°C, l'oxydation de l'alliage a un effet significatif sur la cinétique d'étalement. En effet, la présence du titane dans l'alliage conduit à une oxydation importante de la surface de l'alliage liquide (voir section 2.2). Ainsi, à des températures inférieures à 900°C il y a une compétition entre la cinétique de désoxydation de l'alliage et la cinétique de formation du produit de réaction (TiC) à la ligne triple. A partir de 900°C, la cinétique de désoxydation de l'alliage sous vide devrait être rapide (Eustathopoulos et al., 1999) et de ce fait, la cinétique de l'étalement de la goutte devrait être égale à la cinétique de croissance latérale du produit de réaction (TiC) à la ligne triple. Rappelons que cette dernière peut être limitée soit par la diffusion de soluté réactif (Ti) du volume de la goutte vers la ligne triple, soit par la cinétique réactionnelle de formation de TiC (voir chapitre 1). Vraisemblablement, l'augmentation de la température de 30°C n'a pas d'effet significatif sur ces deux processus (diffusion en phase liquide ou cinétique réactionnelle).

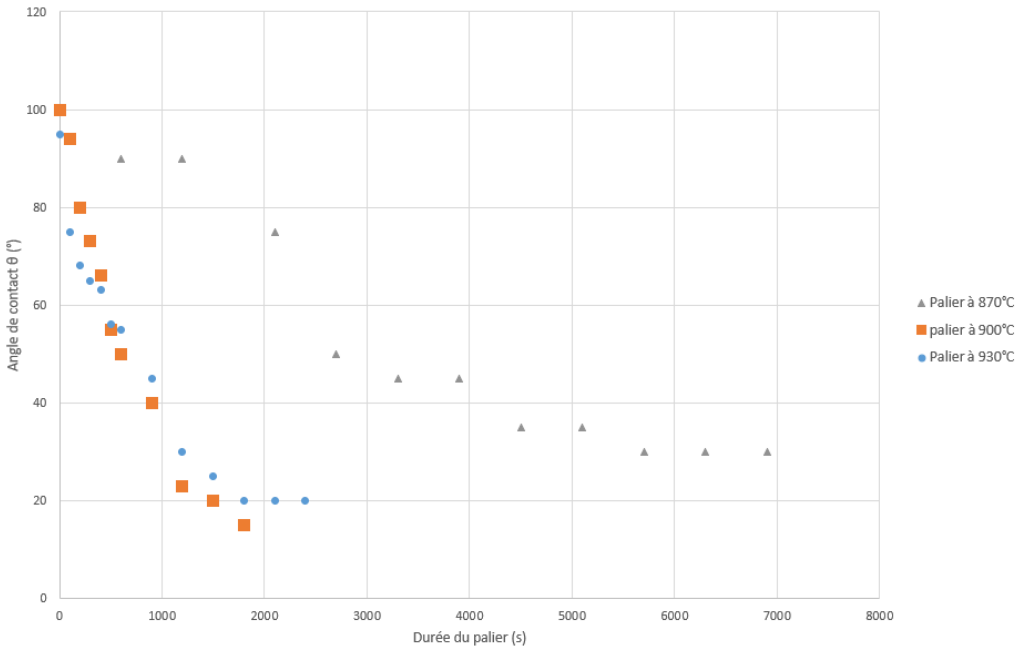


Figure 58 Cinétique d'étalement de l'alliage S-Bond 220 sur le carbone vitreux à différentes températures – 870°C , 900°C et 930°C

2.3.4. Effet du polissage et de la rugosité de surface du carbone sur la cinétique d'étalement

Comme cela a été mentionné au début de ce chapitre, cette étude porte principalement sur le mouillage et le brasage du carbone vitreux non poli (Ra = 250 nm), un choix imposé par la condition industrielle du brasage.

Rappelons que les analyses XPS de la surface du carbone vitreux non poli à l'état brut montrent la présence des espèces Si, O et N à la surface du carbone vitreux sur une profondeur d'environ 50 nm. Comme cela a été mentionné au chapitre 2, cette couche de pollution de surface, due à la méthode d'élaboration du carbone vitreux, pourrait être un mélange de nitrocarbures de silicium (SiC_xN_y), oxycarbures de silicium (SiO_xC_y) et éventuellement d'oxynitrures de silicium (SiO_xN_y).
Il serait alors intéressant d'étudier l'effet éventuel de cette couche de pollution ainsi que celui de la rugosité de surface sur la cinétique de l'étalement réactif sur le carbone vitreux.

Dans ce but, certains substrats de carbone vitreux brut ont été polis avec du papier SiC 320 qui permet d'obtenir une rugosité de surface Ra d'environ 600 nm. Tandis que d'autres ont été polis avec différents papiers SiC (de 500 à 2400) puis avec des feutres de finition de 9 à 0,25 µm de tailles de grains, afin d'obtenir une rugosité beaucoup plus faible (Ra = 30 nm).

Le polissage du carbone vitreux permet aussi d'enlever une couche superficielle d'épaisseur supérieure à 1 µm ce qui est beaucoup plus élevée que l'épaisseur de la couche de pollution (≈ 50 nm).

Nous avons alors effectué des expériences de mouillage de l'alliage S-Bond 220 sur des substrats de carbone vitreux poli de rugosité Ra = 30 nm et Ra = 600 nm à T = 900°C dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour le mouillage du carbone vitreux brut non poli (Ra = 250 nm) par l'alliage S-Bond 220.

L'expérience de mouillage sur le carbone vitreux poli de rugosité faible (Ra = 30 nm) s'est déroulée normalement alors que malheureusement l'expérience de mouillage sur le carbone vitreux de rugosité élevée (Ra = 600 nm) a posé problème. En effet, lors de la montée en température, la goutte est tombée du substrat. Nous avons répété la même expérience deux fois et le résultat était le même.
Il s'agit d'un résultat expérimental très surprenant car ce phénomène n'est pas observé lors des deux expériences de mouillage du carbone vitreux non poli (brut, Ra = 250 nm) et poli (Ra = 30 nm) par l'alliage S - Bond 220.

La Figure 59 compare les cinétiques d'étalement de l'alliage S-Bond 220 sur le carbone vitreux non poli brut de rugosité Ra = 250 nm et sur le carbone vitreux poli de rugosité Ra = 30 nm à 900°C.
On constate que la cinétique d'étalement est plus rapide sur le carbone vitreux poli. Or, comme ici on fait varier deux paramètres, il est délicat de conclure sur l'effet du polissage (destruction de la couche de pollution surfacique) ou de la rugosité sur la cinétique de l'étalement réactif. Notons toutefois que selon Voytovych et al. (2006), la cinétique d'étalement de l'alliage réactif Cu-Ag-Ti sur l'alumine à 900°C reste pratiquement inchangée lorsque la rugosité de l'alumine varie entre 4 nm et 1,3 µm.
Nous allons revenir sur ce point lors de l'étude de mouillage réactif de l'alliage réactif au chrome C-solder (Sn-Ag-Cu-2,87 wt% Cr) sur le carbone vitreux (section 3 de ce chapitre) et

surtout lors de l'étude de mouillage réactif des alliages à haute température de fusion sur le carbone vitreux (Chapitre 4).

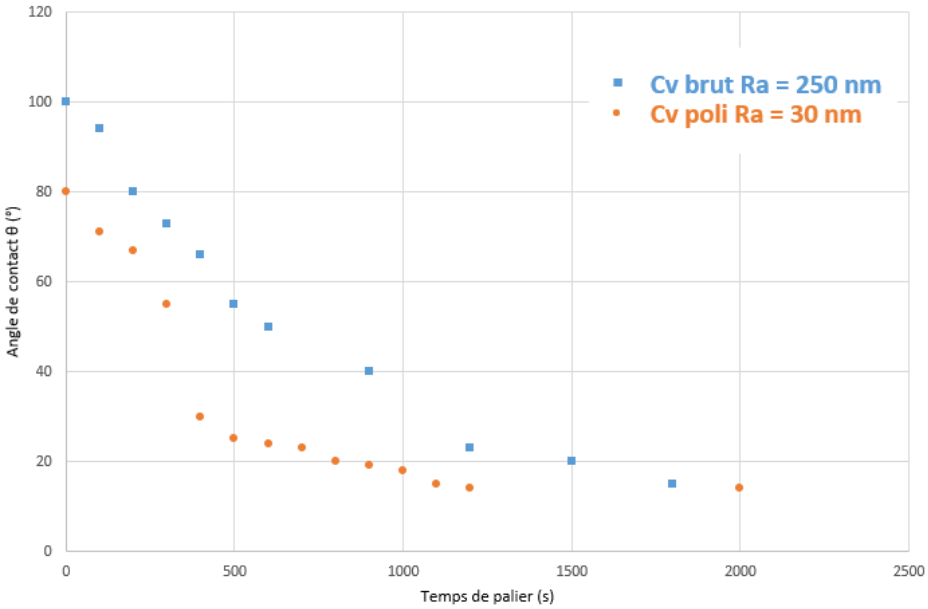


Figure 59 Evolution des angles de contact de l'alliage S-Bond 220 en fonction du temps lors du mouillage du carbone vitreux à l'état brut (Ra = 250 nm) et du carbone vitreux poli (Ra = 30 nm) à T = 900°C

2.4. Caractérisation des alliages et des interfaces réactionnelles

Dans cette partie, nous nous intéressons à la caractérisation des gouttes solidifiées d'alliages réactifs au titane et des interfaces alliages/carbone vitreux : microstructure des gouttes et analyse fine des interfaces au MEB et MET.

2.4.1. Microstructure de solidification

Le diagramme de phases Sn-Ti côté riche en Sn (Figure 60-a) présente deux équilibres invariants (à pression constante) :

- Une transformation eutectique à T_E = 231°C : liq → Sn + Sn_3Ti_2 ; la teneur en Ti du liquide eutectique (point E sur la Figure 60-b) est de 0,5 at% Ti (0,21wt% Ti)
- Une transformation péritectique à T_p = 751°C : liq + Sn_5Ti_6 → Sn_3Ti_2

Les données de la littérature sur la composition du liquide péritectique (point P sur la Figure 60-b) varient beaucoup, d'environ 2,5 at% Ti (1,02 wt% Ti) (Liu et al., 2005) à environ 12,5 at% Ti (5,45 wt% Ti) (Yin et al., 2007).

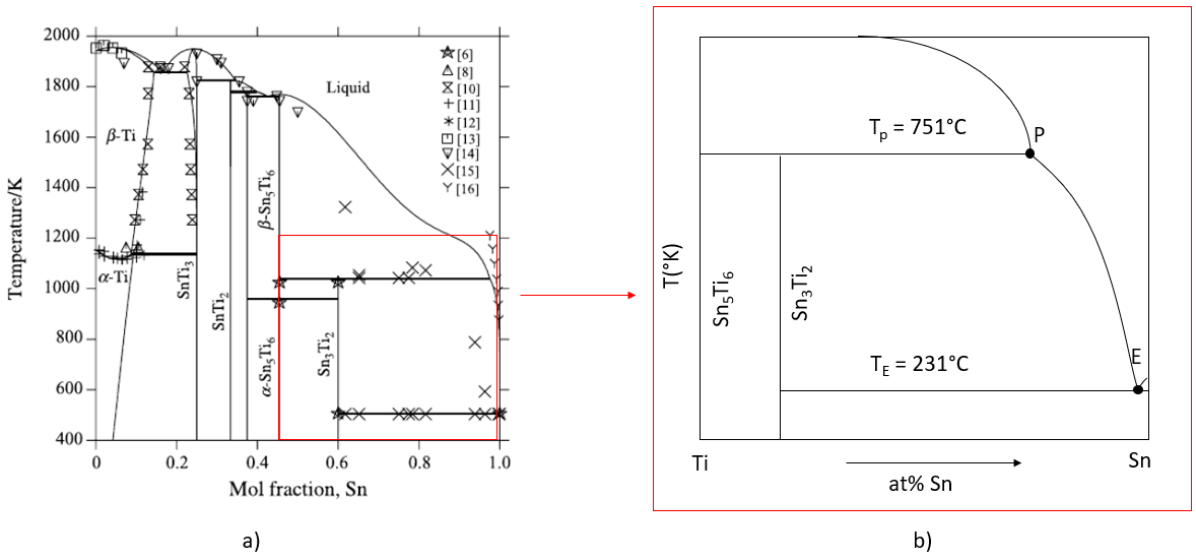


Figure 60 a) Diagramme de phases binaire Sn-Ti (Liu et al., 2005) , b) représentation schématique du diagramme de phases Sn-Ti (basée sur (Liu et al., 2005)) indiquant la composition des points E et P.

Dans notre cas, les compositions des alliages Sn-Ti étudiés ici (1,2 wt% Ti, 2,5 wt% Ti et 4 wt% Ti) sont très inférieures à 22 wt% Ti (composition du composé Sn_3Ti_2 Figure 60-b). De ce fait, la microstructure d'équilibre de tous ces alliages devrait être constituée de précipités primaires du composé Sn_3Ti_2 et de l'eutectique Sn + Sn_3Ti_2 très riche en Sn.

De ce fait, nous avons choisi de présenter les caractérisations relatives aux alliages Sn-2,5wt%Ti et S-Bond 220 (Sn-2,43 wt% Ti-3,51 wt% Ag). Soulignons que les résultats obtenus pour l'alliage Sn-2,5wt%Ti sont similaires à ceux obtenus pour les autres alliages (Sn-1,2 wt% Ti et Sn-4 wt% Ti).

L'observation au microscope optique et au MEB de la section transversale de l'échantillon Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux (Figure 61-a) montre la présence de précipités dispersés dans la goutte. Leurs dimensions sont de quelques dizaines de micromètres.

L'analyse EDS de ces précipités montre qu'ils sont constitués de la phase Sn_5Ti_6 (au centre) entourée de la phase Sn_3Ti_2. Il s'agit d'une microstructure typique d'une transformation péritectique :

$$Liq + Sn_5Ti_6^{primaire} \rightarrow Sn_3Ti_2 \qquad (3)$$

Ainsi la phase primaire Sn_5Ti_6 sera entourée de la phase Sn_3Ti_2 lors de cette transformation.

Noter qu'en principe la transformation *(3)* se poursuit jusqu'à la consommation totale de la phase primaire Sn_5Ti_6. Or, pour des raisons cinétiques (vitesse de refroidissement élevée), la phase primaire Sn_5Ti_6 n'est pas consommée totalement, comme le montre la Figure 61-a.
Ces résultats expérimentaux pour les alliages Sn-1,2wt%Ti, Sn-2,5wt%Ti et Sn-4wt%Ti montrent très clairement que la teneur en titane du point P est inférieure à 1,2 wt% Ti (3 at% Ti) ce qui est en accord avec les données de (Liu et al., 2005).

La section transversale de l'échantillon S-Bond 220/carbone vitreux a été également observée au microscope optique et au MEB (Figure 61-b). On obtient des résultats similaires à l'alliage Sn-2,5wt%Ti.
Les images MEB des gros précipités (Sn_3Ti_2 et Sn_5Ti_6) présents dans les deux échantillons (Figure 61) montrent qu'ils ont la même microstructure.

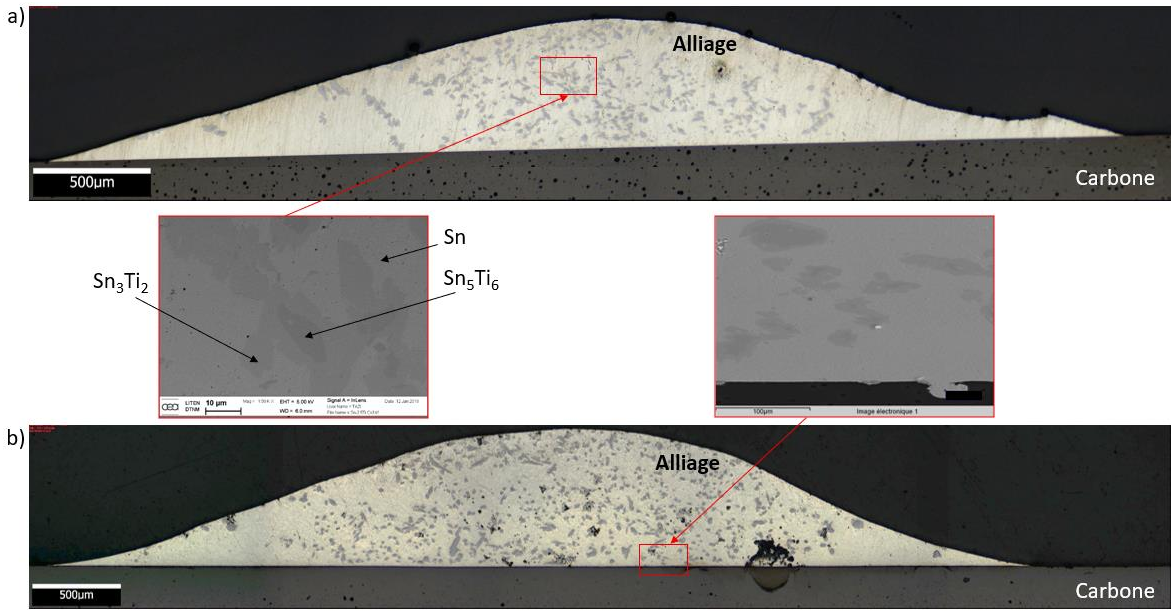


Figure 61 Images au microscope optique et au MEB de la section transversale de a) Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux et b) S-Bond 220/carbone vitreux – 900°C/50 min

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur l'échantillon S-Bond 220 afin d'identifier les différentes phases présentes dans l'alliage (Figure 62). Les séquences des pics observées sur cette figure sont compatibles avec la présence des phases Ag_3Sn (00-056-1242 orthorhombique base centrée), Sn_3Ti_2 (00-052-0945 orthorhombique base centrée) et Sn_5Ti_6 (03-065-2564 orthorhombique centré).

Ces analyses confirment que les précipités dans les gouttes d'alliage Sn-Ti observés et analysés par EDS, sont bien constitués des phases Sn_5Ti_6 et Sn_3Ti_2, également présents dans l'alliage brut et analysés précédemment (voir chapitre 2).

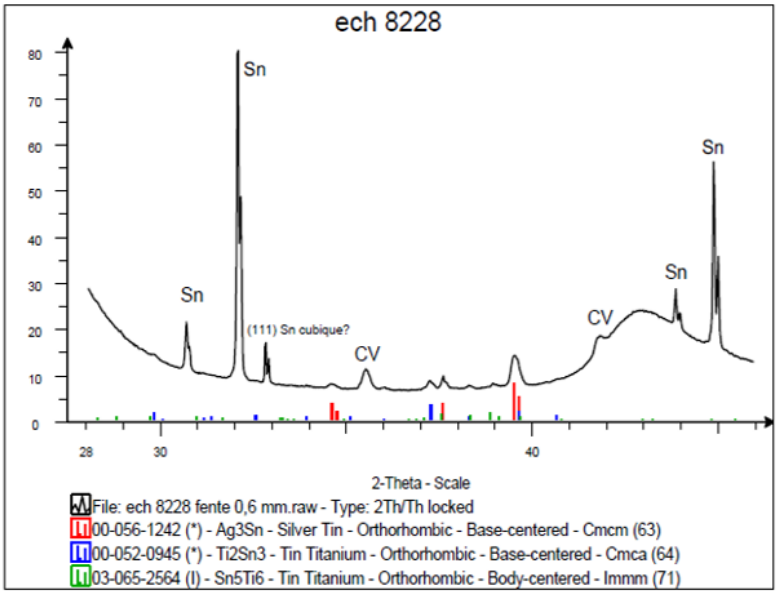


Figure 62 Diffractograme de l'échantillon S-Bond 220/carbone vitreux – 900°C/50 min

Noter enfin que la présence des précipités de Ag_3Sn au sein de l'alliage S-Bond 220 est en accord avec de nombreuses études sur la solidification des alliages de brasure du type Sn-Ag ou Sn-Ag-Cu (voir par exemple Moon et al., (2000)).

2.4.2. Analyse des interfaces réactionnelles

L'observation des interfaces alliages/carbone vitreux à l'échelle du MEB (Figure 61) montre l'absence de fissures dans le carbone et au niveau de l'interface à cette échelle.

Les interfaces alliages/carbone vitreux ont ensuite été analysées finement au MEB FEG. Une couche de réaction de 100 à 300 nm d'épaisseur est observée au niveau de l'interface Sn-Ti/carbone vitreux (Figure 63-a-1). Dans certains échantillons, une fissure interfaciale est également mise en évidence (Figure 63-a-2). Elle est située entre la couche de réaction et le carbone vitreux.

Dans le cas de l'interface S-Bond 220/carbone vitreux (Figure 63-b), on observe une couche de réaction interfaciale d'épaisseur d'environ 200 nm. On remarque aussi la présence d'une rupture tout au long de l'interface (Figure 63-b-2).

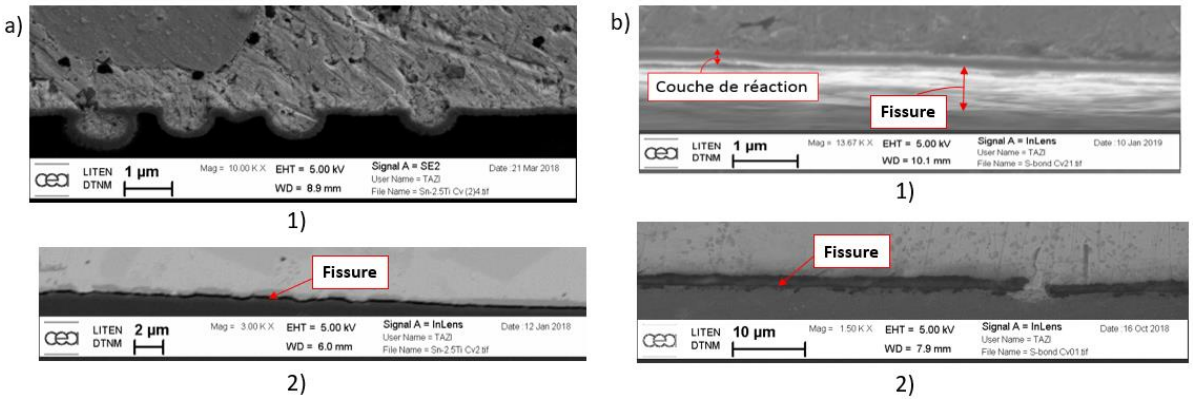


Figure 63 Images MEB FEG a) de l'interface Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux , 1) Détails de la couche interfaciale , 2) Détails de la fissure interfaciale , b) de l'interface S-Bond 220/ carbone vitreux, 1) Détails de la couche de réaction, 2) Détails de la rupture interfaciale

Pour avoir plus d'informations sur cette couche de réaction, une lame mince a été réalisée afin d'observer l'échantillon au microscope électronique à transmission (MET). Cette lame a été prélevée au niveau de l'interface Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux (Figure 64).

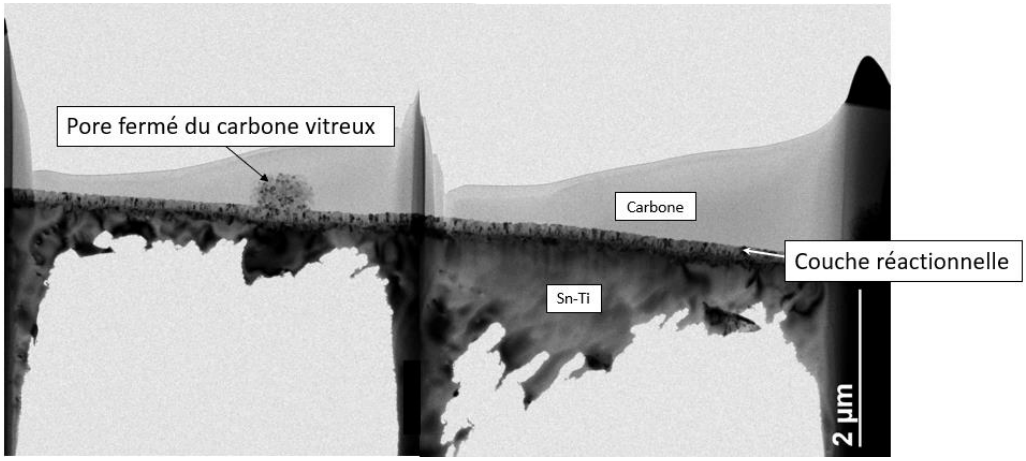


Figure 64 Image de la lame mince Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux au MET – 900°C/50min

Cette couche réactionnelle semble être formée le long de l'interface (Figure 64 et Figure 65-a). On remarque qu'elle est formée également dans les pores surfaciques fermés du carbone, dont les détails sont donnés sur la Figure 65-b. La microstructure du produit de réaction formé dans les pores est constituée de grains de dimensions d'environ 50 nm.

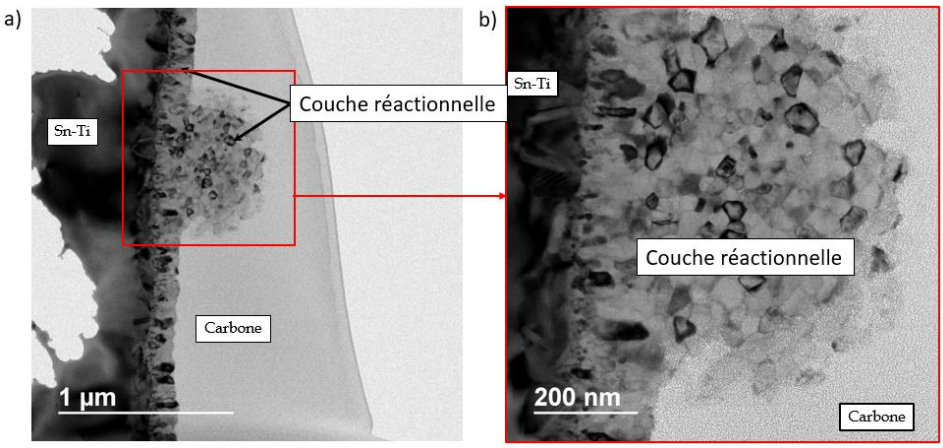


Figure 65 a) Détails au MET de la couche de réaction présente au niveau de l'interface Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux, b) détails du pore fermé du carbone – 900°C/50 min

Les analyses chimiques de cette couche (Figure 66) montrent qu'elle est constituée majoritairement de carbone et de titane. On note cependant que la teneur de ces éléments varie de façon significative à travers la couche, montrant ainsi qu'il ne s'agit pas d'un carbure de titane stœchiométrique.

On remarque aussi la présence de l'étain dans cette couche de teneur inférieure à environ 10 wt% (2,62 at%).

Dans la littérature, plusieurs carbures mixtes de Ti et Sn sont référencés, Ti_2SnC (Li et Bai, 2011), Ti_2SnC_6 (Zhang et al., 2009) et Ti_3SnC_2 (Ouabadi et al., 2013) appelés phases MAX. Dans tous les cas de figure, la teneur de l'étain dans ces phases est supérieure à 11 at % (41 wt %) et de ce fait la couche interfaciale ne pourrait pas être un carbure mixte de Ti et Sn (phase MAX (Barsoum et al., 1997)). Cette couche pourrait être aussi un mélange de TiC_x et des phases MAX (minoritaires) ou bien il pourrait s'agir de solubilité de l'étain dans le carbure de titane.

Enfin, une dernière hypothèse consiste à avoir une infiltration de l'étain liquide à travers les joints de grains nanométriques du carbure de titane.

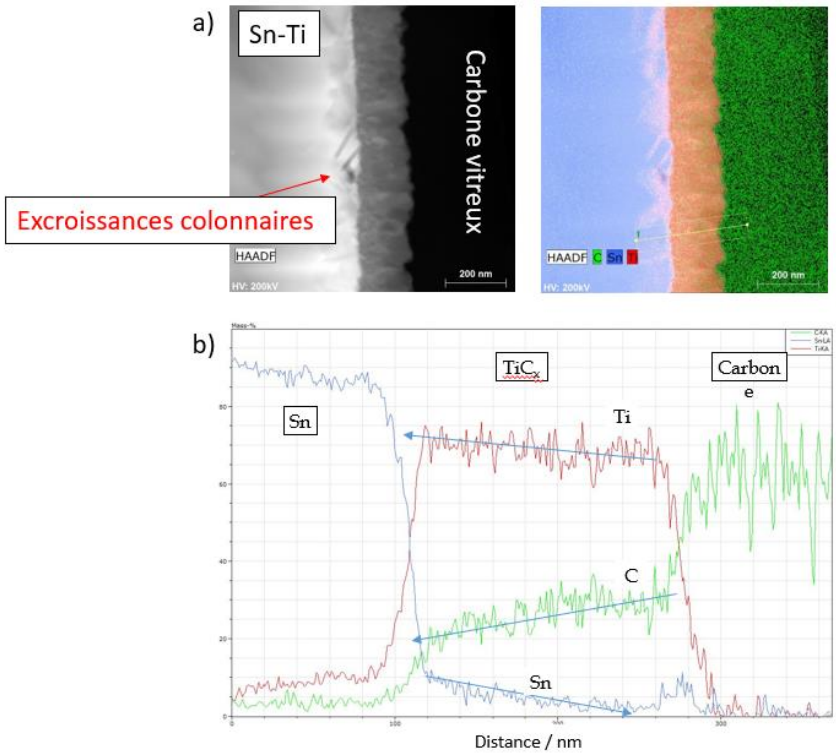


Figure 66 a) Image MEB et cartographie X des éléments de l'interface Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux, b) Analyse chimique de l'interface Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux - 900°C/50min

On observe aussi des excroissances colonnaires au-delà de la couche de réaction, du côté de l'alliage comme montré sur les Figure 66-a et Figure 67-a. La cartographie élémentaire de ces zones (Figure 67-b) montre que ces excroissances colonnaires semblent être constituées d'étain, de carbone et de titane.

On note sur la Figure 67-a que le produit de réaction se forme aussi sur les joints de grains du carbone vitreux sur une profondeur d'environ 200 nm à partir de l'interface TiC_x/carbone vitreux.

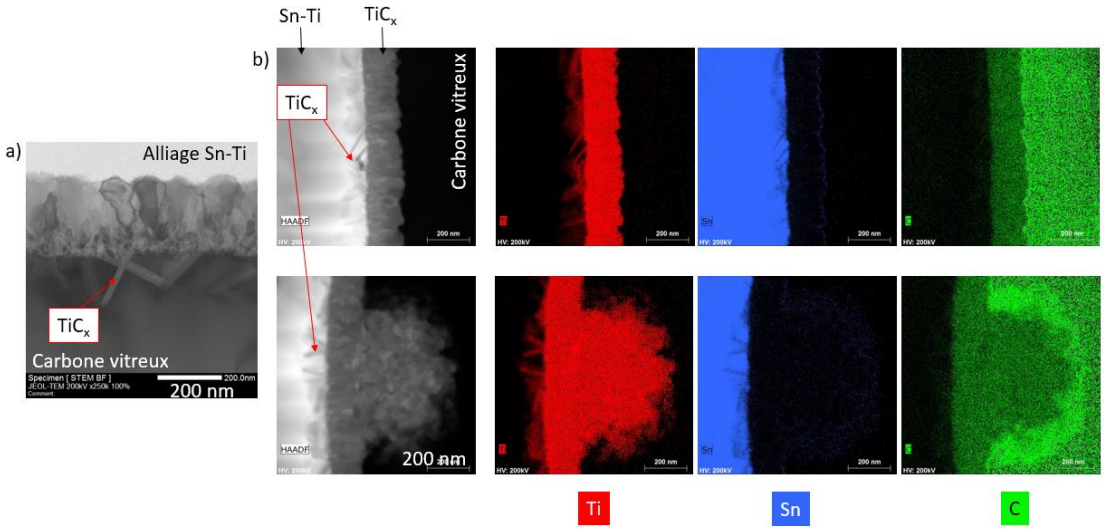
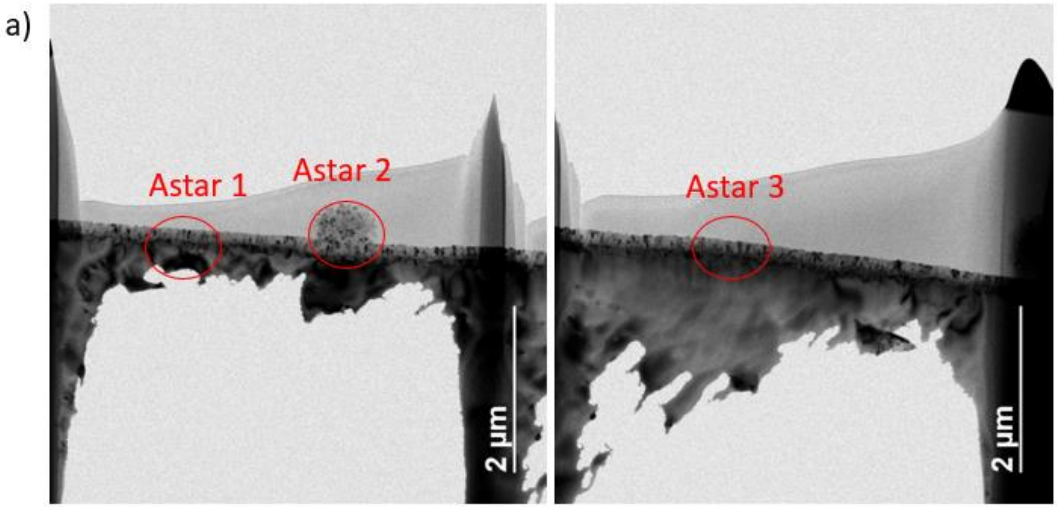


Figure 67 Cartographies élémentaires de Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux – 900°C/50 min

Ainsi, afin de déterminer de manière plus précise la nature de la couche réactionnelle continue ainsi que de ces excroissances colonnaires, le MET doté de l'outil ASTAR (voir chapitre 2) a été utilisé. Comme le montre la Figure 68-a, trois zones ont été analysées. Les images de la Figure 68-b représentent les phases indexées par l'outil ASTAR. On retrouve la couche de TiC_x nanométrique de 100-200 nm d'épaisseur (en vert) à l'interface alliage/carbone, ainsi que l'alliage composé majoritairement d'étain (en rouge). La nouvelle phase identifiée est la phase Ti_2SnC (en bleu), située entre la couche de TiC_x et l'alliage. Cette phase est bien référencée dans la bibliographie et appartient à la famille des phases MAX (Barsoum et al., 1997; Li et al., 2011; Sun et al., 2014). Notons que la Figure 68-b montre clairement qu'il n'y a pas de cristallites de Ti_2SnC à l'intérieur de la couche continue de TiC_x.

La Figure 68-c présente les orientations des phases TiC_x et Ti_2SnC. On remarque que les grains de la phase $TiC_x \sim 50\ \mathrm{nm}$ n'ont pas d'orientation préférentielle. Il en est de même pour les excroissances de Ti_2SnC.

Notons enfin qu'une étude spécifique est nécessaire afin de déterminer précisément le mécanisme de formation de la phase Ti_2SnC : (i) formation par diffusion réactive pendant le maintien isotherme ou bien (ii) précipitation à l'interface TiC_x/alliage liquide pendant la solidification.



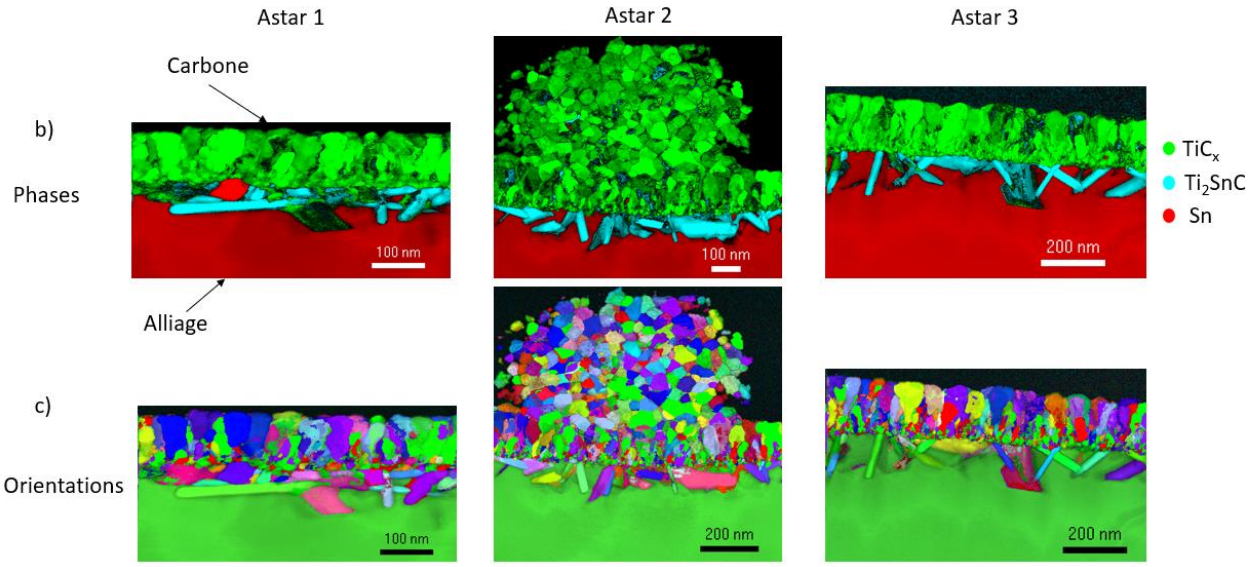


Figure 68 Images ASTAR de l'interface Alliage Sn-2,5wt%Ti/carbone vitreux, a) Images MET des zones analysées, b) Phases indexées par ASTAR et c) Orientation des grains dans les zones analysées – 900°C/50 min

3. Alliage réactif au chrome

3.1. Introduction

Le dernier alliage à base d'étain étudié dans le cadre du mouillage du carbone par les alliages réactifs à basse température de fusion est l'alliage commercial C-Solder base Sn (Sn-Ag-Cu-2,87 wt% Cr, voir Tableau 18). L'élément actif dans cet alliage est le chrome. Dans cette partie, une étude préliminaire de mouillage du carbone est d'abord présentée puis la cinétique d'étalement de l'alliage C-Solder sur le carbone vitreux, la caractérisation fine des interfaces C-solder/carbone vitreux et enfin l'étude de la croissance de la couche de réaction formée à l'interface sont exposées.

Dans le cas des alliages dont l'élément actif est le chrome, une couche réactive de carbure de chrome est attendue à l'interface (voir chapitre 1). Selon la littérature, deux types de carbure de chrome peuvent être formés : Cr_7C_3 et Cr_3C_2.

Ainsi, afin de déterminer la teneur minimale de Cr (x_{Cr}^{*}) dans un alliage Sn-Cr pour la formation du carbure Cr_7C_3 ou Cr_3C_2, des calculs thermodynamiques préliminaires sont effectués. Pour cela, on considère les réactions suivantes, de formation des carbures de chrome Cr_7C_3 et Cr_3C_2 à l'interface alliage Sn-Cr / carbone :

$$7\ ((Cr)) + 3\ \langle C\rangle \rightarrow \langle Cr_7C_3\rangle \qquad (4)$$

$$3\ ((Cr)) + 2\ \langle C\rangle \rightarrow \langle Cr_3C_2\rangle \qquad (5)$$

Où ((Cr)) désigne le Cr dissous dans l'alliage liquide et <C>, <Cr_7C_3> et < Cr_3C_2> les constituants C, Cr_7C_3 et Cr_3C_2 respectivement dans leur état solide pur.

En exprimant les conditions d'équilibre thermodynamique des réactions *(4)* et *(5)*, les fractions molaires limites de chrome x_{Cr}^{*}, pour la formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 ont été calculées en fonction de la température :

$$x_{Cr}^{*} = \boldsymbol{exp}\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}_{Cr7C3}^{0} - 7\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Cr} - 7\overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{((Cr))}^{xs}}{7\boldsymbol{RT}}\right) \qquad (6)$$

pour la formation du carbure Cr_7C_3,

$$x_{Cr}^{*} = \boldsymbol{exp}\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}_{Cr3C2}^{0} - 3\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Cr} - 3\overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{((Cr))}^{xs}}{3\boldsymbol{RT}}\right) \qquad (7)$$

pour la formation du carbure Cr_3C_2 .

Avec $\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{Cr7C3}}^{0}$ et $\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{Cr3C2}}^{0}$ l'enthalpie libre de formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 à partir du carbone solide et du Cr solide pur, $\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Cr}$, l'enthalpie libre molaire de fusion du chrome et $\overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{((Cr))}^{xs}$ l'enthalpie libre partielle d'excès du chrome dans l'alliage liquide. Tous les détails du calcul de x_{Cr}^{*} sont donnés en Annexe 3.3.

La Figure 69 présente les valeurs de x_{Cr}^{*} dans l'alliage Sn-Cr au-delà desquelles les carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 peuvent être formés thermodynamiquement dans le domaine de température (230°C - 950°C).

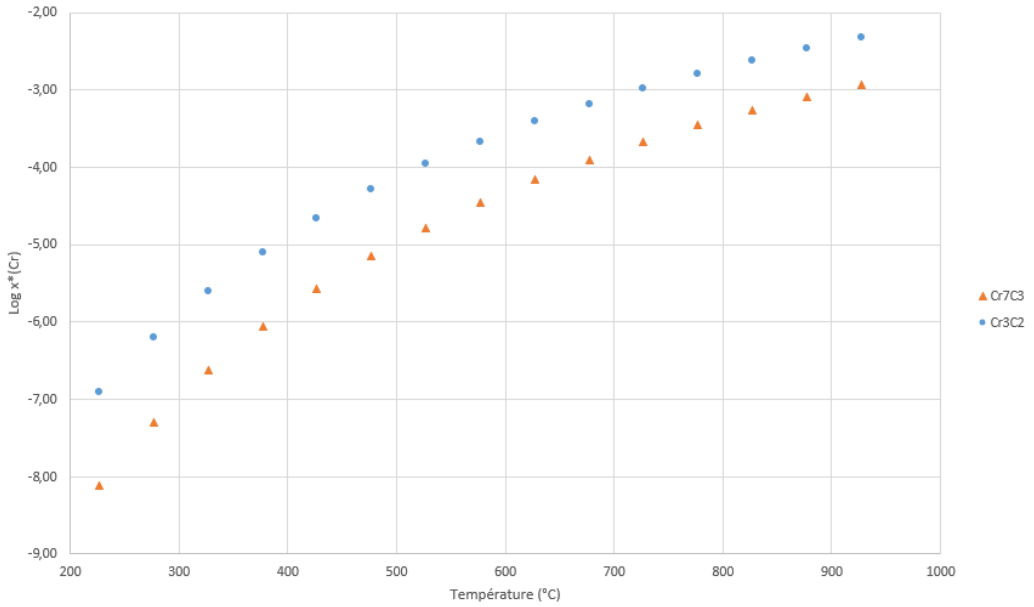


Figure 69 Variation de la fraction molaire minimale de Cr x_{Cr}^{*} dans l'alliage Sn-Cr pour la formation des carbures de chrome Cr_7C_3 et Cr_3C_2, en fonction de la température

La Figure 69 montre que les valeurs de x_{Cr}^{*} augmentent en fonction de la température pour les deux types de carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2. Les teneurs minimales de chrome dans l'alliage Sn-Cr pour la formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 à l'interface Sn-Cr/C dans le domaine de température (230°C – 930°C) est comprise entre 8.10^{-7} et 10^{-3} pour le carbure Cr_7C_3 et entre 10^{-7} et 4.10^{-3} pour la formation du carbure Cr_3C_2.

Ceci montre clairement que la teneur en chrome de l'alliage C-Solder (2,87 wt% Cr, i.e. x_{Cr} = 6.10^{-2}) est très supérieure à x_{Cr}^{*} ce qui permet, d'un point de vue thermodynamique, la formation des carbures de Cr (Cr_7C_3 et Cr_3C_2) nécessaires au mouillage du carbone, dans le domaine de température de l'étude.

3.2. Etude préliminaire de mouillage du carbone vitreux par l'alliage réactif au chrome

Cette étude préliminaire est réalisée afin de déterminer les domaines de température pour l'étude de mouillage et de réactivité interfaciale du carbone vitreux par l'alliage C-Solder à l'aide de la méthode de la goutte posée.

Une première expérience a mis en évidence que pour les températures supérieures à celle du solidus de l'alliage C-Solder (T_s ≈ 220°C), le morceau d'alliage n'a pas la forme d'une calotte sphérique (Figure 70-b). La formation d'une goutte sphérique n'est observée qu'aux alentours

de 630°C (Figure 70-c). Il s'agit du même phénomène observé lors du mouillage du carbone vitreux par les alliages actifs au titane, c'est la croûte d'oxyde qui empêche la formation d'une goutte de forme sphérique. Ainsi, à cette température (630°C), la croûte d'oxyde est rompue. Cette température est bien inférieure à la température de rupture de la couche d'oxyde des alliages contenant du titane (environ 830°C), soit une différence de 200°C.

Cette température de formation d'une goutte (de forme sphérique) entre les deux alliages est en accord avec le fait que l'enthalpie libre de l'oxyde de titane est plus faible que celle de l'oxyde de chrome (Nist-Janaf, 1998) i.e, l'oxyde de Ti est plus stable que l'oxyde de Cr. De ce fait, il est plus facile de réduire l'oxyde de Cr que l'oxyde de Ti sous vide secondaire.

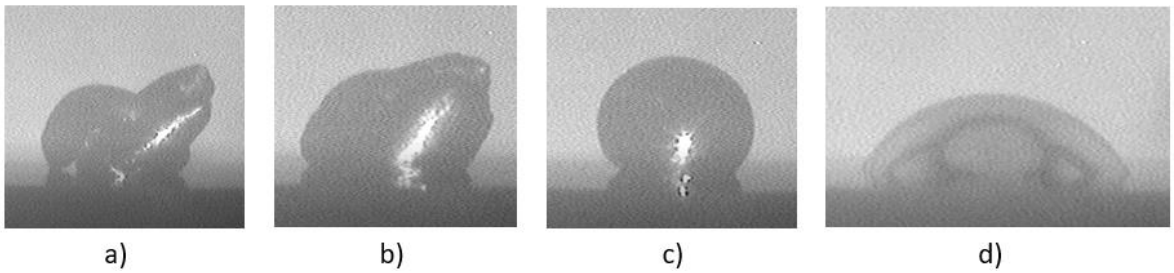


Figure 70 Différentes étapes de l'expérience préliminaire de mouillage du carbone vitreux par l'alliage liquide C-Solder. a) Etat initial, T = T ambiante, b) Début de variation de la forme initiale du morceau d'alliage C-Solder, T = 580°C, c) Formation d'une goutte de forme de calotte sphérique de l'alliage C-Solder, T = 630°C, d) Etalement de C-Solder, T = 770°C

L'évolution de l'angle de contact et du rayon de base de la goutte d'alliage C-Solder lors de cette expérience préliminaire de mouillage (Figure 71) montre que l'étalement de l'alliage C-Solder sur le carbone vitreux commence à partir de 670°C et se poursuit avec l'augmentation de la température et les maintiens isothermes. L'angle de contact final à l'issue de cette expérience préliminaire de mouillage est de 25°.

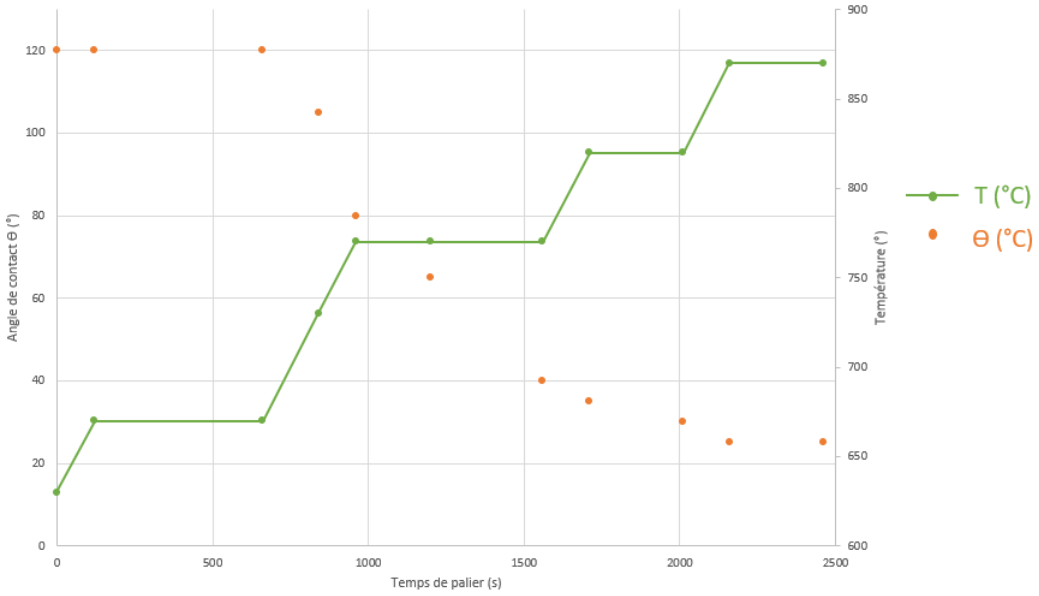


Figure 71 Evolution de l'angle de contact Θ de la goutte d'alliage C-solder lors de l'expérience de mouillage préliminaire

A la fin de cette expérience, la goutte est adhérente à la surface du carbone vitreux (Figure 72). Aucune fissure ou rupture n'est observée et la goutte ne se détache pas du substrat.

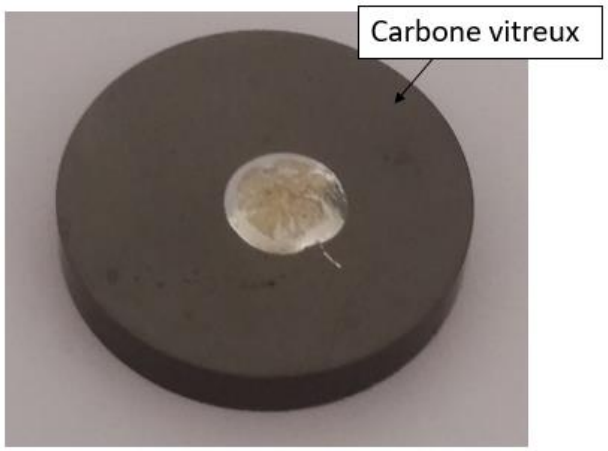


Figure 72 Photographie de l'échantillon C-Solder/carbone vitreux après l'expérience de mouillage préliminaire

Ainsi, étant donné que l'étalement de l'alliage C-solder sur le carbone vitreux débute à environ 670°C, la cinétique d'étalement de cet alliage sur le carbone vitreux est étudiée dans le domaine de températures supérieures à 670°C.

3.3. Cinétique d'étalement de l'alliage C-solder sur le carbone vitreux

Pour étudier la cinétique d'étalement de l'alliage C-solder sur le carbone vitreux, un cycle de chauffage constitué d'une montée en température à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 500°C puis de 20°C/min jusqu'au palier isotherme suivie d'un refroidissement (≈ 8°C/min) est réalisé.

Un exemple de cinétique d'étalement est présenté sur la Figure 73, où le palier isotherme à 760°C est maintenu pendant 40 minutes.

Cette figure donne l'évolution de l'angle de contact θ et du rayon de base R de la goutte d'alliage lors de cette expérience de mouillage isotherme. Notons en particulier que lorsque la température de maintien isotherme de 760°C est atteinte, une goutte de forme sphérique est bien obtenue et en plus l'angle de contact à t = 0, T = 760°C (θ = 120°) est bien supérieur à 90°.

Lors du maintien isotherme à 760°C, l'angle de contact diminue de 120° à environ 45° en 2400 secondes (40 minutes).

La vitesse d'étalement de la goutte (v = dR/dt) reste pratiquement constante lorsque l'angle de contact diminue de 120° à 60° et ensuite elle diminue au cours du temps pour devenir pratiquement nulle lorsque l'angle de contact atteint sa valeur finale ($\theta_f \approx 45°C$).

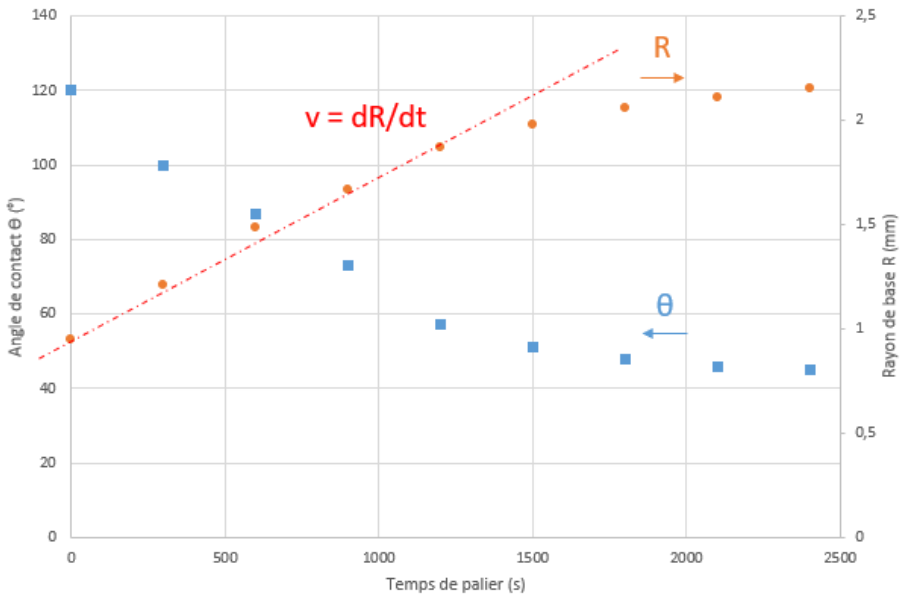


Figure 73 Angle de contact Θ et rayon de base R de la goutte d'alliage C-Solder en fonction du temps, lors du mouillage du carbone vitreux à 760°C – 40 minutes

La cinétique d'étalement peut dépendre de plusieurs paramètres, comme nous l'avons montré dans la section 2.3, notamment de la température et de l'état de surface du carbone vitreux (polissage, rugosité), qui sont étudiés dans cette partie.

3.3.1. Effet de la température sur la cinétique d'étalement

Pour étudier l'effet de la température sur la cinétique d'étalement de l'alliage C-solder sur le carbone vitreux, deux autres expériences de mouillage ont été réalisées. La Figure 74 donne l'évolution de l'angle de contact θ et du rayon de base R de la goutte lors des maintiens isothermes à 730°C et 800°C.

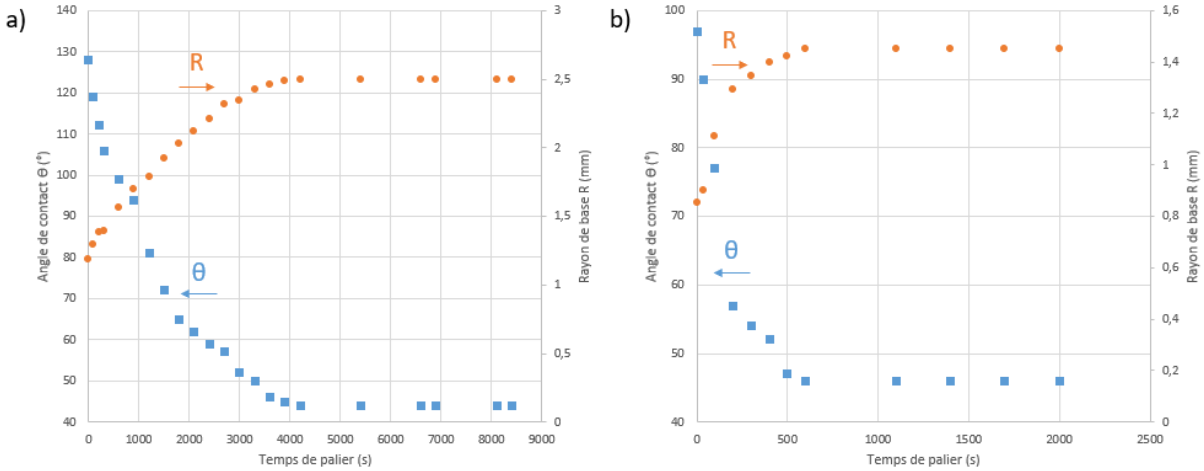


Figure 74 Angle de contact Θ et rayon de base R de la goutte d'alliage C-Solder en fonction du temps lors du mouillage du carbone vitreux à a) T = 730°C – 140 minutes et b) T = 800°C – 33 minutes

A l'issue de ces expériences, les courbes représentant la variation de l'angle de contact de l'alliage liquide C-Solder sur le carbone vitreux durant les paliers isothermes à différentes températures sont présentées sur la Figure 75. On rappelle qu'une erreur de ± 5° est à prendre en compte lors de la lecture des graphes.

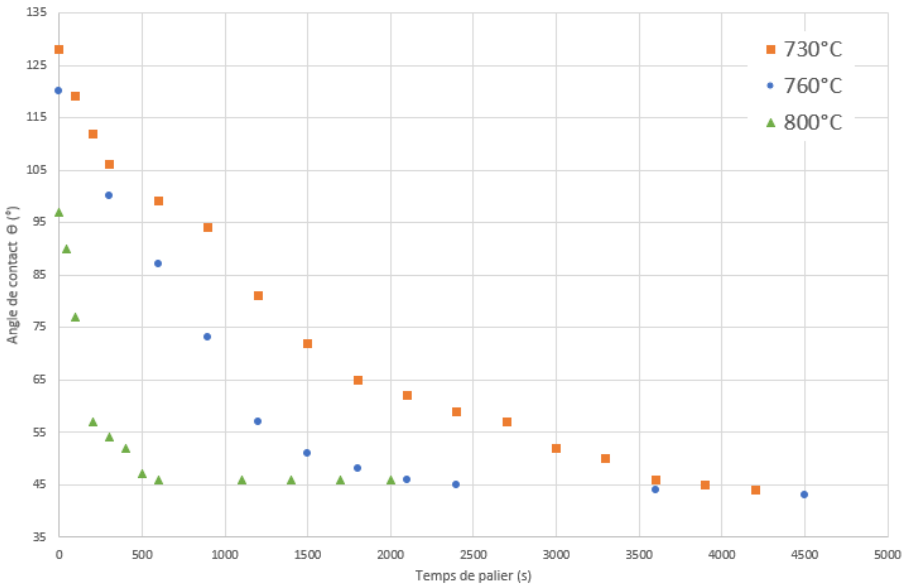


Figure 75 Evolution de l'angle de contact Θ de l'alliage liquide C-solder sur le carbone vitreux durant les paliers isothermes à différentes températures

On constate sur la Figure 75, que la vitesse de diminution de l'angle de contact dépend fortement de la température. En effet, un angle de contact de 45° est obtenu au bout de 600 secondes (10 min) à 800°C, alors qu'il faut 4200 secondes (70 min) à 730°C pour atteindre ce même angle. On constate que l'angle de contact final (θ_f) se situe autour de 45° quel que soit la température de l'expérience isotherme.

L'étalement de l'alliage liquide C-solder sur le carbone vitreux correspond à un étalement réactif : l'angle de contact varie de l'angle d'équilibre de l'alliage sur la surface du carbone vitreux non réagi à un angle de contact final (θ_f) qui correspond à l'angle de contact sur le produit de réaction en contact avec l'alliage liquide.

Les vitesses d'étalement v = dR/dt calculées à partir des courbes du rayon de base en fonction du temps de palier à différentes températures de l'étude pour θ > 60° (voir Figure 74 et Figure 75) sont reportées dans le Tableau 19.

Température	**730°C**	**760°C**	**800°C**
Vitesse d'étalement (mm/s)	$3{,}5.10^{-4}$	$5{,}5.10^{-4}$	$1{,}6.10^{-3}$

Tableau 19 Valeurs des vitesses d'étalement de l'alliage C-Solder sur le carbone vitreux lors des expériences de mouillage isotherme à 730°C, 760°C et 800°C

On constate que la vitesse d'étalement augmente d'environ 60% lorsque la température augmente de 730°C à 760°C alors qu'elle augmente d'environ 300% lorsque la température augmente de 760°C à 800°C. De ce fait, même si ce régime d'étalement est un processus thermiquement activé il ne suit pas une loi de type Arrhenius $v = v_0.\exp(-Q/RT)$ avec une seule valeur de l'énergie d'activation Q de ce processus. En effet, comme montre la Figure 76, qui donne le tracé du logarithme de v en fonction de l'inverse de la température pour les trois expériences considérées, les trois points expérimentaux sont loin de se situer sur la même droite. On pourrait quand même estimer très approximativement deux valeurs d'énergie d'activation $Q_1 \approx 120$ kJ/mol pour 730°C < T < 760°C et $Q_2 \approx 260$ kJ/mol pour 760°C < T < 800°C.

La valeur très élevée de l'énergie d'activation $Q_2 \approx 260$ kJ/mol, est en accord avec l'hypothèse d'une cinétique d'étalement limitée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple. En effet, les

énergies d'activation des processus de cinétique réactionnelle à haute température sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol (Eustathopoulos et al., 1999).

Notons cependant que des travaux expérimentaux supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer l'étape (ou les étapes) limitante(s) du processus d'étalement des alliages C-Solder (Sn-Ag-Cu-Cr) sur le carbone vitreux. Pour cela, il faudra en particulier étudier l'effet de la concentration en chrome et du niveau de vide sur la cinétique d'étalement. Idéalement, il faudrait réaliser des expériences de goutte déposée qui sont difficiles à réaliser dans notre installation expérimentale.

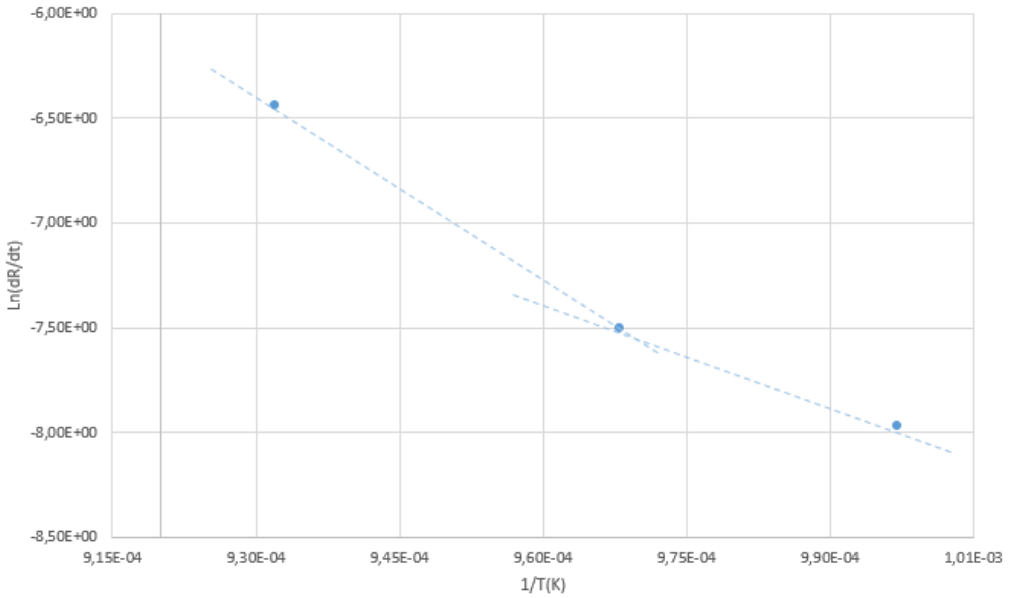


Figure 76 Variation de la vitesse d'étalement v = dR/dt en fonction de l'inverse de la température correspondant à l'étalement de l'alliage C-Solder sur le carbone vitreux à différentes températures 730°C, 760°C et 800°C

3.3.2. Effet du polissage et de la rugosité de surface du carbone sur la cinétique d'étalement

Comme dans le cas du mouillage du carbone vitreux par les alliages réactifs au titane (section 2.3.4), nous avons effectué des expériences de mouillage par l'alliage C-Solder sur des substrats de carbone poli avec des rugosités de surface Ra = 30 nm et Ra = 600 nm. Rappelons que la rugosité de surface du carbone vitreux brut est Ra = 250 nm.

La Figure 77 compare les cinétiques d'étalement de cet alliage sur les différentes surfaces du carbone vitreux à 760°C. On constate que lorsque la température d'expérience (T = 760°C) est atteinte, l'angle de contact sur le carbone vitreux brut (Ra = 250 nm) est d'environ 120° alors

que les angles de contact sur le carbone vitreux poli sont d'environ 105° lorsque Ra = 30nm et 85° lorsque Ra = 600nm. L'étalement est donc plus rapide sur les surfaces de carbone poli comme c'était le cas pour l'alliage S-Bond 220.

Même s'il y a une petite différence de comportement en mouillage sur le carbone vitreux poli avec deux rugosités différentes, on constate qu'un angle de 40° est atteint au bout d'environ 1200 s pour les deux échantillons.

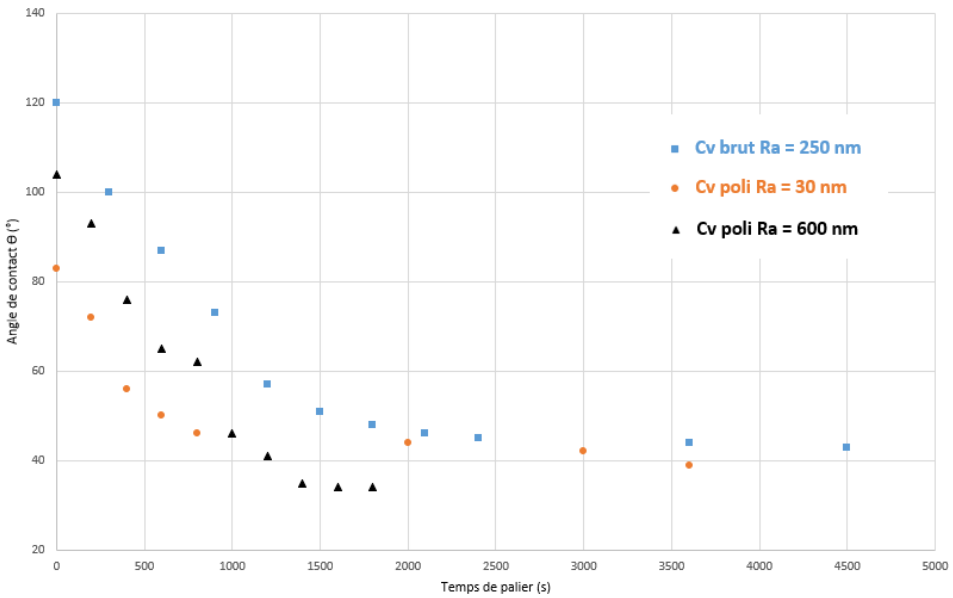


Figure 77 Evolution des angles de contact Θ de l'alliage C-Solder en fonction du temps lors du mouillage du carbone vitreux à l'état brut (Ra = 250 nm), du carbone vitreux poli de rugosité faible (Ra = 30 nm) et de rugosité élevée (Ra = 600 nm). T = 760°C

Dans le chapitre 4, nous développerons beaucoup plus en détail l'effet de la couche de pollution de carbone vitreux brut et de la rugosité de surface sur la cinétique d'étalement de l'alliage réactif Ag-Cu-In-Ti. En effet, comme on le verra au chapitre 4, les expériences avec les alliages réactifs Ag-Cu-In-Ti sur différents types de surface de carbone vitreux et différents niveaux de vide seront suffisamment discriminantes pour conclure sur ces effets.

3.4. Caractérisation de l'alliage et de l'interface réactionnelle

Comme pour les alliages réactifs au titane, la caractérisation des échantillons C-solder/carbone vitreux a été réalisée. Les images de la coupe transversale de l'échantillon après l'expérience préliminaire (Figure 78) mettent en évidence la présence de précipités regroupés dans une zone de l'alliage. L'analyse de ces précipités montre qu'il s'agit de particules de chrome non dissoutes et de précipités de chrome formés lors de la solidification,

leurs dimensions varient entre quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. En effet, l'alliage C-solder est sursaturé en chrome puisque la limite de solubilité du chrome dans l'étain est presque nulle à 400°C et de 2,5 at% à 800°C, (Heuzey et Pelton, 1996) tandis que notre alliage contient 6,28 at% de chrome. Notons que le diagramme de phase Sn-Cr ne présente aucune phase intermédiaire (voir Figure 37).

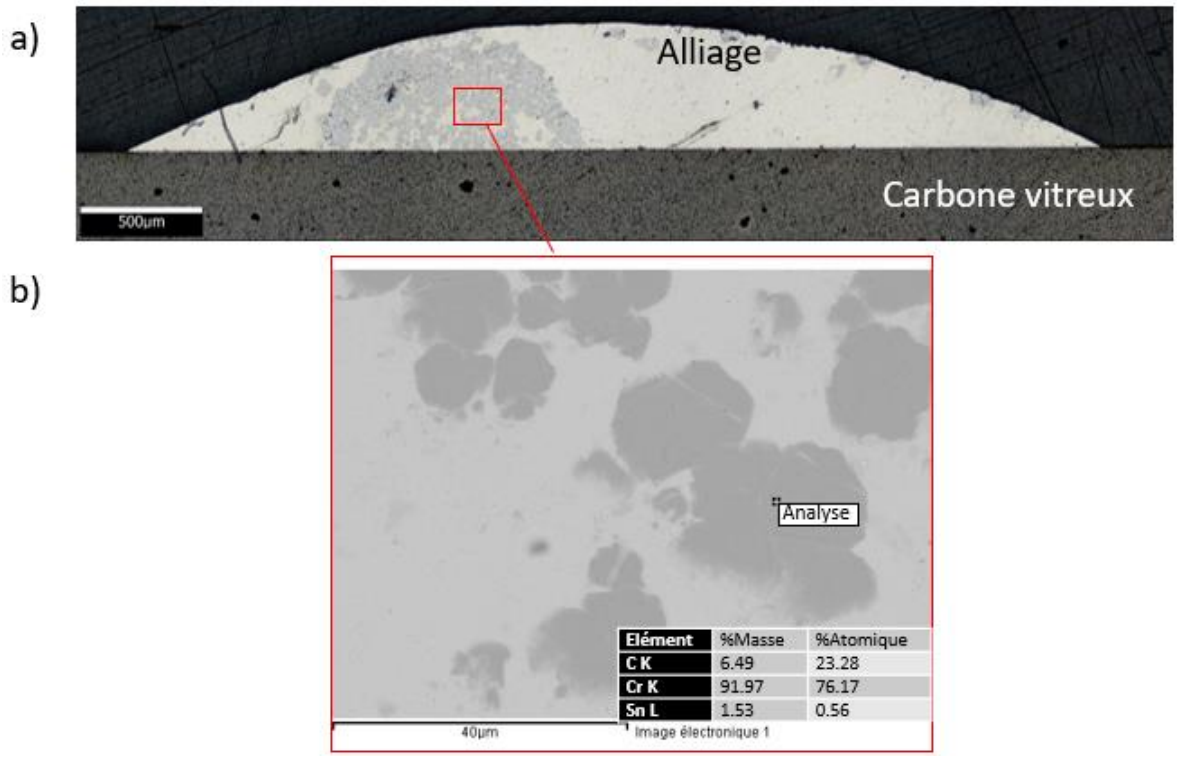


Figure 78 a) Image au microscope optique de la coupe transversale de l'échantillon C-Solder/carbone vitreux et b) image MEB montrant des particules de Cr non dissoutes et des précipités de Cr présents dans la goutte – expérience de mouillage préliminaire

L'observation des interfaces C-Solder/carbone vitreux à l'échelle du MEB (Figure 79) montre qu'une couche de réaction d'épaisseur moyenne d'environ 6 µm est présente comme dans le cas des alliages réactifs au titane. L'observation au MEB FEG de cette couche (Figure 79-b) montre qu'elle n'est pas dense, ni continue dans le cas de l'expérience préliminaire de mouillage. De plus, aucune fissure n'est observée au niveau de l'interface à cette échelle.

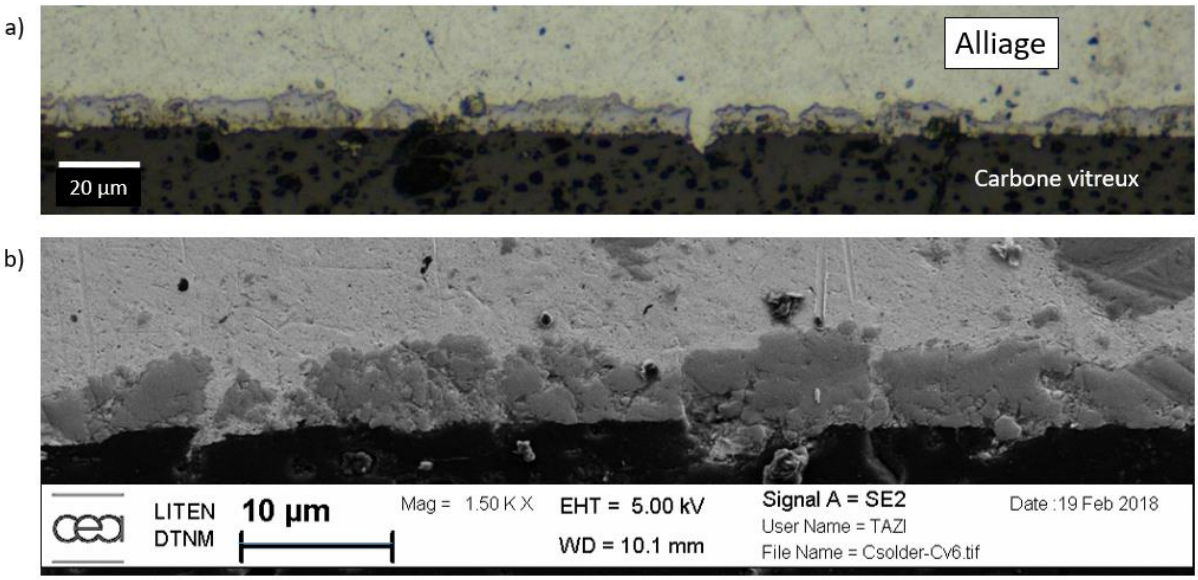


Figure 79 a) Image au microscope optique de la couche de réaction interfaciale C-Solder/carbone vitreux, b) Image MEB FEG de la couche - expérience de mouillage préliminaire

La couche formée à l'interface C-Solder/carbone vitreux ne peut être que du carbure de chrome. En effet, l'étain ne forme pas de carbures et aucun carbure ternaire n'est reporté pour le système Sn-Cr-C (contrairement au système Sn-Ti-C, voir section 2.4.1). D'après le diagramme de phase chrome-carbone (Figure 80), trois carbures de chrome peuvent être formés : $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et Cr_3C_2.

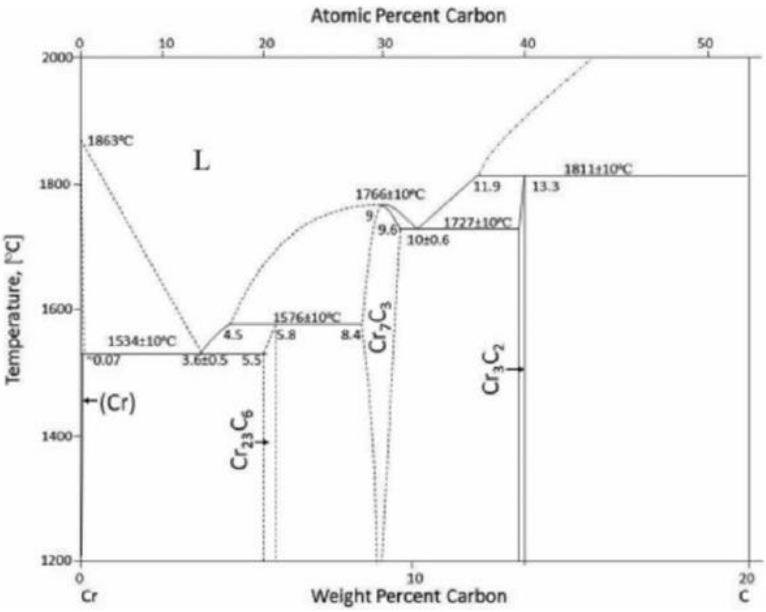


Figure 80 Diagramme de phase chrome – carbone

Afin de déterminer la nature de cette couche de réaction, une analyse DRX a été réalisée à travers le carbone vitreux (Figure 81-a). Pour cela, le substrat carbone a été poli de telle

manière à enlever un maximum de matière et ne garder qu'une couche d'une centaine de micromètres facilement traversable par les rayons X, du fait de la faible densité du carbone. Les résultats de l'analyse DRX (Figure 81-b) montrent que le carbure présent au niveau de l'interface est le carbure Cr_7C_3.

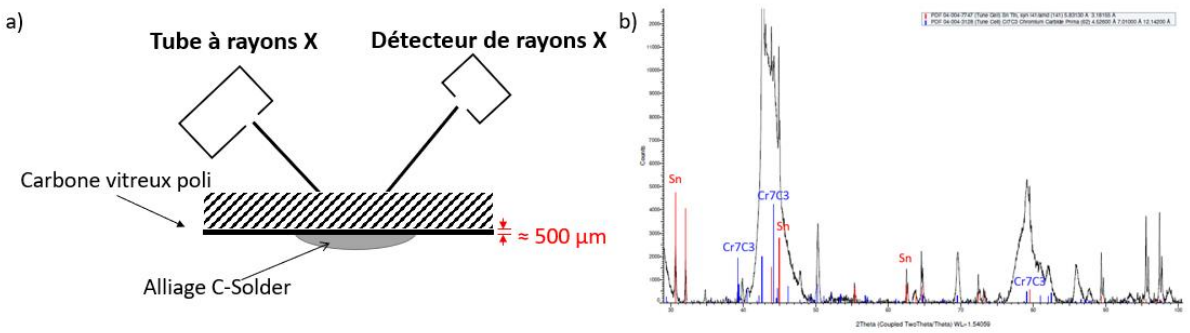


Figure 81 a) Représentation schématique de la configuration de l'analyse DRX b) Diffractogramme correspondant à la DRX réalisée sur l'échantillon C-Solder/carbone vitreux, analysé à travers le carbone

Afin d'avoir plus d'informations sur la microstructure et la morphologie de cette couche de réaction, une lame mince a été réalisée afin d'observer l'évolution au microscope électronique à transmission (MET). Cette lame a été prélevée au niveau de l'interface d'un autre échantillon C-Solder/carbone vitreux (800°C – 9 min).

La microstructure de la couche est alors déterminée à l'aide d'observations MET couplées à l'outil ASTAR. Comme le montre la Figure 82, cette couche d'épaisseur moyenne ≈ 1,5 µm est constituée de plusieurs grains de Cr_7C_3 de tailles différentes, disposés en « couches ». On observe aussi quelques grains de Sn de 50 à 100 nm dans la couche de Cr_7C_3. Cette présence de grains de Sn pourrait être due à l'infiltration de l'alliage liquide Sn-Cr aux joints de grains de Cr_7C_3.

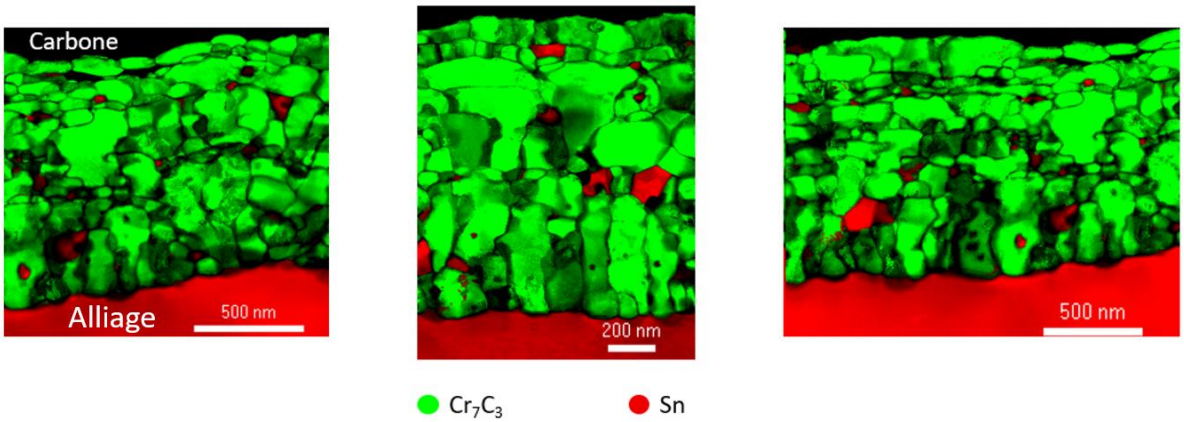


Figure 82 Cartographie de phases de l'interface C-Solder/carbone vitreux (800°C – 9 min)

3.5. Etude de la formation et de la croissance de la couche de réaction

Afin de déterminer la cinétique de croissance de la couche de réaction Cr_7C_3, une étude de réactivité isotherme à 800°C entre l'alliage C-solder et le carbone vitreux a été réalisée pour différents temps de maintien 0, 9, 30 et 240 minutes.

La Figure 83 donne quelques images optiques de l'interface C-Solder/carbone vitreux après ces différents maintiens isothermes à 800°C. Cette figure montre que la couche interfaciale est d'épaisseur relativement homogène, relativement compacte et en contact direct avec le carbone vitreux. Il existe quand même des endroits où la couche réactionnelle se détache du substrat de carbone, permettant la remise en contact directe entre l'alliage liquide et le substrat de carbone (Figure 83-c et d). Ce phénomène conduit à une accélération de la réactivité interfaciale et donc à la formation d'une couche réactionnelle d'épaisseur bien plus élevée que celle observée à d'autres endroits de l'interface où ce phénomène n'a pas lieu.

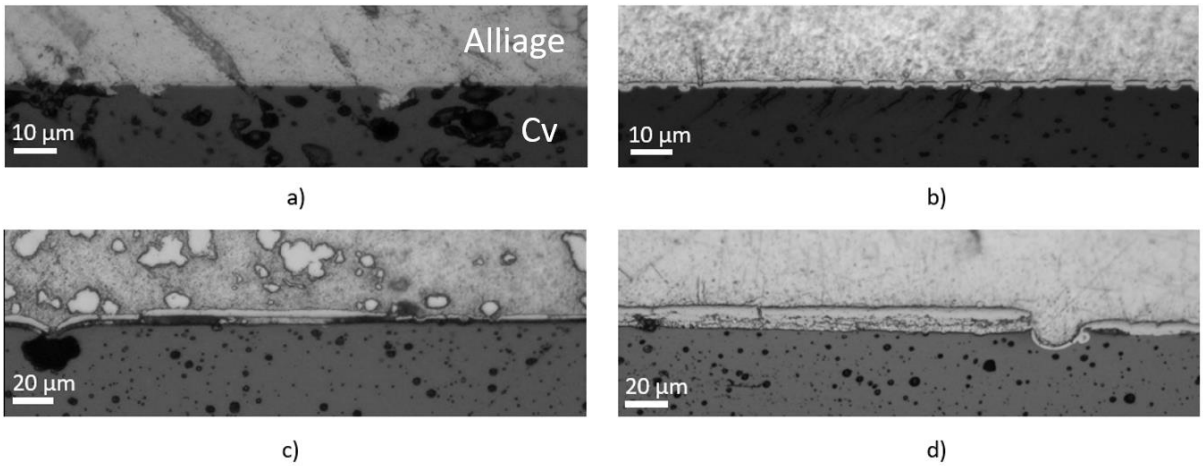


Figure 83 Images optiques de l'interface C-Solder/carbone vitreux après des maintiens isothermes de a) 0 minutes, b) 9 minutes, c) 30 minutes et d) 240 minutes à 800°C.

Le Tableau 20 présente les épaisseurs des couches de réaction obtenues lors des maintiens isothermes à différents temps de maintien.

t (min)	**0**	**9**	**30**	**240**
e (µm)	0,7 ± 0,2	1 ± 0,5	2,2 ± 0,5	7 ± 0,5

Tableau 20 Epaisseur e de la couche réactionnelle formée à l'interface C-solder/carbone vitreux lors des maintiens isothermes à 800°C.

Afin de déterminer la loi de croissance de la couche réactionnelle, on suppose que la cinétique de croissance suit une loi puissance (Philibert, 1985a):

$$e = kt^n \qquad (8)$$

Où e est l'épaisseur de la couche au temps t, n est un exposant de croissance et k le coefficient de croissance. Noter que l'équation *(8)* n'est valide que si elle opère pendant la croissance de la couche de $t = 0_{(e=0)}$ à $t = t_{(e)}$. La valeur de n peut être déterminée en traçant le logarithme de e en fonction de log t comme montré sur la Figure 84-a. La pente de ce graphe donne la valeur de l'exposant n ≈ 0,59. Ce résultat montre qu'à 800°C la cinétique de croissance de la couche réactionnelle est limitée par un processus d'interdiffusion à travers cette couche (Philibert, 1985a).

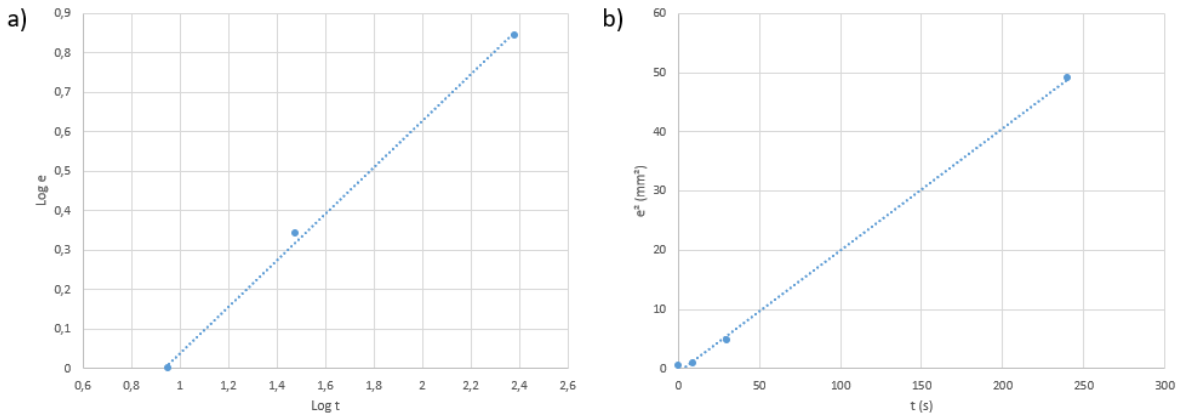


Figure 84 a) Variation du logarithme de l'épaisseur de la couche réactionnelle e (µm) à l'interface C-Solder/carbone vitreux avec le logarithme du temps à 800°C et b) Variation de l'épaisseur au carré (e²) de la couche en fonction du temps.

Sur la Figure 84-b est tracée la variation de l'épaisseur au carré (e^2) de la couche réactionnelle en fonction du temps de maintien à 800°C. On trouve une variation pratiquement linéaire de e^2 avec le temps de maintien $e^2=kt$ avec k=0,21 µm²/min = 0,035 µm²/s .

Noter qu'il aurait fallu effectuer au moins une autre expérience supplémentaire, par exemple à t = 120 minutes afin de bien vérifier la validité de cette loi de croissance. Nous n'avons pas pu réaliser ceci par manque de temps.

4. Conclusion sur le mouillage et la réactivité entre le carbone vitreux et les alliages à basse température de fusion

Nous avons étudié le mouillage et la réactivité interfaciale du carbone vitreux par des alliages à basse température de fusion (alliages à base d'étain) contenant comme élément réactif le titane (Sn-1,2Ti / Sn-2,5Ti / Sn-4Ti / S-Bond®) et le chrome (l'alliage C-Solder®). Ces deux types d'alliages se différencient nettement par la différence de température de début de formation d'une goutte liquide de forme de calotte sphérique (630°C pour C-Solder contenant du chrome et 830°C pour les alliages contenant du titane). Il faut souligner en particulier l'effet important du vide sur la désoxydation des alliages utilisés, ce qui permet l'obtention de gouttes désoxydées et de forme sphérique.

Les effets de la teneur en titane et de la présence d'argent sur la cinétique d'étalement des alliages réactifs au titane sont négligeables pour les compositions étudiées (1 à 4 % Ti et 0 à 3,51 % Ag, % massique). En revanche, la température a un effet majeur sur la cinétique d'étalement de ces alliages. Soulignons toutefois que son effet est mis en évidence seulement pour les hautes températures (entre 870°C et 900°C) du fait de l'oxydation de l'alliage liquide.

Les interfaces alliage réactif avec titane / carbone vitreux sont complexes et formées d'une couche continue de TiC_x de quelques centaines de nm d'épaisseur, formée du côté du carbone vitreux et d'une couche discontinue nanométrique de la phase MAX Ti_2SnC, formée du côté de l'alliage.

En général les interfaces Sn-Ti/C sont fortes, on note cependant des fissures interfaciales pour certains échantillons.

Dans le cas de l'alliage réactif au chrome (C-Solder), l'étalement commence à des températures nettement inférieures à celles des alliages réactifs au titane et l'effet de la température sur la cinétique d'étalement est important à plus basse températures (entre 760°C et 800°C) comparé aux alliages au Ti (entre 870°C et 900°C).

L'interface C-Solder / carbone vitreux est formée d'une couche de réaction Cr_7C_3 d'épaisseur micrométrique avec présence de grains de Sn de 50 à 100 nm à l'intérieur de cette couche. Les interfaces C-Solder/carbone vitreux ne présentent pas de fissures interfaciales.

5. Essais préliminaires de brasage homogène et hétérogène du carbone vitreux

5.1. Introduction

Dans cette partie, des essais préliminaires de brasage sont réalisés avec l'alliage à basse température de fusion C-Solder (Sn-Ag-Cu-Cr) qui a montré un bon comportement lors de l'étude de mouillage, à savoir :

- La formation d'une goutte de forme de calotte sphérique vers 630°C avec le début de l'étalement à 670°C.
- Un bon mouillage vers 720 – 730°C avec un angle de 60° atteint en 30 minutes.
- Une bonne adhérence de la goutte d'alliage solidifiée au substrat de carbone vitreux après les expériences de mouillage. Il n'y a pas de fissure dans le carbone vitreux, ni à l'interface, ni dans la couche de réaction de carbure de chrome.

En revanche, le brasage à l'aide des alliages Sn-Ti et S-Bond 220 n'a pas été réalisé pour les raisons suivantes :

- La formation d'une goutte de forme de calotte sphérique a lieu à une température élevée vers 830°C.
- L'obtention d'un bon mouillage avec ces alliages a nécessité l'augmentation de la température au-delà de 850°C. En effet, au début du maintien isotherme à 870°C, l'angle de contact est de 75° et il reste constant pendant 30 minutes de maintien avant de diminuer lentement pour atteindre 50° après 45 minutes supplémentaires de maintien isotherme. A 900°C, il faut 8 à 9 minutes pour atteindre ce même angle de 50°.
- Des fissures interfaciales sont observées dans certains échantillons en configuration goutte posée.
- L'élaboration des alliages Sn-Ti en feuille ou ruban est très complexe (voir chapitre 2).

Soulignons également qu'au cours du refroidissement à la fin du cycle de brasage, les contraintes thermomécaniques apparaissent dès la solidification de la brasure qui va alors lier les deux substrats à assembler ne pouvant ainsi plus évoluer indépendamment. Ceci est particulièrement marqué dans le cas d'un assemblage hétérogène carbone/métal car ces matériaux ont des coefficients de dilatation très différents. Ainsi, une faible température de fusion de la brasure limitera les contraintes thermomécaniques, même s'il a fallu atteindre des

températures nettement plus élevées pour réaliser le brasage. De ce point de vue, les alliages réactifs base Sn de température de fusion relativement faible ($T_f \approx 232°C$), présentent un cas « idéal » d'assemblage (homogène ou hétérogène) par brasage.

Ainsi, le brasage homogène et hétérogène du carbone est réalisé avec la brasure C-Solder. Pour l'assemblage hétérogène du carbone, deux types de substrats métalliques ont été sélectionnés : les alliages TA6V (Ti 90 – 6 Al – 4 V, wt%) et CrCo (41,5 Co - 19Cr - 17Ni - 14Fe - 7Mo - 1,5Mn, wt%). Les alliages TA6V et CrCo sont choisis car ce sont des alliages très attractifs pour les applications biomédicales.

Les cycles de brasage mis en œuvre sont sélectionnés à partir des expériences de mouillage. Ces essais de brasage sont réalisés en configuration sandwich (voir chapitre 2).

5.2. Brasage homogène du carbone par l'alliage C-Solder

Pour rappel, on parle de brasage homogène quand les deux substrats à assembler sont de même nature. Ainsi, pour le brasage du carbone, deux substrats de carbone vitreux en forme de disque de 15 mm diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur, à l'état brut de fabrication (non polis) sont assemblés à l'aide de l'alliage de brasage C-Solder. Pour cela, cet alliage sous forme de ruban épais (largeur 5 mm, épaisseur 1 mm) est laminé pour obtenir un ruban d'environ 100 micromètres d'épaisseur. Ce ruban est ensuite découpé sous forme d'un disque, nettoyé (acétone puis éthanol) puis placé entre les deux substrats à assembler (Figure 85-a). L'ensemble est introduit dans le four métallique de brasage LPA qui a été utilisé pour les expériences de mouillage. Ainsi les conditions expérimentales (niveau de vide) des expériences de brasage sont identiques à celles des expériences de mouillage.

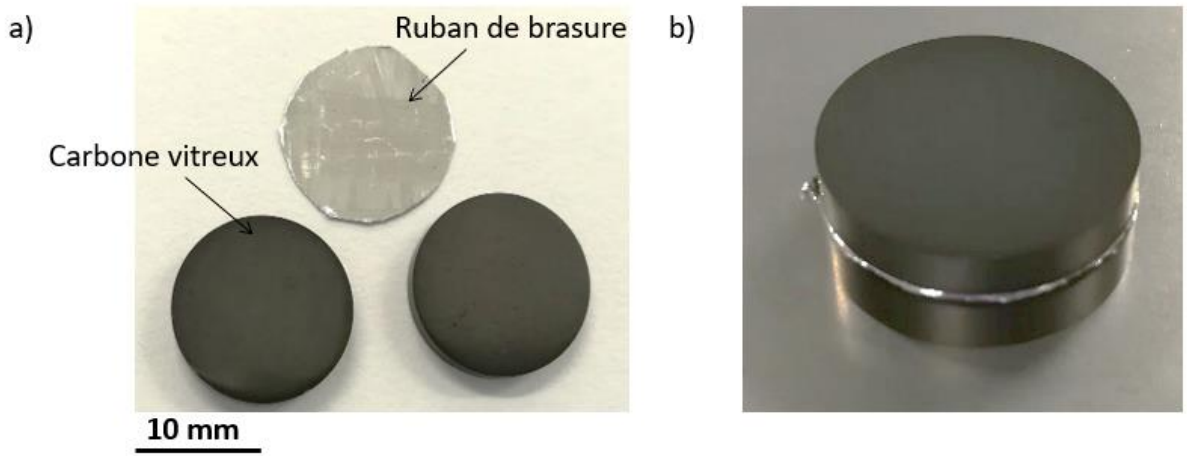


Figure 85 a) Substrats carbone vitreux (Cv) et ruban de brasure C-Solder avant brasage, b) Assemblage Cv/Cv brasé avec l'alliage C-Solder – 720°C/30 min

Le cycle de brasage est réalisé sous vide secondaire et se compose d'un chauffage à 10°C/min de la température ambiante à 500°C puis 20°C/min jusqu'à la température de brasage (720°C), suivi d'un palier isotherme à cette température pendant 30 minutes, puis d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante (12°C/min entre 720°C et 460°C puis 2,3°C/min de 460°C à la température ambiante).

A l'issue de ce cycle, les substrats sont bien assemblés et un cordon de brasure brillant est observé au bord du joint à l'extérieur (Figure 85-b). L'ensemble résiste aux efforts de traction et de torsion manuels.

Afin de contrôler le joint avant de couper l'échantillon, des analyses tomographiques sont effectuées. Cette méthode de contrôle non destructif permet d'obtenir des informations sur le remplissage du joint par la brasure et de détecter d'éventuels manques de brasure.

Les images ainsi obtenues par tomographie (Figure 86) montrent que le joint présente des manques de brasure : la brasure apparaît en blanc sur les images et les manques de brasure en noir. Ce phénomène semble être dû à l'emprisonnement de gaz dans la brasure. Ce gaz pourrait être formé lors de la désoxydation de la brasure liquide, l'alliage C-Solder étant oxydé (oxydes de chrome et d'étain). En effet, il est bien connu qu'à haute température sous vide, le carbone peut réduire les oxydes de Cr (et de Sn) conduisant à la formation du gaz CO selon la réaction :

$$3 \langle C \rangle + \langle Cr_2O_3 \rangle \rightarrow 3\ CO + 2\ ((Cr)) \qquad (9)$$

Où ((Cr)) désigne le chrome dissous dans l'alliage liquide et <C> et < Cr_2O_3> les constituants C et Cr_3O_2 à l'état solide. Le déplacement de la réaction *(9)* vers la droite (désoxydation) est favorisé par un niveau de vide élevé (P_{CO} très faible). Le phénomène d'oxydation de l'alliage liquide pourrait être limité en réalisant le brasage sous flux (liquide organique désoxydant) ou bien sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné) afin de désoxyder la brasure.

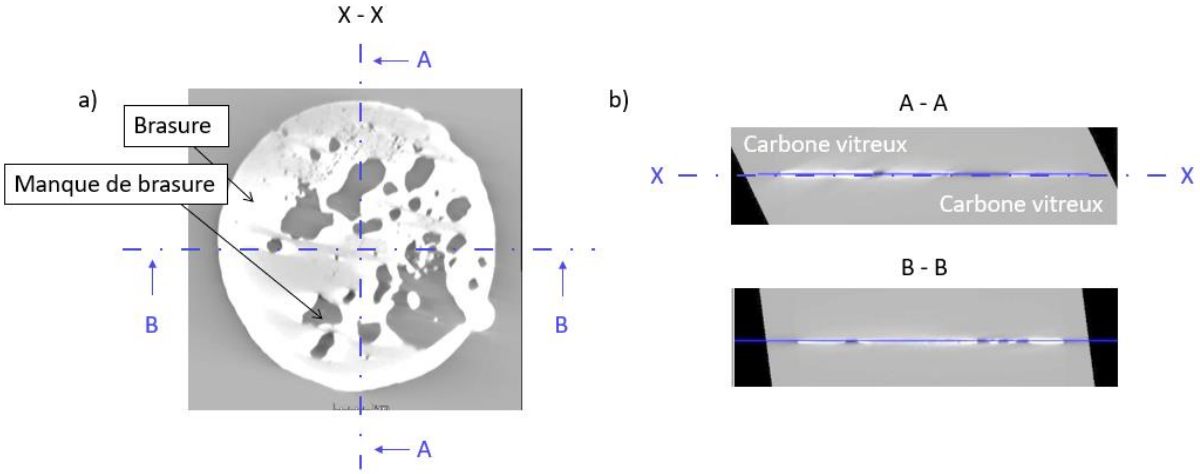


Figure 86 Tomographie de l'assemblage Cv/Cv brasé avec C-Solder – 720°C/30 min, a) coupe horizontale X-X, b) coupes transversales A-A et B-B

Cet assemblage est ensuite découpé et poli afin d'observer le joint et les interfaces par microscopie. L'image obtenue par MEB de la section transversale de l'assemblage (Figure 87) met en évidence au niveau du joint la brasure (en blanc) et deux zones du joint avec manques de brasure (en noir et gris), défauts déjà constatés par tomographie.

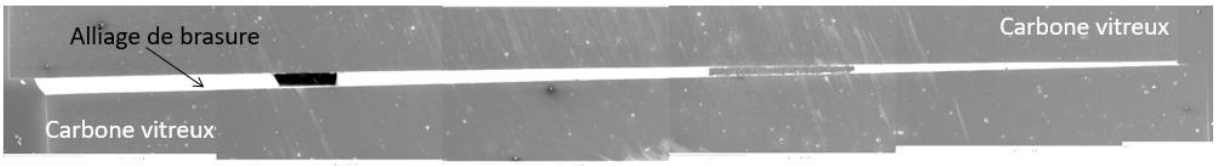


Figure 87 Image MEB d'une coupe transversale de l'assemblage Cv/Cv brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

Les images au MEB du joint (Figure 88) montrent également la présence d'une couche réactionnelle de carbure de chrome à chaque interface. L'épaisseur de cette couche varie entre 4 à 6 micromètres.

Les interfaces brasure/carbone sont bonnes et ne présentent pas de défauts (fissures, détachement …), à cette échelle.

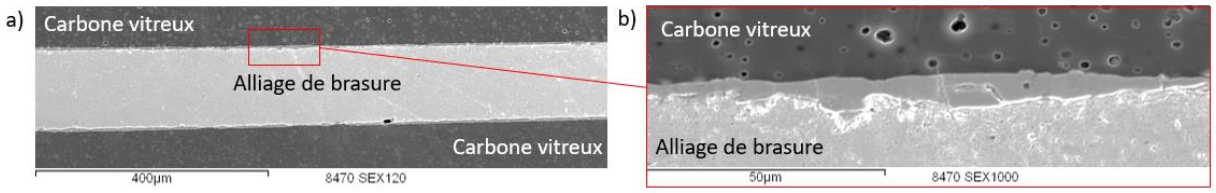


Figure 88 a) Image MEB de la section transversale de l'assemblage Cv/Cv avec C-Solder, b) Couche de réaction à l'interface Cv/alliage C-Solder – 720°C/30 min

Étant donné les résultats relativement satisfaisants obtenus lors de cet essai d'assemblage homogène du carbone par l'alliage C-Solder, des essais d'assemblage hétérogène carbone/métal sont également réalisés.

5.3. Brasage hétérogène du carbone par l'alliage C-Solder

Les essais d'assemblage hétérogène du carbone vitreux (Cv) concernent le brasage Cv/CrCo et Cv/TA6V. Le carbone vitreux est identique à celui utilisé pour le brasage homogène. Le cycle de brasage mis en œuvre pour le brasage hétérogène est le même que celui du brasage homogène.

5.3.1. Assemblage hétérogène carbone vitreux/CrCo

Le brasage d'un disque de CrCo de diamètre d = 20 mm et d'épaisseur h = 10 mm au disque de carbone vitreux (d = 15 mm, h = 2,5 mm) est réalisé à l'aide du ruban de C-Solder laminé (d'épaisseur e ≈ 100 µm) (Figure 89-a). Le palier de brasage est maintenu à 720°C pendant 30 minutes.

A la fin du cycle de brasage, l'assemblage réalisé (Figure 89-b) semble bien brasé et une bonne adhérence est constatée suite aux essais de torsion et traction manuels.

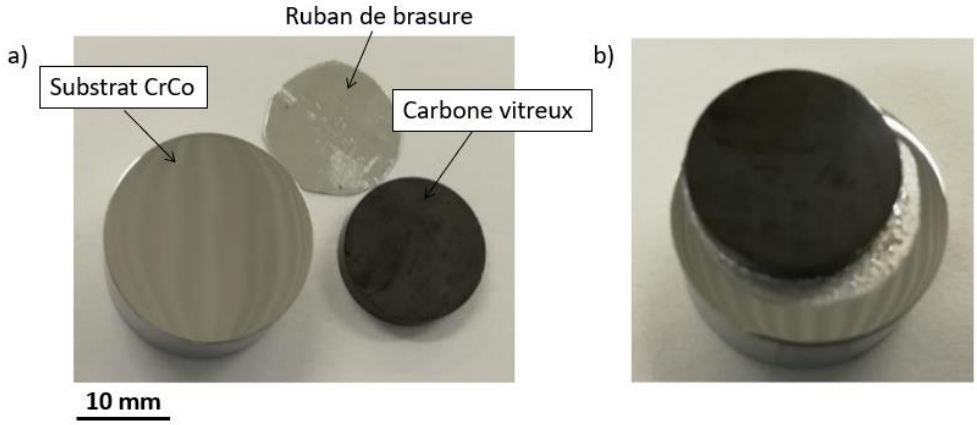


Figure 89 a) Substrats carbone vitreux, alliage CrCo et ruban de brasure C-Solder avant le brasage, b) assemblage Cv-CrCo brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

L'échantillon est découpé et poli puis observé au microscope électronique à balayage (MEB). Les sections transversales de l'assemblage (Figure 90) montrent les zones où le joint est bien rempli. On remarque également la présence de manques de brasure pouvant s'expliquer par l'emprisonnement de bulles au cours du brasage tel que cela a été présenté au paragraphe précédent (désoxydation de la brasure par le carbone).

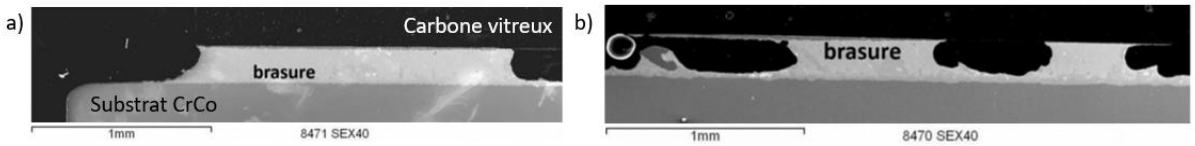


Figure 90 Images MEB de la section transversale de l'assemblage C-CrCo brasé à l'aide de Cv-Solder – 720°C/30 min – a) bord du substrat carbone vitreux, b) vers le centre du joint

La Figure 91 montre qu'une couche de réaction d'épaisseur e ≈ 14 µm est présente au niveau de l'interface brasure/carbone. Une analyse EDS au MEB de cette couche montre qu'elle contient principalement du chrome et du carbone ainsi que quelques atomes % de fer et d'étain.

Il pourrait s'agir d'une couche réactionnelle de carbure de chrome (Cr_7C_3 et/ou Cr_3C_2) contenant des grains d'intermétalliques Fe_xSn_y . La présence du fer et de l'étain dans la couche peut être due à l'infiltration de l'alliage liquide dans les joints de grains du carbure.

Des analyses supplémentaires (DRX, TEM) sont nécessaires afin de déterminer la nature exacte de cette couche réactionnelle.

Il est très intéressant de noter que l'épaisseur de cette couche réactionnelle (≈ 14 µm à 720°C/30 min) est beaucoup plus élevée que l'épaisseur de la couche réactionnelle formée lors du brasage homogène carbone/carbone dans les mêmes conditions expérimentales (≈ 5 µm à 720°C/30 min - Figure 88). Cette grande différence est sûrement due à la dissolution du substrat CrCo riche en Cr (19 wt% Cr) dans l'alliage de brasure C-Solder conduisant ainsi à une augmentation de l'activité thermodynamique du Cr dans l'alliage liquide.

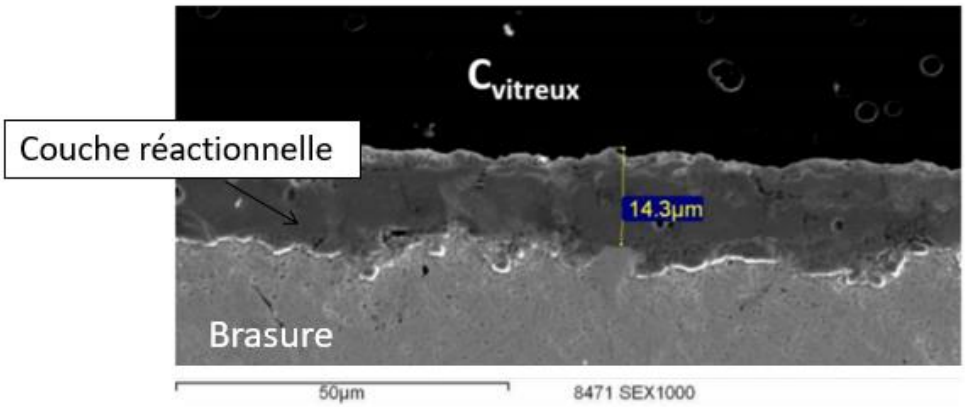


Figure 91 Image MEB de l'interface Cv/brasure de l'assemblage C-CrCo brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

Du côté de l'interface brasure/CrCo, trois couches sont observées (Figure 92). Les couches 1 et 2 sont séparées par une ligne qui correspond à la position initiale de l'interface

brasure/CrCo. La troisième couche (coté brasure) semble avoir une composition différente des deux autres couches puisqu'elle apparait plus claire sur les images MEB et elle pourrait être formée lors du refroidissement de la brasure.

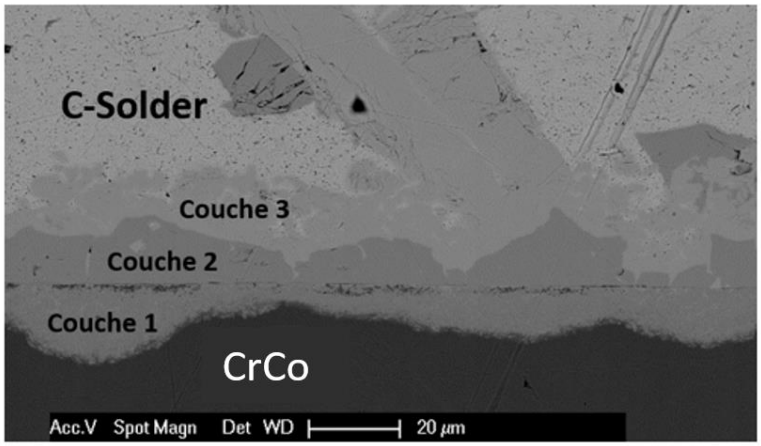


Figure 92 Image MEB de l'interface brasure/CrCo de l'assemblage C-CrCo brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

Les analyses EDS de ces couches (Tableau 21) montrent qu'elles sont constituées majoritairement d'étain : environ 44, 52 et 69 % at Sn dans les couches 1, 2 et 3 respectivement. Ces couches contiennent respectivement environ 22, 26 et 11 % at Co et quelques pourcents de Fe, Cr, Ni et Mn.

	Couche 1		**Couche 2**		**Couche 3**	
	% wt	% at	% wt	% at	% wt	% at
Cr	7,09	11,77	3,18	5,45	3,51	6,7
Fe	6,4	9,89	6,06	9,67	1,41	2,55
Co	14,66	21,48	17,63	26,66	3,54	6,3
Ni	4,48	6,59	4,3	6,53	6,48	10,92
Mo	7,38	6,64	-	-	2,76	4,67
Sn	59,99	43,63	68,83	51,69	82,3	68,86

Tableau 21 Analyses EDS des couches de l'interface brasure/CrCo de l'assemblage Cv-CrCo avec C-Solder – 720°C/30 min

Le joint et les interfaces formés dans l'assemblage Cv / CrCo sont satisfaisants et les substrats sont bien liés malgré les manques de brasure, point qui reste à améliorer.

5.3.2. Assemblage hétérogène carbone vitreux/TA6V

Pour cet assemblage, un disque de carbone de 15 mm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur est assemblé à un plot de TA6V de 20 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur à l'aide d'un ruban de C-Solder laminé de 15 mm de diamètre et d'environ 100 µm d'épaisseur (Figure 93).

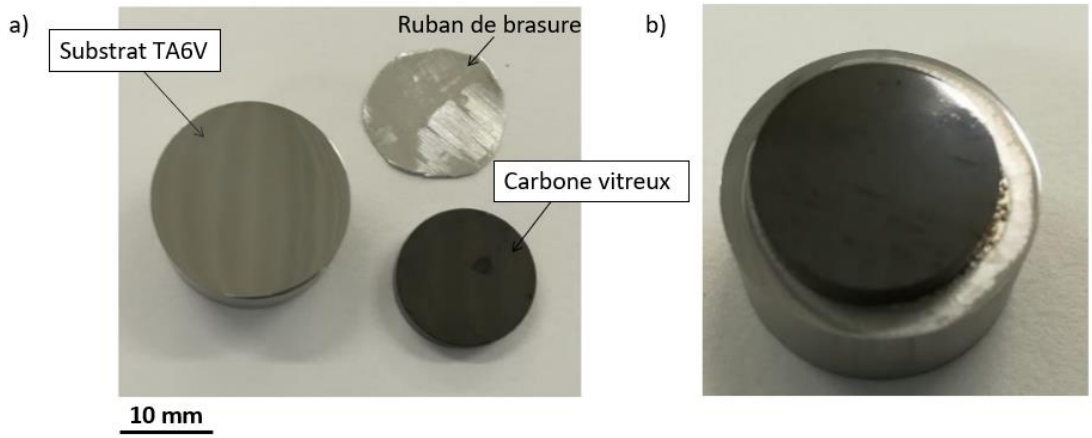


Figure 93 a) Substrats carbone vitreux, alliage TA6V et ruban C-Solder avant brasage b) Assemblage C-TA6V brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

Le même cycle de brasage utilisé précédemment est mis en œuvre pour cet assemblage hétérogène (720°C, 30 minutes).

Ce cycle a conduit à une bonne adhérence des deux substrats (Figure 93-b).

Le joint est ensuite examiné par tomographie, et les images obtenues (Figure 94) mettent en évidence la présence de manques de brasure dans le joint, en noir sur les images.

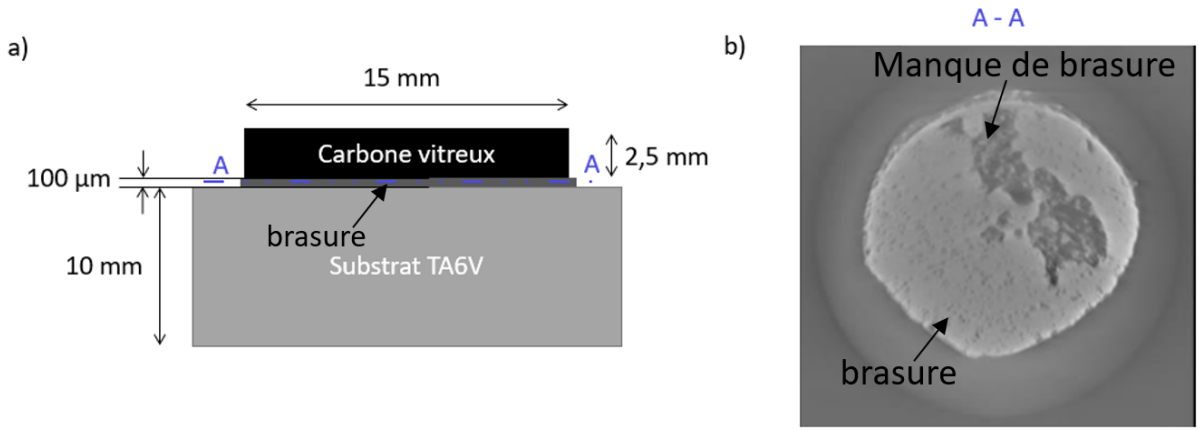


Figure 94 a) Représentation schématique et b) tomographie selon A-A de l'assemblage Cv-TA6V brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

Les images MEB de la section transversale de l'échantillon (Figure 95) montrent que la brasure a un aspect assez homogène.

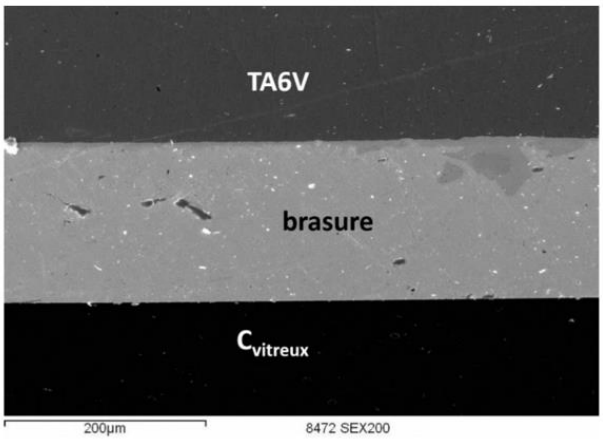


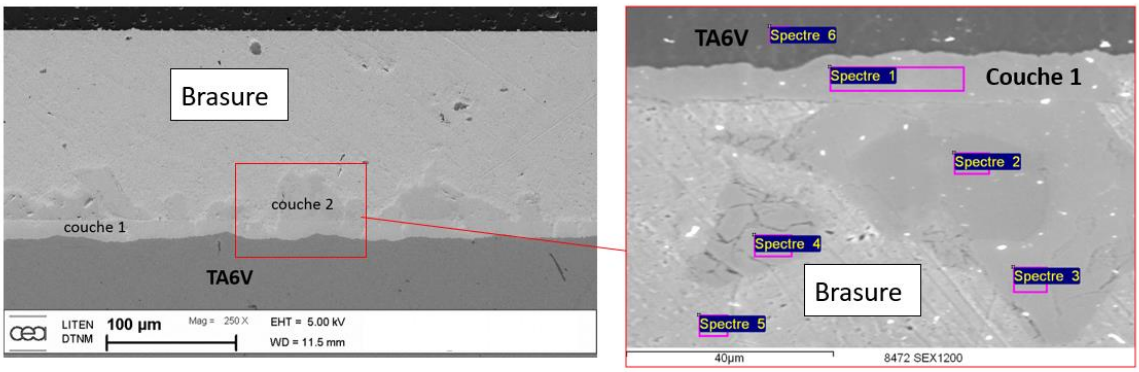
Figure 95 Image MEB de la section transversale de l'assemblage C-TA6V brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

Un produit de réaction est observé au niveau de l'interface TA6V/brasure C-Solder, il est composé de deux couches réactionnelles distinguées de façon nette (Figure 96) :

- Une première couche continue du côté de TA6V et d'épaisseur ≈ 15 µm homogène (couche 1)
- Une seconde couche discontinue par-dessus (couche 2)

Ces couches sont constituées d'intermétalliques principalement d'étain et de titane (Figure 96).

a)



b)

Spectre	En stats	O	Al	Ti	V	Cr	Fe	Cu	Ag	Sn
		% massique								
Spectre 1	Oui	4.40	1.19	27.66	1.46	3.22				62.07
Spectre 2	Oui	4.34	0.46	21.66	0.81	5.58		0.63		66.52
Spectre 3	Oui	4.70		18.54	0.56	2.30				73.90
Spectre 4	Oui	5.78		17.55	0.53	1.18				74.97
Spectre 5	Oui	3.90		4.66					2.46	88.98
Spectre 6	Oui		5.02	89.14	5.44		0.40			

Figure 96 a) Images MEB et b) analyses EDS de l'interface TA6V/brasure C-solder de l'assemblage C-TA6V brasé avec C-Solder – 720°C/30 min

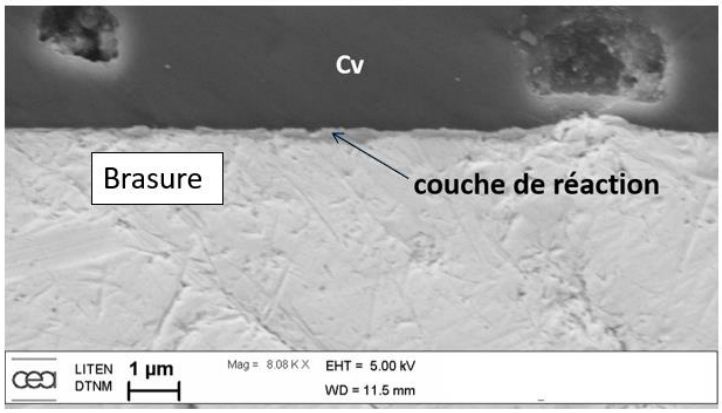
Au niveau de l'interface brasure/carbone vitreux, on observe une couche de réaction (Figure 97) très fine (280 nm), soit environ 15 fois plus faible que dans la configuration brasage

homogène Cv/C-Solder/Cv (≈ 5µm après 30 minutes à 720°C). Cette différence significative d'épaisseur de couche réactionnelle entre les deux configurations est liée à la présence du substrat en titane. En effet, dans la configuration assemblage Cv/TA6V, le substrat TA6V se dissout dans l'alliage liquide et le titane dissous diffuse de l'interface TA6V/alliage liquide vers l'interface alliage liquide/Cv pour réagir avec le carbone vitreux. A l'interface alliage liquide/Cv, il y a donc compétition entre les éléments Ti (qui arrive par diffusion) et Cr présent dans la brasure.

Ce phénomène conduit à la formation d'un carbure mixte Ti_xCr_yC à l'interface dans le cas du brasage Cv/TA6V alors qu'on forme le carbure de Cr dans le cas du brasage homogène Cv/Cv. Donc, la cinétique de croissance du carbure mixte Ti_xCr_yC est beaucoup plus faible que celles des carbures de Cr.

Ce constat est en accord avec le fait que la cinétique de croissance du carbure de chrome Cr_7C_3 (voir section 3) est beaucoup plus élevée que celle du carbure de titane TiC (voir section 2).

a)



b)

Elément	%Masse	%Atomique
C K	53.46	88.65
Al K	0.23	0.17
Ti K	4.36	1.81
Cr K	10.70	4.10
Ag L	1.26	0.23
Sn L	29.99	5.03

Figure 97 a) Image MEB de l'interface carbone vitreux/brasure C-Solder de l'assemblage Cv-TA6V brasé avec C-Solder – 720°C/30 min, b) Analyse EDS de la couche de réaction à l'interface Cv/C-Solder

6. Conclusion sur le brasage du carbone vitreux par l'alliage basse température réactif C/Solder et perspectives

Dans cette partie, des premiers essais de brasage homogène Cv / Cv et hétérogène Cv / TA6V et Cv / CrCo ont été réalisés à l'aide de l'alliage C-Solder à 720°C pendant 30 minutes. Les liaisons ainsi formées tiennent toutes après des efforts manuels malgré la présence de bulles dans les joints, point à améliorer.

En brasage homogène, une couche réactionnelle de carbure de chrome d'épaisseur 4 à 6 µm est formée aux interfaces.

En brasage hétérogène, nous distinguons deux comportements différents selon le substrat métallique étudié :

- Dans le cas du substrat CrCo, la couche réactionnelle côté Cv est un carbure de chrome dont l'épaisseur est environ trois fois supérieure à celle obtenue en brasage homogène du fait de la source infinie en chrome apporté par le métal CrCo. L'interface côté CrCo est formée de 3 couches. Les couches 1 et 2, séparées par une ligne correspondant à la position initiale de l'interface Cv/CrCo, sont composées majoritairement de Co et Sn associés à des intermétalliques.
- Dans le cas du TA6V, la couche réactionnelle côté Cv est très fine (280 nm) et constituée d'un carbure mixte de titane et chrome. Cette différence de couche réactionnelle par rapport au cas du CrCo est liée à la source infinie de titane apporté par la dissolution du substrat dans la brasure liquide conduisant à la formation d'un carbure mixte. L'interface côté TA6V est composée de deux couches interfaciales formées d'intermétalliques d'étain et de titane : une couche continue et homogène d'épaisseur 15 µm environ, par-dessus laquelle est présente une seconde couche discontinue.

Ces résultats offrent des perspectives pour le brasage d'assemblages C / C et C / métal pour des applications à basse température, par exemple dans les domaines du médical ou du spatial. Dans le chapitre suivant, nous envisageons des brasures un peu plus réfractaires, afin de répondre à des applications à plus hautes températures (300 à 400°C).

Références du chapitre 3

Ali, M., Knowles, K.M., Mallinson, P.M., Fernie, J.A., 2016. Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active braze alloys. Acta Mater. 103, 859–869. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.019

Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C., 2008. Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 °C. J. Phase Equilibria Diffus. 29, 156–162. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9247-6

Asthana, R., Singh, M., Sobczak, N., 2010. Wetting behavior and interfacial microstructure of palladium- and silver-based braze alloys with C–C and SiC–SiC composites. J. Mater. Sci. 45, 4276–4290. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4647-5

Bahari, Z., Elgadi, M., Rivet, J., Dugué, J., 2009. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram. J. Alloys Compd. 477, 152–165. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030

Barsoum, M.W., Yaroschuk, G., Tyagi, S., 1997. FABRICATION AND CHARACTERIZATION (M = Ti, Zr, Hf AND Nb) 37, 9.

Berbecaru, A., Schuster, J.C., 2005. The Liquidus Surface of the Ternary System Cu-In-Ti. Mater. Sci. Forum 502, 95–98. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.502.95

Bortolozo, A.D., Sant'Anna, O.H., dos Santos, C.A.M., Machado, A.J.S., 2007. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti2InC compound. Solid State Commun. 144, 419–421. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028

Bougiouri, V., Voytovych, R., Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2007. Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions. J. Mater. Sci. 42, 2016–2023. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1483-8

Chen, Y.-Y., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., 2000. The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 11, 279–283. https://doi.org/10.1023/A:1008917530144

Dezellus, O., 2000. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif (Material Chemistry). Institut National Polytechnique de Grenoble.

Dezellus, O., Arroyave, R., Fries, S.G., 2011. Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system. Int. J. Mater. Res. 102, 286–297. https://doi.org/10.3139/146.110472

Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2010. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. J. Mater. Sci. 45, 4256–4264. https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at high temperatures, 1st ed. ed, Pergamon materials series. Pergamon, Amsterdam ; New York.

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

Fu, W., Hu, S.P., Song, X.G., Li, J.X., Cao, J., Feng, J.C., Wang, G.D., 2017. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. Carbon 121, 536–543. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.030

Ganguly, A., Barsoum, M.W., Schuster, J., 2005. The 1300oC Isothermal Section in the Ti-In-C Ternary Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88, 1290–1296. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00240.x

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., Cleaves, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (Eds.), 2011. Encyclopedia of Astrobiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Harris, P.J.F., 2013. Fullerene-like models for microporous carbon. J. Mater. Sci. 48, 565–577. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1

Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., 1996. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. Metall. Mater. Trans. B 27, 810–828. https://doi.org/10.1007/BF02915611

Hula, R.C., Edtmaier, C., Holzweber, M., Hutter, H., Eisenmenger-Sittner, C., 2010. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. Appl. Surf. Sci. 256, 4697–4701. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.075

Ikeshoji, T.-T., 2013. Brazing of carbon–carbon (C/C) composites to metals, in: Advances in Brazing. Elsevier, pp. 394–420. https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.394

Li, Y., Bai, P., 2011. The microstructural evolution of Ti2SnC from Sn–Ti–C system by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29, 751–754. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.007

Li, Y., Bai, P., Liu, B., 2011. Effect of C/Ti ratio on self-propagating high-temperature synthesis reaction of Sn–Ti–C system for fabricating Ti2SnC ternary compounds. J. Alloys Compd. 509, L328–L330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.062

Liu, C., Klotz, U.E., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F., 2005. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System. Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 136, 1921–1930. https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x

Mehrer, H., 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer series in solid state science. Springer, Berlin ; New York.

Moon, K.-W., Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Biancaniello, F.S., Handwerker, C.A., 2000. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. J. Electron. Mater. 29, 1122–1136. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x

Mortimer, D.A., Nicholas, M., 1970. The wetting of carbon by copper and copper alloys. J. Mater. Sci. 5, 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633

Nalagatla, D.R., 2007. INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS OF COPPER SUBSTRATE ON WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN SOLDER ALLOYS 126.

Okamoto, H., 2010. Sn-Ti (Tin-Titanium). J. Phase Equilibria Diffus. 31, 202–203. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2

Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Cabioc'h, T., Bei, G.-P., Dubois, S., 2013. Formation Mechanisms of Ti_3SnC_2 Nanolaminate Carbide Using Fe as Additive. J. Am. Ceram. Soc. n/a-n/a. https://doi.org/10.1111/jace.12427

Philibert, J., 1985a. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Philibert, J., 1985b. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Rado, C., Drevet, B., Eustathopoulos, N., 2000. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system. Acta Mater. 48, 4483–4491. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00235-4

Shein, I.R., Ivanovskiĭ, A.L., 2009. Electronic and elastic properties of the superconducting nanolaminate Ti2InC. Phys. Solid State 51, 1608–1612. https://doi.org/10.1134/S1063783409080149

Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K.N., Lucas, J.P., 2000. The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints. J. Electron. Mater. 29, 1307–1311. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0130-4

Sun, H.-Y., Kong, X., Sen, W., Yi, Z.-Z., Wang, B.-S., Liu, G.-Y., 2014. Effects of different Sn contents on formation of Ti2SnC by self-propagating high-temperature synthesis method in Ti-Sn-C and Ti-Sn-C-TiC systems. Mater. Sci.-Pol. 32, 696–701. https://doi.org/10.2478/s13536-014-0252-7

Tang, Y., Li, G., 2012. Thermodynamic Study of Sn-Ag-Ti Active Filler Metals. Phys. Procedia 25, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.045

Venkatraman, M., Neumann, J.P., 1988. The Cr−Sn (Chromium-Tin) system. J. Phase Equilibria 9, 159–162. https://doi.org/10.1007/BF02890556

Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., 2007. Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au–Ni. Acta Mater. 55, 6316–6321. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.037

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006a. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006b. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006c. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Yin, F., Tedenac, J.-C., Gascoin, F., 2007. Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system. Calphad 31, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003

Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., 2009. Low-temperature instability of Ti_2SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. J. Mater. Res. 24, 39–49. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012

Chapitre 4 : Alliages à haute et moyenne température de fusion

Table des matières

1. Introduction 139
2. Etude préliminaire de mouillage de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux 140
3. Adhérence à l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux 145
4. Solidification de la goutte 147
5. Etude du mouillage du carbone par l'alliage Ag-Cu-In-Ti 153
   - 5.1. Introduction 153
   - 5.2. Etude de la cinétique d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli 154
     - 5.2.1. Introduction 154
     - 5.2.2. Etude de la cinétique d'étalement par la méthode de la goutte posée 155
     - 5.2.3. Etude de la cinétique d'étalement par la méthode de la goutte déposée 159
   - 5.3. Etude de la cinétique d'étalement sur le carbone vitreux poli 165
   - 5.4. Synthèse 172
6. Etude de la réactivité interfaciale entre l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) et le carbone vitreux 173
   - 6.1. Introduction 173
   - 6.2. Caractérisation fine de l'interface réactionnelle 173
   - 6.3. Cinétique de croissance de la couche de réaction réactionnelle 180
     - 6.3.1. Introduction 180
     - 6.3.2. Cinétique de croissance de la couche de réaction Ti_2InC 181
   - 6.4. Synthèse 186
7. Etude de l'assemblage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti par brasage 187
   - 7.1. Assemblage avec la brasure Incusil-25-ABA 187

7.1.1. Cycle d'assemblage du carbone recommandé par le fabricant (Wesgo materials®) 187
7.1.2. Cycle d'assemblage du carbone modifié 190
7.1.3. Synthèse 194
7.2. Assemblage par l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) en rubans 195
7.2.1. Cycle d'assemblage du carbone recommandé par le fabricant (Wesgo materials®) 195
7.2.2. Cycles d'assemblage modifiés 196
7.2.3. Synthèse 199
7.3. Conclusion et perspectives 200
8. Conclusion générale sur l'étude de mouillage, de réactivité interfaciale et du brasage du carbone par les alliages de haute et moyenne température de fusion 201

1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude de mouillage et de brasage du carbone par les alliages à haute et moyenne température de fusion sélectionnés et présentés dans le chapitre 2. Tous les alliages de ce chapitre comportent de l'argent et du cuivre en grande quantité, et ont comme élément actif le titane. Cependant certains alliages contiennent aussi de l'indium qui servira à baisser la température de fusion de ces derniers.

Le Tableau 22 récapitule les différents types d'alliages étudiés dans ce chapitre.

Type d'alliage	**Alliage**	**Composition (% massique)**				**Températures (°C)***		**Forme de l'alliage & mode d'élaboration**
		Ag	Cu	In	Ti	$T_{solidus}$	$T_{liquidus}$	
Alliages commerciaux	Ticusil	68,6	26,7	0	4,5	780	900	Alliage en feuilles
	Incusil-ABA	59,25	27	12,5	1,25	605	715	
	Incusil-25-ABA	43,5	29,1	24,3	2,9	604	612	Pâte (poudre métallique dans liant organique)
Alliages de composition proche de l'alliage Incusil-25-ABA élaborés au laboratoire	Ag-Cu-In-Ti (**L**)	44,4	29,2	23,5	2,7	≈ 490	≈ 600	**L**ingot réalisé par fusion en creuset froid
	Ag-Cu-In-Ti (**R**)	48,9	20,2	28,1	2,7			**R**ubans réalisés par coulée sous pression sur roue

Tableau 22 Différents types d'alliages utilisés pour l'étude de mouillage et/ou brasage (Températures des alliages commerciaux indiquées par les fabricants et celles des alliages élaborés au laboratoire determinée par ATD lors de ce travail, voir chapitre 2)

Il s'agit de trois alliages commerciaux (Ticusil, Incusil-ABA et Incusil-25-ABA) et de deux alliages élaborés au laboratoire de composition quasi identiques à l'alliage Incusil-25-ABA. Les petites différences de composition sont dues aux méthodes d'élaboration de ces alliages (voir chapitre 2).

Pour distinguer les deux alliages élaborés au laboratoire, la lettre **L** désigne l'alliage élaboré en lingot et la lettre **R** désigne l'alliage élaboré en rubans.

Le substrat principalement étudié est le carbone vitreux non poli dans l'état de commercialisation avec une rugosité de surface relativement élevée (Ra = 250 nm). Ce choix d'étude est imposé par la condition industrielle de brasage du carbone vitreux à l'état brut.

Dans un premier temps, des études préliminaires de mouillage et d'adhérence sur le carbone vitreux non poli ont été réalisées avec tous les alliages présentés dans le Tableau 22. Ces expériences ont mené au choix de l'alliage qui sera étudié pour les expériences de mouillage

et de réactivité interfaciale, dans le but de déterminer l'alliage de brasage qui sera retenu et étudié pour l'assemblage du carbone.

Les études préliminaires de mouillage (goutte posée) sur le carbone vitreux non poli ont clairement montré que les alliages Ticusil et Incusil-ABA ne sont pas intéressants pour le brasage du carbone vitreux. En effet, pour l'alliage Incusil-ABA une rupture mixte est observée à 750°C et une rupture interfaciale est observée à plus haute température (T ≤ 950°C). De même, la réactivité interfaciale entre l'alliage Ticusil et le carbone vitreux conduit à la formation d'une couche réactive qui se décolle conduisant ainsi à une rupture interfaciale (voir Annexe 4.1). De ce fait, ces deux alliages ne sont pas retenus pour la suite de notre étude.
Contrairement aux alliages Ticusil et Incusil-ABA, l'alliage Incusil-25-ABA et les alliages Ag-Cu-In-Ti (L et R) ont présenté de bons résultats en termes de mouillage et de réactivité interfaciale. En particulier, l'interface alliage/substrat de carbone est très forte, ce qui conduit parfois à une rupture cohésive située dans le carbone (voir section 3).
Ainsi, les alliages Incusil-25-ABA L et R sont retenus pour la suite de cette étude.
Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord l'étude préliminaire de mouillage et d'adhérence de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli suivie par une étude succincte de la solidification de la goutte. Ensuite une étude détaillée de mouillage et de réactivité interfaciale sur le système alliage Ag-Cu-In-Ti (L) liquide/carbone vitreux sera présentée.
Enfin, quelques résultats sur l'assemblage homogène (carbone/carbone) par cet alliage de brasage seront présentés et discutés.

2. Etude préliminaire de mouillage de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux

Afin d'identifier le domaine de température relatif au mouillage du carbone vitreux non poli par l'alliage Ag-Cu-Ti-In (L), l'étude préliminaire avec cet alliage consiste à réaliser une première expérience de goutte posée sur le carbone vitreux dans le four LPA (Pa= 2.10^{-4} Pa). Pour cela, un morceau d'alliage de masse inférieure à 100 mg est placé sur le substrat carbone vitreux comme montré sur la Figure 98.

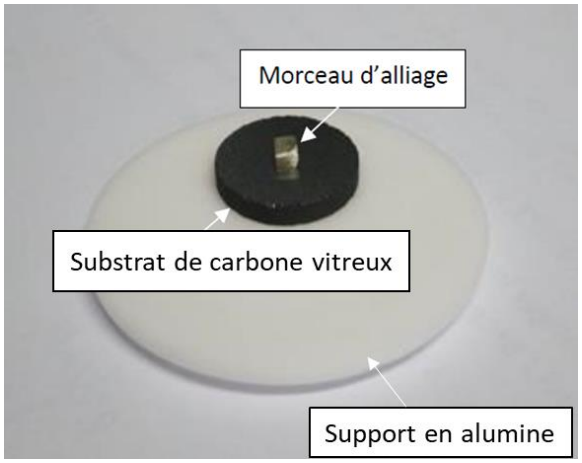


Figure 98 Configuration substrat de carbone vitreux / morceau d'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) avant le chauffage du four

La vitesse de chauffage a été fixée à 2°C/min à partir de 600°C afin d'observer la fusion de l'alliage. Trois paliers de 10 minutes à 800°C, 810°C et 830°C ont été réalisés de façon à déterminer l'étalement de la goutte sur le substrat.

Même si la température du liquidus de l'alliage indiqué par le fabriquant de l'alliage commercial Incusil-25-ABA est d'environ 612°C, le début d'un changement de forme de l'échantillon est observé aux environs de 635°C. Ensuite, la formation d'une goutte sous forme de calotte sphérique n'est observée qu'à 750°C avec un angle de contact θ supérieur à 95°. Ce phénomène, également observé dans le cas des alliages Sn-Ti (voir Chapitre 3), est dû à la formation d'une croûte d'oxyde de surface à température ambiante mais aussi pendant le chauffage, qui empêche la formation d'une goutte de forme sphérique après la fusion. Cette couche d'oxyde est détruite sous vide à haute température (en général pour T>700°C (Eustathopoulos et al., 1999)). Ainsi, aussitôt que la goutte sous forme de calotte sphérique est formée, elle commence à s'étaler sur le carbone vitreux. L'angle de contact diminue en fonction du temps lors du chauffage, et durant les maintiens isothermes à différentes températures. La Figure 99 montre l'évolution de l'angle de contact de la goutte d'alliage liquide sur le substrat de carbone vitreux en fonction du cycle réalisé (temps et température). Une erreur liée à la mesure de l'angle de contact estimée à ± 5° (voir chapitre 2) est à prendre en compte lors de la lecture des graphiques.

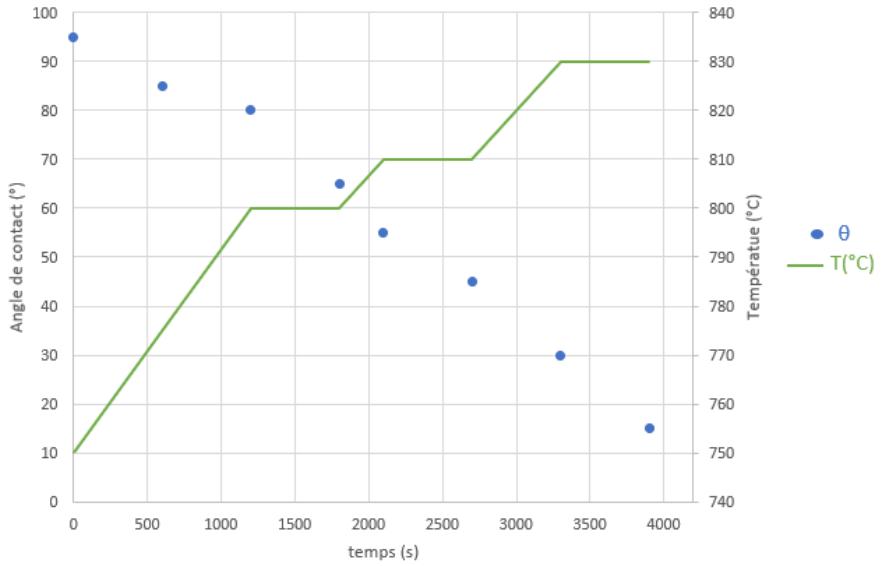


Figure 99 Variation de l'angle de contact θ de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux lors du chauffage pour T>750°C et des maintiens isothermes à 800°C, 810°C et 830°C

Cette figure montre que des angles de contact très faibles (θ < 20°) peuvent être obtenus lors du mouillage du carbone vitreux par cet alliage, à des températures inférieures à 830°C.

A l'issue de ce cycle, l'échantillon présente une rupture cohésive située complétement dans le carbone (Figure 100). Ce type de rupture est caractéristique d'interfaces très fortes.

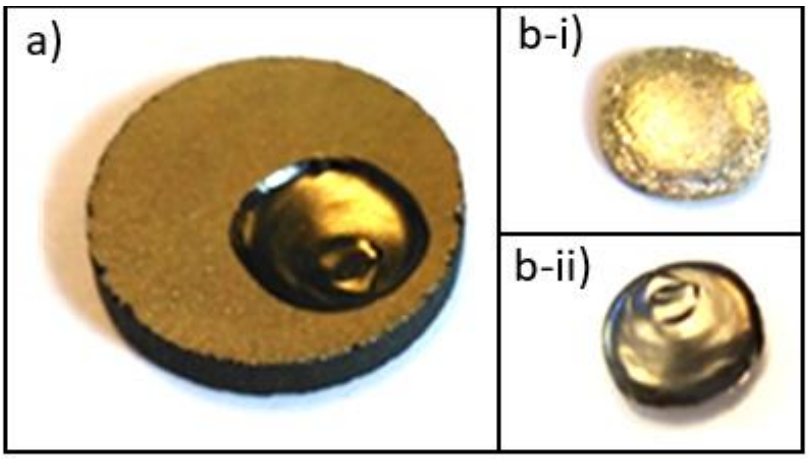


Figure 100 Photographie de l'échantillon alliage Ag-Cu-In-Ti(L)/carbone vitreux après le cycle de mouillage préliminaire, a) substrat de carbone + goutte détachée, b) goutte (i) vue de dessus , (ii) vue de dessous

La partie rompue est placée dans le cratère du carbone vitreux, l'échantillon est ensuite enrobé avant de réaliser la coupe transversale de ce dernier. Ainsi, l'image de la section de l'échantillon (Figure 101), montre clairement la présence de cette rupture dans le carbone vitreux. On constate qu'aucune fissure ne se trouve à l'interface alliage/carbone vitreux.

La Figure 101 montre clairement que la goutte solidifiée est constituée de deux zones distinctes :

- une zone 1 riche en précipités noirs, située dans la partie supérieure de la goutte, notée L_1 et
- une zone 2 ne contenant pratiquement pas ou très peu de précipités, située dans la partie inférieure de la goutte, notée L_2.

L'interface entre les deux zones est indiquée schématiquement par une ligne rouge en pointillés sur la Figure 101. Cette interface entre les deux zones semble être une interface de forme sphérique. Comme on le verra plus en détail dans la section 4 , il s'agit d'une immiscibilité à l'état liquide, le liquide de la zone 1 étant plus léger que celui de la zone 2, il se retrouve naturellement en haut de la goutte.

Notons dès maintenant que cette démixtion à l'état liquide à l'échelle d'une goutte de dimensions millimétriques ne représentera pas d'obstacle au brasage du carbone vitreux par cet alliage, pour des épaisseurs de joint de brasure inférieures à 50 µm. En effet, comme on le verra à la section 7 de ce chapitre, dans la configuration brasage, l'alliage est sous forme d'un film d'épaisseur inférieure à 100 µm et cette démixtion en phase liquide n'est pas observée ou bien la répartition des deux liquides dans le joint serait de telle manière qu'on ne les distingue plus.

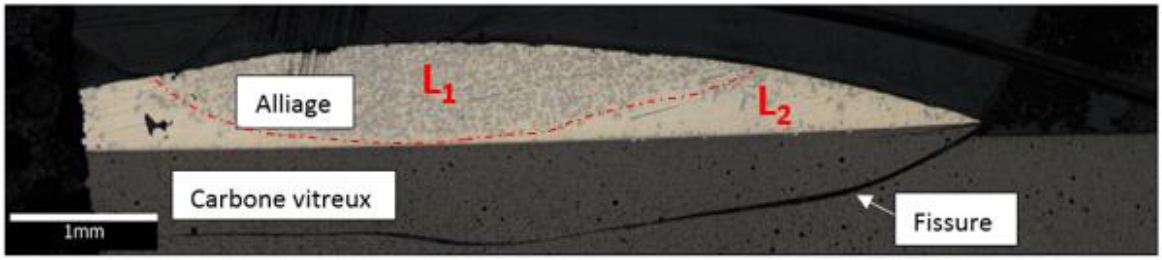


Figure 101 Image optique de la coupe transversale de l'échantillon alliage Ag-Cu-In-Ti(L)/carbone vitreux après le cycle de mouillage préliminaire

La Figure 102 présente une image optique de l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux dans une zone proche du centre de la goutte. Cette figure montre la formation d'une couche réactionnelle continue d'environ 6 µm d'épaisseur. L'épaisseur de cette couche réactionnelle diminue lorsque l'on s'approche de la ligne triple.

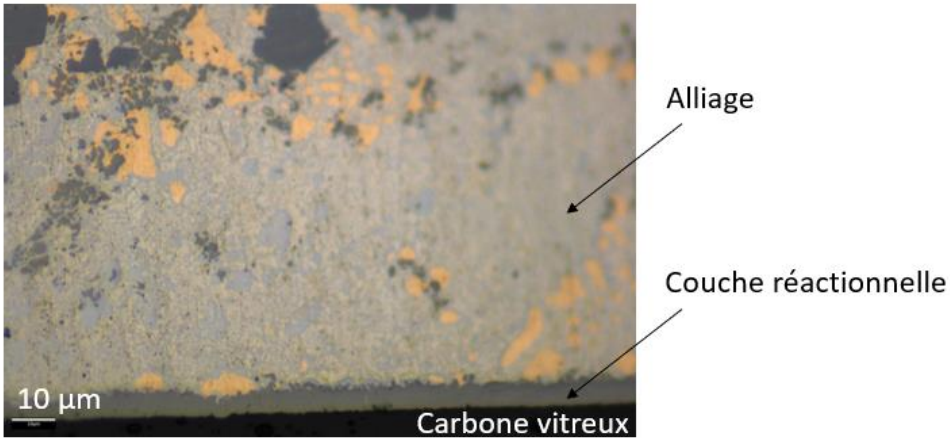


Figure 102 Image optique de l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti(L)/carbone vitreux observée sur la coupe transversale de l'échantillon à l'issue du cycle de mouillage préliminaire

Ainsi, comme le montre la Figure 103, l'épaisseur de la couche réactionnelle dans une zone distante d'environ 0,2 mm de la ligne triple est d'environ 2,5 µm et dans la zone très proche de la ligne triple d'environ 1,5 µm.

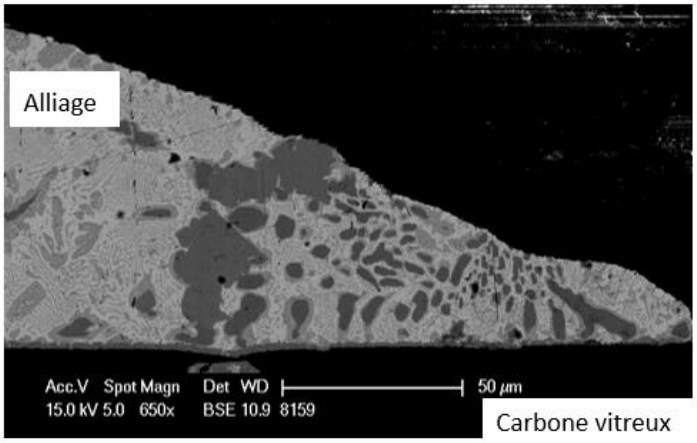


Figure 103 Images MEB d'une coupe transversale de l'échantillon de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L)/ carbone vitreux à l'issue du cycle de mouillage préliminaire, agrandissement d'une zone proche de la ligne triple

La composition, la morphologie et l'évolution de l'épaisseur moyenne de cette couche réactionnelle avec la température et le temps de maintien seront étudiées dans la suite de ce chapitre. D'autres expériences préliminaires de mouillage avec une température maximale de 920°C ont conduit à des résultats similaires en termes de mouillage et de réactivité interfaciale. A titre d'exemple, la Figure 104 donne quelques images de l'échantillon lors du chauffage à 20°C/min et du maintien isotherme à 830°C. On peut observer que le morceau d'alliage commence à changer de forme aux alentours de 630°C sous l'effet de la température. Ensuite, la forme de goutte bien ronde apparaît vers 800°C. L'étalement commence aussitôt et se poursuit au cours du palier isotherme à 830°C.

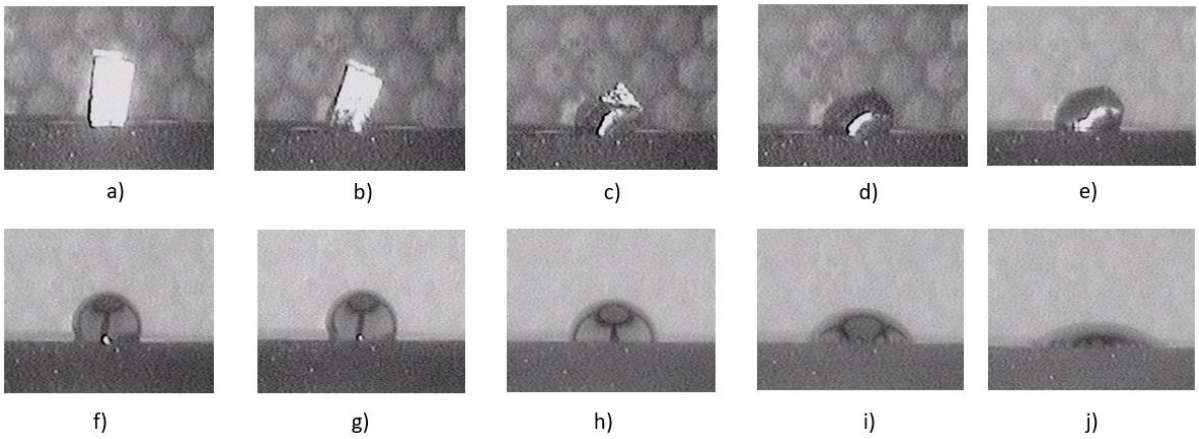


Figure 104 Evolution du morceau d'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) lors du mouillage du carbone vitreux à : a) 600°C, b) 630°C, c) 633°C, d) 670°C, e) 770°C, f) 800°C, g) 830°C à t = 0s, h) 830°C à t =240s, i) 830°C à t = 540°C et j) 830°C à t = 900s

Sans entrer dans les détails du mécanisme de mouillage du carbone vitreux par l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti, nous pouvons conclure dès maintenant qu'il s'agit d'un mouillage réactif. En effet, ici les temps d'étalement de plusieurs centaines (voire des milliers) de secondes sont de plusieurs ordres de grandeurs plus élevés que le temps d'étalement non réactif des métaux liquides (quelques millisecondes). En fait, les métaux purs liquides Ag, Cu et In ne mouillent pas le carbone, l'angle de contact étant supérieur à 90° (Eustathopoulos et al., 1999; Hula et al., 2010). Ainsi, les alliages liquides Ag-Cu-In ne mouillent pas le carbone non plus (Eustathopoulos et al., 1999). L'ajout du Ti conduit à la formation d'un produit de réaction interfaciale mouillable par l'alliage liquide. La cinétique d'étalement de la goutte serait alors égale à la cinétique de croissance radiale du produit de réaction à la ligne triple (Eustathopoulos et al., 1999).

En conclusion, l'alliage Ag-Cu-In-Ti mouille très bien le carbone vitreux non poli, un angle de contact bien inférieur à 90° est atteint après un maintien d'environ 10 minutes à 800°C. Cet angle de contact diminue rapidement avec la température et le temps de maintien.

3. Adhérence à l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux

A l'issue des expériences de mouillage à différentes températures, différentes tenues des gouttes sur le carbone vitreux sont observées. La Figure 105 montre trois types de tenue de goutte : le cas où une rupture cohésive a lieu dans le carbone (Figure 105-a), le cas où aucune rupture n'a lieu (Figure 105-b) et le cas où deux ruptures sont observées (Figure 105-c).

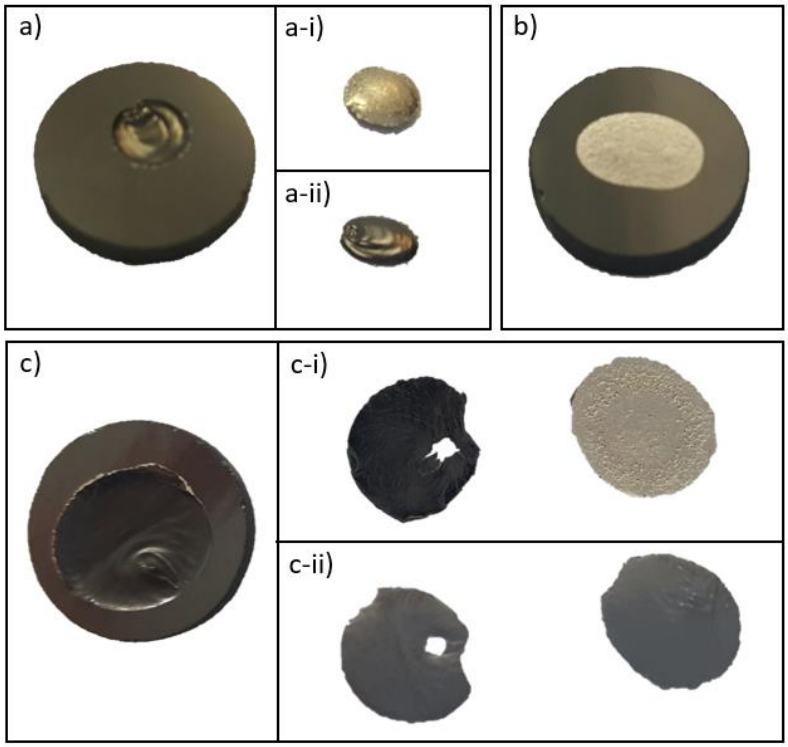


Figure 105 Photographies des échantillons Ag-Cu-In-Ti(L)/carbone vitreux correspondants aux cycles : a) 830°C/4 min (goutte détachée) a-i) goutte vue de dessus , a-ii) vue de dessous ; b) 830°C/6 min et c) 920°C/5 min , c-i) carbone et goutte vue de dessus , c-ii) vue de dessous

La Figure 106 montre qu'après les expériences de mouillage à 830°C (4 et 6 minutes) et 920°C (5 minutes), l'interface alliage/carbone vitreux est très forte. En effet, dans les deux cas la rupture a lieu dans le carbone vitreux et aucune rupture interfaciale n'est observée, que ce soit à l'interface alliage/couche réactionnelle ou à l'interface couche réactionnelle/carbone vitreux.

De ce fait, cet alliage a été retenu pour l'étude de mouillage et réactivité interfaciale lors des maintiens isothermes à différentes températures (configuration goutte posée) et de l'assemblage homogène du carbone par cet alliage de brasage (configuration sandwich).

Nous verrons dans la section 7 de ce chapitre que la répartition des contraintes dans le cas de l'assemblage homogène carbone/alliage/carbone est beaucoup plus favorable que dans la configuration goutte posée/carbone. Ainsi, il n'y aura pratiquement pas de rupture cohésive ni adhésive dans le cas du brasage.

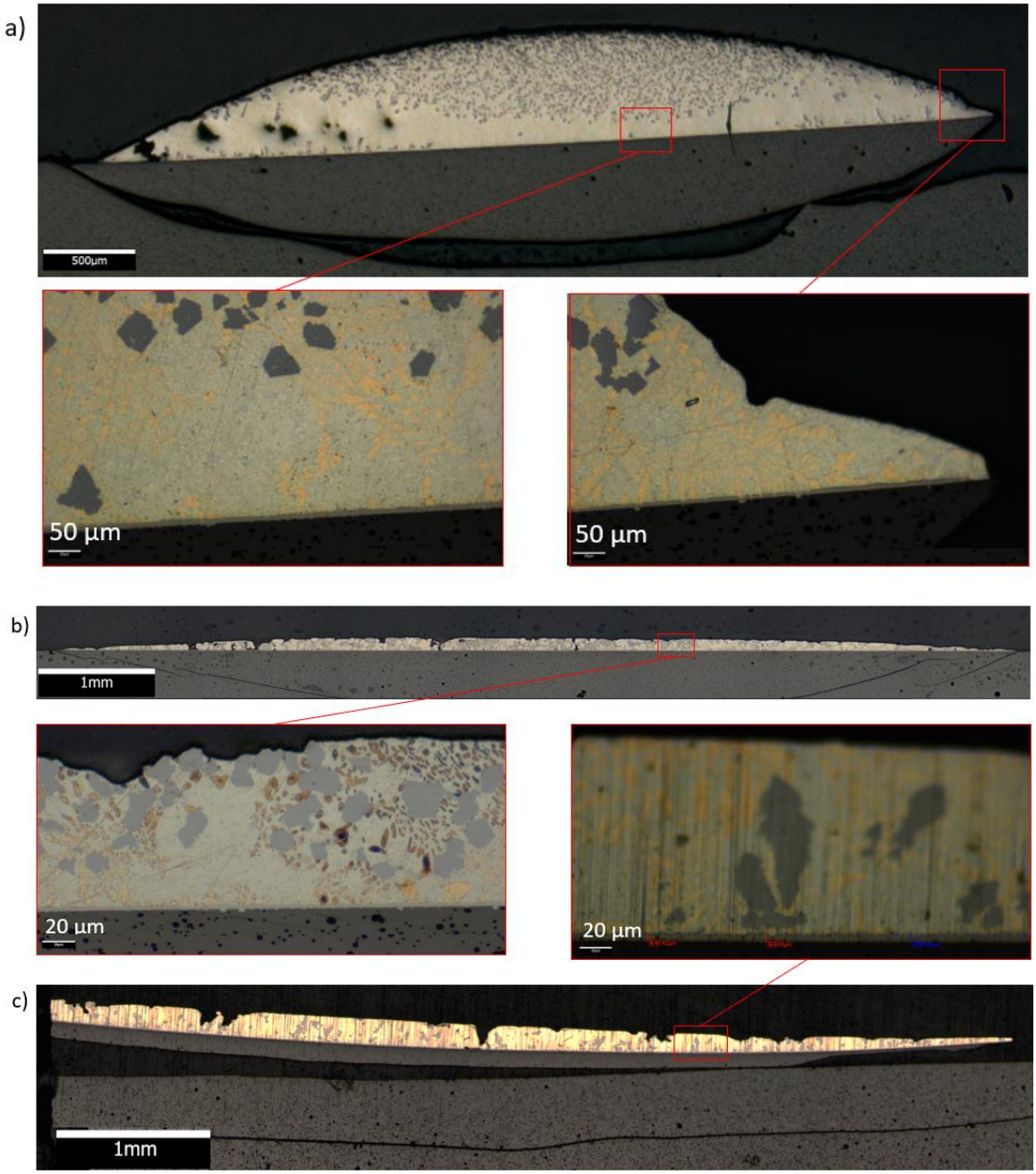


Figure 106 Images optiques de la section transversale des échantillons de la figure 105 - a) 830°C/4 min, b) 830°C/6 min et c) 920°C/5 min

4. Solidification de la goutte

Après les expériences préliminaires de mouillage, lorsque l'angle de contact final θ de la goutte n'est pas très faible (θ > 30°), nous avons observé une démixtion à l'état liquide (voir Figure 101 et Figure 106-a). Cette démixtion est caractérisée par la présence de précipités

situés majoritairement sur la partie supérieure de la goutte. Ce phénomène de démixtion a aussi été observé lors de l'élaboration de l'alliage Ag-Cu-In-Ti en lingot (voir chapitre 2).

La Figure 107 présente une image optique typique d'une coupe transversale d'un échantillon de goutte d'alliage Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux montrant une démixtion à l'état liquide.

La partie supérieure de la goutte, en forme d'une lentille est riche en précipités. On notera cette zone liquide 1 (L_1) et la partie inférieure de la goutte est notée liquide 2 (L_2). Etant donné que le phénomène de démixtion n'est pas observé dans le cas de brasage (film liquide d'épaisseur inférieure à 100 µm – voir section 7) ce phénomène ne sera pas étudié en détail ici.

En plus, étant donné qu'à notre connaissance, aucune étude expérimentale ou théorique sur l'équilibre des phases dans le système quaternaire Ag-Cu-In-Ti n'est rapportée dans la littérature, la description de la solidification de la goutte dans ce paragraphe sera semi-quantitative.

Notons cependant que Dezellus et al. (2011a) ont observé une lacune de miscibilité à l'état liquide dans le système ternaire Ag-Cu-Ti à partir de 835°C. Ainsi, la présence de l'indium dans ce système n'impacte pas la formation de la lacune de miscibilité à l'état liquide.

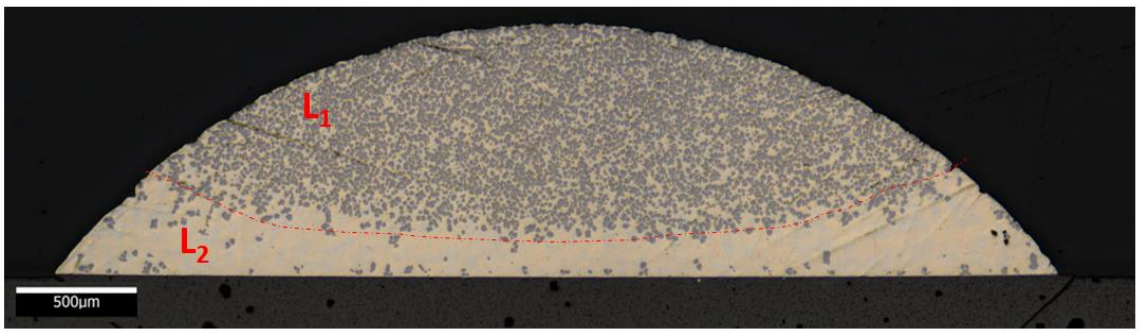


Figure 107 Image optique de la coupe transversale d'un échantillon Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux (830°C – 2 min)

Les images MEB de cet échantillon (Figure 108) montrent bien la différence entre les microstructures des deux zones observées. La zone L_2 présente une microstructure du type eutectique, tandis que la zone L_1, est constituée en plus de l'eutectique, de précipités de dimension micrométrique.

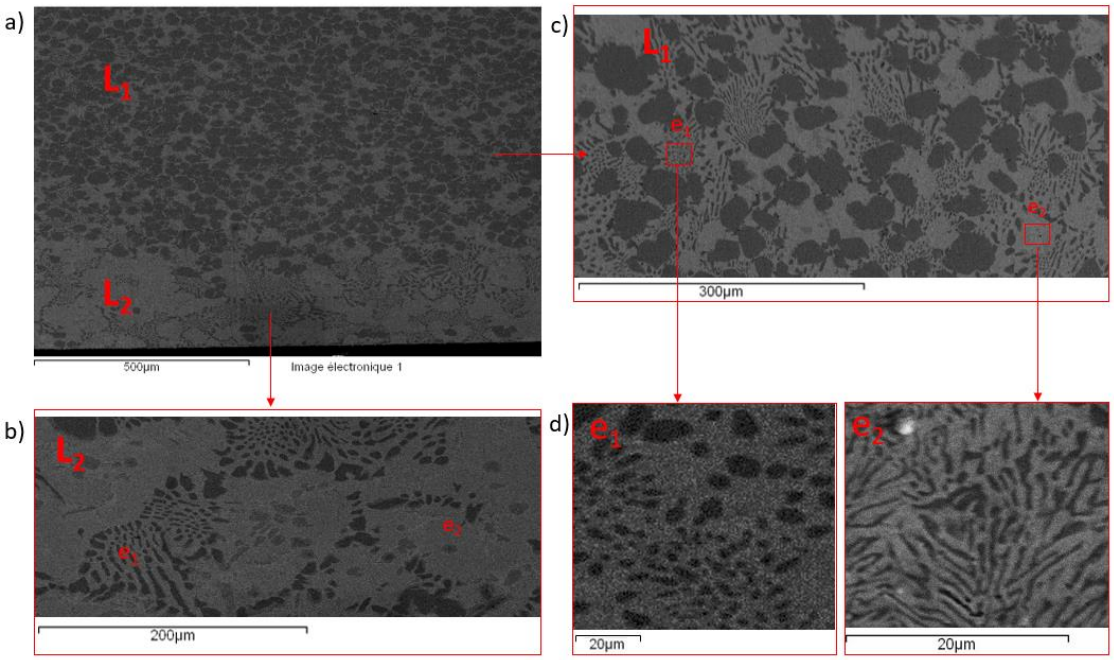


Figure 108 Images MEB des deux zones notées L1 et L2 sur la figure 107

La composition des deux zones (L_1 et L_2) a été analysée à l'aide de l'EDS.

Le Tableau 23 résume les compositions moyennes des deux liquides L_1 et L_2 ainsi que les compositions des précipités et de la zone appelée « eutectique » dans la zone L_1, obtenues à partir d'une dizaine d'analyses EDS. Dans ce tableau on a reporté également la composition de l'alliage Ag-Cu-Ti-In (L) dont sont issus les deux liquides L_1 et L_2.

Composition (% atomique)	**Ag**	**Cu**	**In**	**Ti**
Ag-Cu-In-Ti (L)	36,4	40,6	18	5
Liquide L_1	18 - 25	43 - 53	15 - 19	10 - 15
Précipités dans L_1	1	52	20	27
Zone « eutectique » dans L_1	37 - 43	37 - 42	17 - 19	Traces
Liquide L_2	37 - 43	37 - 42	17 - 19	Traces

Tableau 23 Compositions moyennes des deux liquides L1 et L2, des précipités dans L1 ainsi que de la zone « eutectique » dans L1, à partir d'une dizaine d'analyses EDS

On note que le liquide L_1 est très riche en Ti (10 - 15 at% Ti) alors que le liquide L_2 en contact avec le carbone vitreux contient très peu de Ti (non quantifié par l'EDS). En plus le liquide L_2

est plus riche en Ag et moins riche en Cu que le liquide L_1 (les teneurs des deux liquides en In sont similaires).

Un calcul de la densité des deux liquides basé sur les densités des métaux liquides purs (Tableau 24) et la loi de Végard, en prenant comme composition moyenne pour $L_1 \sim$ 25Ag - 45Cu - 18In - 12Ti (at%) et $L_2 \sim$ 42Ag- 39Cu- 18In (at%), conduit à des densités de liquides L_1 et L_2, ρ_1= 8,74 g/cm^3 et $\rho_2 = 9{,}35$ g/cm^3 respectivement.

	Ag	**Cu**	**In**	**Ti**	**L_1**	**L_2**
Masse molaire M (g/mol)	107,9	63,5	114,8	47,8	23,7	26,61
Densité ρ (g/cm^3)	10,5	8,96	7,31	4,54	8,74	9,35
Volume molaire V_m (cm^3/mol)	10,28	7,09	15,70	10,53	22,01	22,33

Tableau 24 Données relatives aux éléments constituants de l'alliage Ag-Cu-In-Ti

Le liquide L_1 est donc plus léger que le liquide L_2, ce qui est en accord avec le fait que le liquide L_1 se retrouve dans la partie supérieure de la goutte. Il faut néanmoins souligner que dans le cas des gouttelettes de dimensions millimétriques, les forces capillaires peuvent l'emporter sur les forces gravitationnelles. De ce fait, la configuration géométrique des deux liquides dépend aussi des différentes énergies interfaciales mises en jeu dans ce système, qui sont des grandeurs non connues et des éventuels mouvements de convection dans la goutte (type Marangoni par exemple).

La microstructure de la zone L_1 est constituée de gros précipités ($\approx$ 50 µm) et de deux structures de type eutectique notées e_1 et e_2 sur la Figure 108-c. La composition des gros précipités ($\sim$ 52Cu - 1Ag - 20In - 27Ti en at%) contenant très peu d'Ag ($\approx$ 1 at%) , est proche de la composition de la phase ternaire $\tau_1 - Cu_2InTi$ rapportée par Berbecaru et Schuster (2005). Noter que les deux seules phases ternaires connues du système Cu-In-Ti sont la phase stœchiométrique $\tau_1 - Cu_2InTi$ et la phase non- stœchiométrique $\tau_2 - Cu_2In_{1+x}Ti_{5-x}$ avec (x ≈ 0,5).

La microstructure de la zone L_2 semble être composée des deux eutectiques e_1 et e_2. Il est très intéressant de noter que la composition moyenne de la zone L_2 est pratiquement la même que la composition moyenne des zones eutectiques (e_1 + e_2) de la zone L_1 hors précipités (voir Tableau 23).

Afin de déterminer expérimentalement les températures de transformations principales de phases (liquidus, solidus, début et fin de solidification) de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L), nous avons

effectué une analyse ATD du système Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux qui avait déjà été chauffé préalablement à 800°C et refroidi à température ambiante (en configuration goutte posée). La Figure 109 présente le diagramme ATD de cet échantillon pendant le chauffage et le refroidissement.

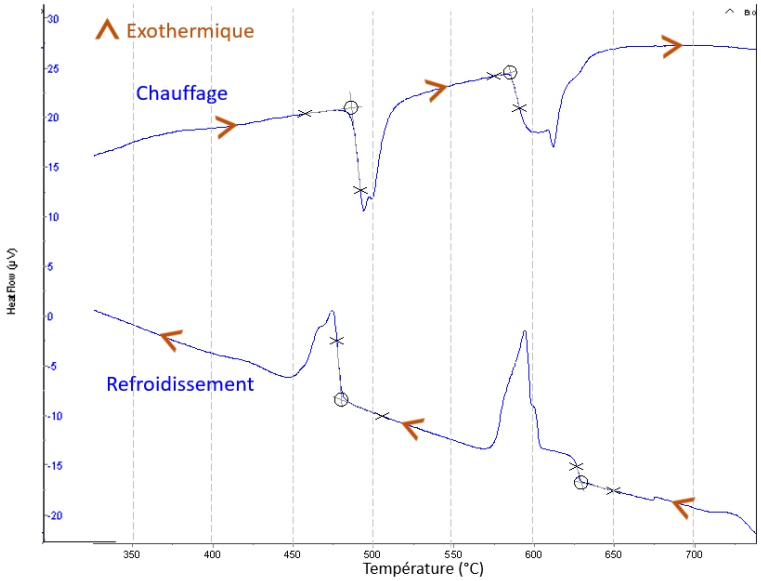


Figure 109 Diagramme ATD de la goutte Ag-Cu-In-Ti(L) (830°C - 2 min)

Il est important de noter l'existence de deux gros évènements thermiques pendant le chauffage (qu'on retrouve également pendant le refroidissement) : Le premier évènement observé se situe entre 470°C et 510°C, tandis que le deuxième se situe entre 590°C et 630°C. On remarque aussi que dans le cas des deux évènements, il y a plusieurs signaux qui se chevauchent, indiquant ainsi l'occurrence de « sous-évènements » thermiques.

A partir de ces résultats expérimentaux, nous pouvons décrire qualitativement l'évolution de l'alliage quaternaire Ag-Cu-In-Ti, lors de son refroidissement comme suit (voir Figure 110) :

- Pour des températures supérieures à la température critique de démixtion T_c (qui est inconnue), il y a une seule phase liquide homogène (Figure 110-a)
- Pour des températures supérieures à la température de la transformation monotectique T_m (≈ 600°C) et inférieures à T_c il y a deux phases liquides à l'équilibre $L_1 + L_2$. Le liquide L_1 est plus léger que L_2 et se situe dans la partie supérieure de la goutte (Figure 110-b).
- Lors du refroidissement du système $L_1 + L_2$, il se produit d'abord autour de 600°C la transformation monotectique, $L_1 \rightarrow L_2 + \tau_1 - Cu_2InTi$ conduisant à la transformation totale du liquide L_1.

- A la fin de cette transformation monotectique, la partie supérieure de la goutte (zone L_1 sur la Figure 107) se transforme en liquide L_2 et des précipités de la phase τ_1, alors que la partie inférieure de la goutte (zone L_2) est toujours constituée du liquide L_2 (Figure 110-c).
- La suite de la solidification concerne donc l'alliage L_2 dont la teneur en Ti est très faible (Ti < 1 %at). La composition moyenne de cet alliage L_2 est portée sur la projection du liquidus du diagramme de phases du système ternaire Ag-Cu-In (Figure 111). Comme le montre ce diagramme, la solidification d'un tel alliage se termine au point eutectique E_1 (température calculée de 510°C), ce qui est la plus basse température des liquidus dans ce système. Cette température est très proche de la température du premier pic exothermique situé aux environs de 490°C (Figure 109).

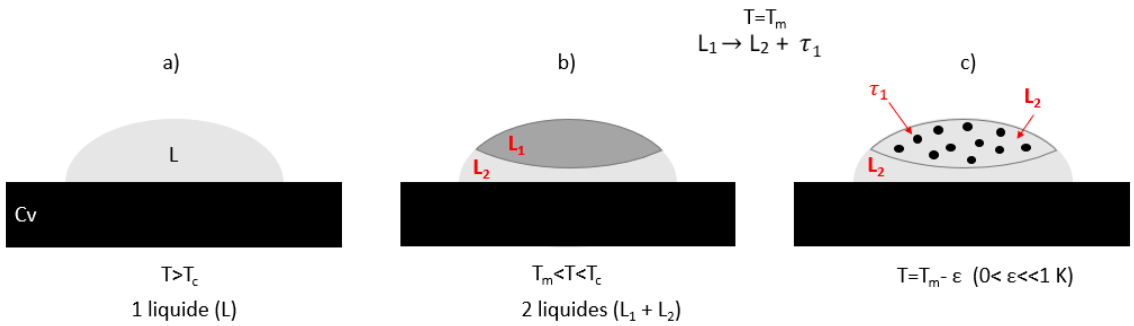


Figure 110 Schéma de transformation de phases autour de la transformation monotectique

Notons que la température de liquidus déterminée dans cette étude (≈ 600°C) est en très bon accord avec celle indiquée par le fabricant de l'alliage Incusil-25-ABA (612°C - Tableau 22), par contre dans cette étude nous trouvons une température de solidus ≈ 490°C qui est beaucoup plus faible que celle indiquée par le fabricant (T_s = 604°C - Tableau 22). D'autres expériences de fusion de cet alliage dans le four métallique SIMAP (sous vide P = 10^{-5} Pa – voir chapitre 2) ont montré que, lors du chauffage, l'échantillon d'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) commence à changer de forme autour de 550°C. Ce résultat indique très clairement que la température de solidus de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) est inférieure à 550°C. Rappelons que dans le four LPA (P = 2.10^{-4} Pa) le début de changement de forme de l'échantillon est observé entre 630°C et 635°C. Donc la température du début de changement de forme de l'échantillon dépend du niveau de vide dans l'enceinte.

Rappelons également qu'à notre connaissance aucune étude sur les températures de transformations des phases de l'alliage Incusil-25-ABA n'est reportée dans la littérature, malgré le fait qu'il s'agit d'un alliage de référence dans le domaine du brasage réactif des

céramiques. Ceci est certainement dû à la difficulté d'élaboration de cet alliage sous forme de lingots (massif) ou de rubans.

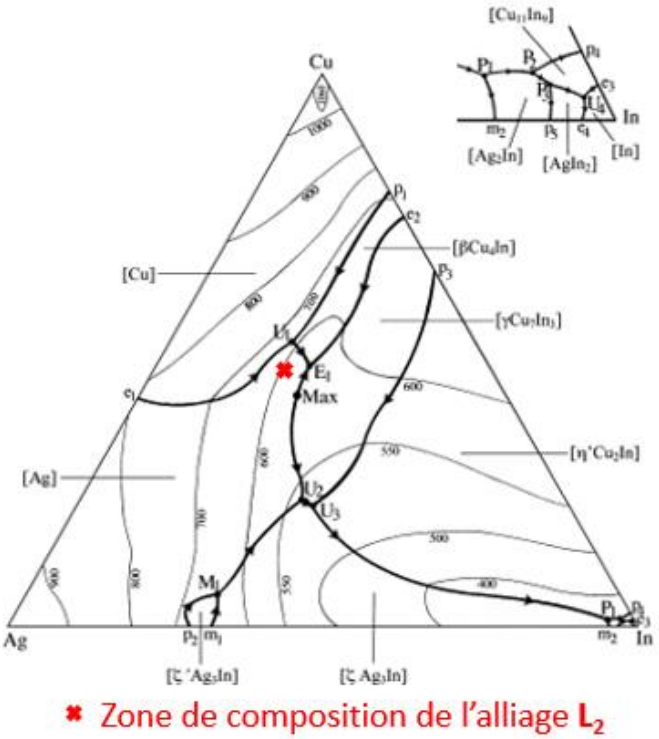


Figure 111 Projection du liquidus du diagramme de phases ternaire Ag-Cu-In (Bahari et al., 2009)

5. Etude du mouillage du carbone par l'alliage Ag-Cu-In-Ti

5.1. Introduction

L'intégralité de l'étude de mouillage est réalisée principalement à l'aide de la méthode de la goutte posée dans le four métallique LPA (voir chapitre 2). Cette méthode permet d'étudier le mouillage et la réactivité du carbone par les alliages réactifs dans les mêmes conditions que le brasage, puisque les expériences sont réalisées dans la même installation (four métallique LPA) et dans les mêmes conditions de température, d'atmosphère et de pression.

Seules quelques expériences ponctuelles sont réalisées à l'aide de la méthode de la goutte déposée (four métallique SIMAP, voir chapitre 2) afin de comparer le mouillage du carbone par les deux méthodes et déterminer le rôle du niveau de vide et de l'oxydation de surface de l'alliage sur le mouillage. En effet, les conditions dans le cas de la méthode de la goutte déposée sont très éloignées de celles du brasage puisque le film d'oxyde existant naturellement autour de la goutte d'alliage liquide est rompu durant le processus d'injection de l'alliage à travers le capillaire. De plus, les pressions atteintes dans l'installation de goutte

déposée (P = 10^{-5} Pa) sont d'environ un ordre de grandeur en dessous de celles dans l'installation de goutte posée (P = 2.10^{-4} Pa). Ajoutons à cela que la méthode de la goutte déposée est très délicate car, en présence d'alliages fortement réactifs comme dans notre cas, il y a toujours des risques que l'alliage réagisse avec le creuset et/ou le capillaire en alumine sans parvenir à être éjecté de ces derniers.

Comme cela a été mentionné au début de ce chapitre, le substrat étudié principalement est le carbone vitreux non poli à l'état de commercialisation avec une rugosité de surface relativement élevée (Ra = 250 nm). Le mouillage de cet alliage sur le carbone vitreux poli (Ra ≈ 30 nm) a été aussi étudié dans le but de déterminer l'effet de la couche superficielle de pollution du carbone vitreux brut et de la rugosité sur la cinétique d'étalement réactif de cet alliage sur le carbone vitreux.

L'étude du mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti a été réalisée à l'aide de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) en lingot, car l'alliage commercial n'existe qu'en forme de pâte (voir chapitre 2). De ce fait, les expériences de mouillage avec l'alliage commercial sont plus complexes à réaliser par la méthode de la goutte posée et impossible par la méthode de la goutte déposée avec notre installation. En effet, cet alliage comporte un liant qu'il faut faire évaporer à chaque expérience. Il faut noter qu'en plus la présence du composé hydrure de titane TiH_2 sous forme de poudre risque de ne pas se dissoudre dans l'alliage lors des expériences de mouillage à différentes températures de l'étude (voir section 7). Toutefois, une expérience de mouillage du carbone vitreux par la pâte Incusil-25-ABA a été réalisée par la méthode de la goutte posée afin de comparer le comportement en mouillage des deux alliages.

5.2. Etude de la cinétique d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli

5.2.1. Introduction

L'étude de la cinétique d'étalement isotherme de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) a été réalisée sur le carbone vitreux non poli (Ra = 250 nm) dans le domaine de température 770°C - 920°C.
Les expériences de mouillage ont été réalisées principalement à l'aide de la méthode de la goutte posée pour les raisons citées plus haut. Seulement quelques expériences de mouillage isothermes ont été réalisées par la méthode de la goutte déposée. Nous présentons ci-dessous

successivement les cinétiques d'étalement isotherme de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli par la méthode de la goutte posée et celle de la goutte déposée.

5.2.2. Etude de la cinétique d'étalement par la méthode de la goutte posée

Les expériences de mouillage par la méthode de la goutte posée sont réalisées dans le four métallique LPA.

Rappelons qu'avec cette méthode, l'étalement de l'alliage peut commencer dès la fusion de l'alliage. Ainsi, lors de la montée en température (de la température de fusion jusqu'à la température de maintien isotherme) on peut avoir un étalement plus ou moins important de l'alliage liquide.

Afin de limiter au maximum l'étalement du liquide avant d'atteindre la température du palier isotherme, l'échantillon a été chauffé à partir de 500°C avec la vitesse maximale de chauffe permise par l'installation (20°C/min). Le but est de commencer la cinétique d'étalement isotherme à partir d'un angle de contact le plus élevé possible.

D'après les nombreuses études de la littérature sur le mouillage réactif (Eustathopoulos et al., 1999), on peut déterminer correctement la cinétique d'étalement réactif isotherme à partir des données de variation du rayon de base de la goutte R(t) et de l'angle de contact θ(t) si le premier angle de contact est supérieur à 70 - 90° et l'angle de contact final est inférieur à environ 40°.

Les cinétiques d'étalement isotherme de cet alliage (L) sur le carbone vitreux non poli par la méthode de la goutte posée ont été étudiées pour les températures 770°C, 800°C, 830°C et 920°C. La durée de chaque maintien isotherme a été choisie telle que l'angle de contact ne devienne pas inférieur à 5 - 10°.

A l'issue de ces expériences, les courbes représentant les variations de l'angle de contact (θ) et du rayon de base de la goutte (R) en fonction du temps de palier sont tracées pour chaque température de l'étude, comme présentées sur la Figure 112 , pour l'expérience de mouillage à 800°C et 770°C. Les courbes R(t) et θ(t) pour les étalements isothermes à 830°C et 920°C sont présentées en Annexe 4.2. On rappelle que des erreurs de mesure de l'angle de contact de ± 5° et du rayon de base de ± 0,2 mm (valeurs estimées), sont à prendre en compte sur tous les graphes.

On constate qu'à hautes températures (800°C, 830°C et 920°C) le rayon de base de la goutte augmente et l'angle de contact diminue de façon continue avec le temps de maintien, alors qu'à T = 770°C (Figure 112-b) on observe des arrêts successifs de la ligne triple. Ainsi, par exemple, le rayon de base de la goutte reste pratiquement constant entre environ t = 8500 s et t = 12500 s (soit pendant environ 1 heure) avant de croître à nouveau. Ces arrêts de la ligne triple pourraient être expliqués par le fait que la désoxydation sous vide de l'alliage liquide dans la zone proche de la ligne triple est le processus qui limiterait la cinétique de l'étalement dans le domaine des températures faibles.

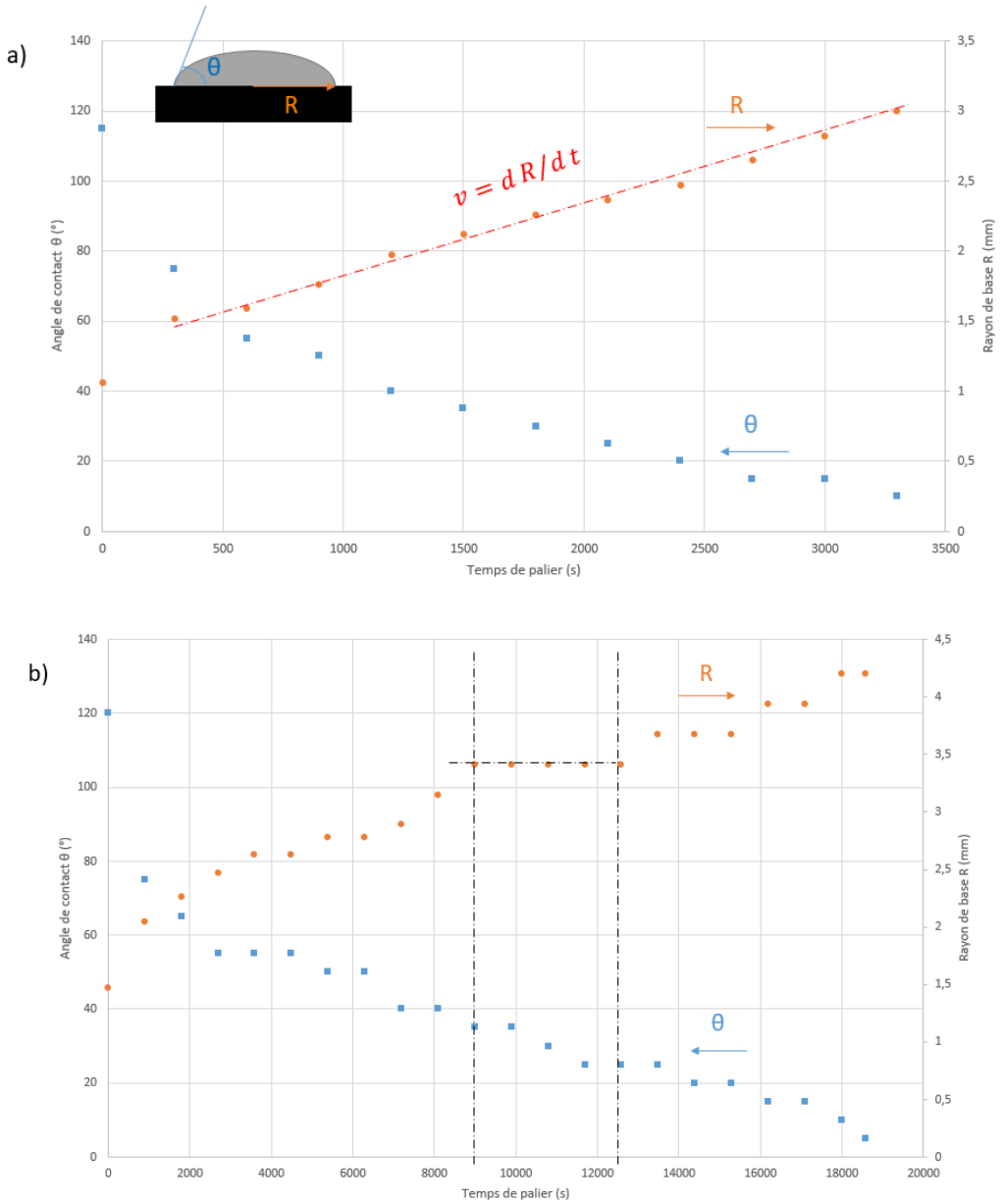


Figure 112 Variation de l'angle de contact Θ et du rayon de base de la goutte R en fonction du temps de maintien isotherme à a) 800°C et b) 770°C (Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux)

La Figure 113 présente l'évolution de l'angle de contact durant les paliers isothermes à différentes températures. On constate que la vitesse de diminution de l'angle de contact dépend fortement de la température. En effet, un angle de contact d'environ 5° à 10° est atteint au bout de 5 heures à 770°C (Figure 112) contre environ 6 minutes à 920°C (Figure 113). Des angles de contact très faibles (θ ≤ 10°) sont obtenus dans tous les cas, correspondant à un très bon mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L).

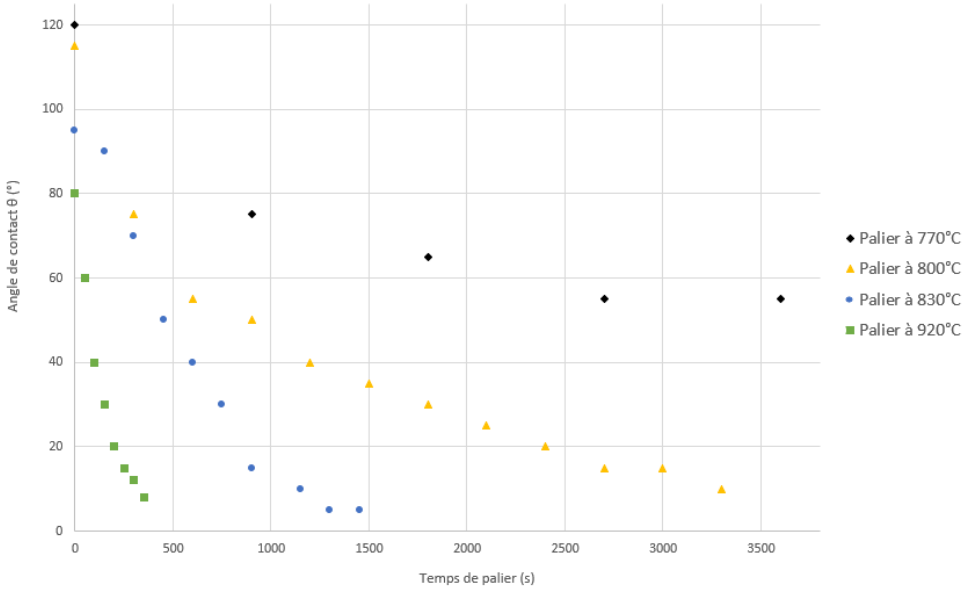


Figure 113 Evolution de l'angle de contact Θ de l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti(L) sur le carbone vitreux non poli durant les paliers isothermes à différentes températures

Comme cela a été déjà mentionné ci-dessus, l'étalement de l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli correspond à un étalement réactif : l'angle de contact varie de l'angle d'équilibre de l'alliage sur la surface du carbone vitreux non réagi à un angle de contact final qui correspond à l'angle de contact d'équilibre sur le produit de réaction en contact avec l'alliage liquide.

Comme le titane est l'élément réactif, la consommation du titane pour faire croître le volume (aire et épaisseur) de la couche réactionnelle, croît au cours du maintien isotherme. Ainsi, comme cela est montré en annexe 4.3, lorsque l'épaisseur de la couche réactionnelle varie entre 6 et 14 µm la quantité du titane consommé lors de la réaction varie entre environ 30 % et 70 % de la quantité initiale du titane contenu dans l'alliage.

La Figure 112 montre que dans le domaine des angles de contact θ < ~ 80°, le rayon de base de la goutte varie de façon linéaire au cours du temps, donc la vitesse d'étalement réactif $v = dR/dt$ est pratiquement constante. Le même type de variation du rayon de base de la goutte

avec le temps de maintien isotherme est observé aux températures 830°C et 920°C (voir Annexe 4.2). Ce résultat suggère que la cinétique d'étalement réactif est contrôlée par la réaction chimique à la ligne triple et non par la diffusion de l'élément réactif (Ti) du volume de la goutte vers la ligne triple (Dezellus et Eustathopoulos, 2010).

La vitesse d'étalement $v = dR/dt$ pour chacune des quatre températures de l'étude a été calculée et les valeurs retrouvées sont résumées dans le Tableau 25.

Température (°C)	**770**	**800**	**830**	**920**
Vitesse d'étalement (mm/s)	1.10^{-4}	4.10^{-4}	$1{,}1.10^{-3}$	1.10^{-2}

Tableau 25 Vitesses d'étalement de la goutte d'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli dans le régime d'étalement linéaire, lors des maintiens isothermes à différentes températures

Ce régime d'étalement linéaire est thermiquement activé selon une loi de type Arrhenius :

$$v = v_0 . \exp(\frac{-Q}{RT}) \qquad (1)$$

Où Q est l'énergie d'activation du processus d'étalement. En effet, le tracé du logarithme de v en fonction de l'inverse de la température pour les quatre températures considérées (Figure 114) permet d'évaluer Q ≈ 300 ± 30 kJ/mol.

Cette valeur très élevée de l'énergie d'activation est en accord avec l'hypothèse que la cinétique d'étalement est limitée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple. En effet, les énergies d'activation des processus de cinétique réactionnelle à haute température sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol (Eustathopoulos et al., 1999).

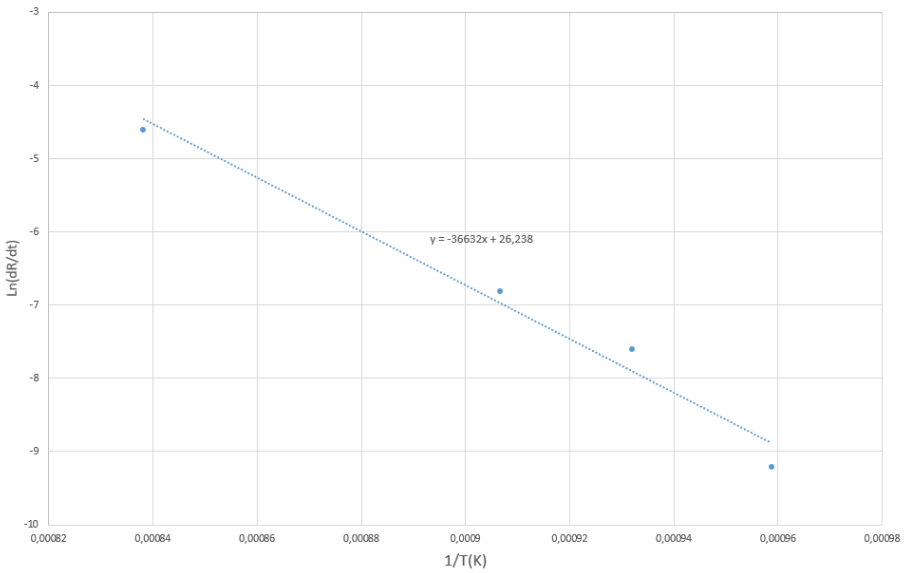


Figure 114 Variation du logarithme de la vitesse (v = dR/dt) d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur carbone vitreux non poli avec l'inverse de la température

Enfin, une expérience ponctuelle de mouillage du carbone vitreux non poli a été effectuée avec l'alliage commercial Incusil-25-ABA afin de vérifier si son comportement en mouillage est similaire à celui de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) en lingot. Pour cela, nous avons choisi une température de maintien isotherme intermédiaire T = 830°C.

La Figure 115 montre clairement que les cinétiques d'étalement des deux alliages sont pratiquement identiques, ce qui était attendu vu les compositions chimiques très similaires de ces deux alliages (Tableau 22).

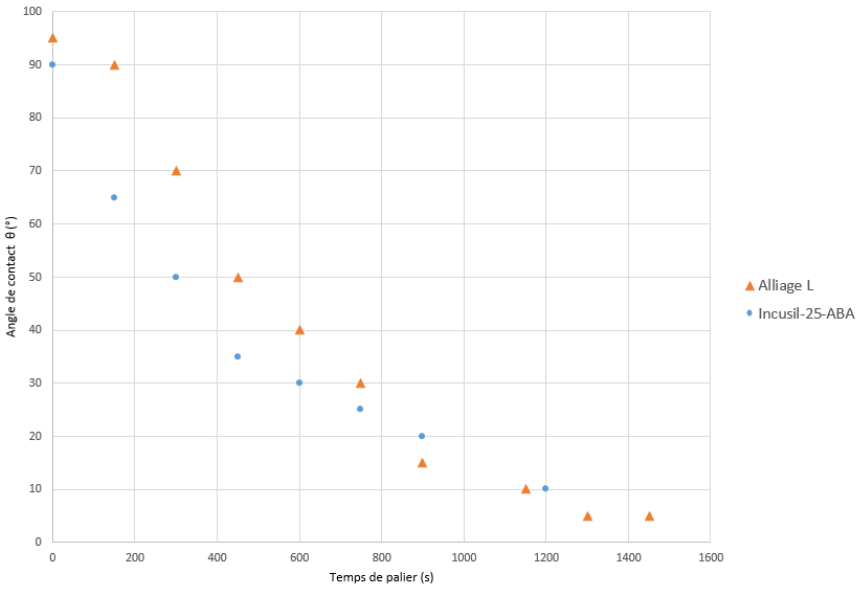


Figure 115 Variation de l'angle de contact Θ au cours de l'étalement isotherme à T = 830°C des alliages Cu-Ag-In-Ti (L) et Incusil-25-ABA sur le carbone vitreux non poli

5.2.3. Etude de la cinétique d'étalement par la méthode de la goutte déposée

La cinétique d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) a aussi été étudiée à l'aide de la méthode de la goutte déposée dans le four métallique horizontal du laboratoire SIMAP (voir chapitre 2). Rappelons que cette méthode ne permet pas d'observer l'étalement de la goutte dans les conditions réelles de brasage, car les pressions atteintes dans cette installation (P = 10^{-5} Pa) sont beaucoup plus faibles que celles du four utilisé pour le brasage (P = 2.10^{-4} Pa). En plus, le capillaire utilisé dans cette méthode permet de casser la couche d'oxyde présente sur la goutte d'alliage.

Afin de comparer les cinétiques d'étalement obtenues par les deux méthodes de mouillage utilisées, les expériences de mouillage du carbone vitreux non poli ont été réalisées par la méthode de la goutte déposée à différentes températures (800°C, 830°C et 920°C).

A titre d'exemple les étapes de mouillage et d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-TI (L) sur le carbone vitreux observées par la méthode de la goutte déposée sont détaillées sur la Figure 116.

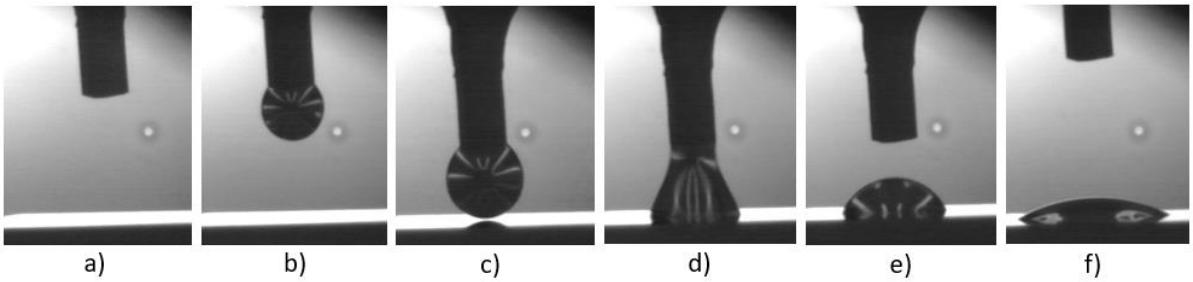


Figure 116 Etapes de réalisation du mouillage par la méthode de la goutte déposée du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) à T = 920°C, a) etape initiale, b) extraction de la goutte d'alliage, c) Descente du capillaire , d) dépôt de la goutte sur le substrat, e) remontée du capillaire et séparation de la goutte, f) étalement de la goutte

A la sortie du four on constate que dans les trois cas les gouttes ont une forme circulaire comme le montre la Figure 117.

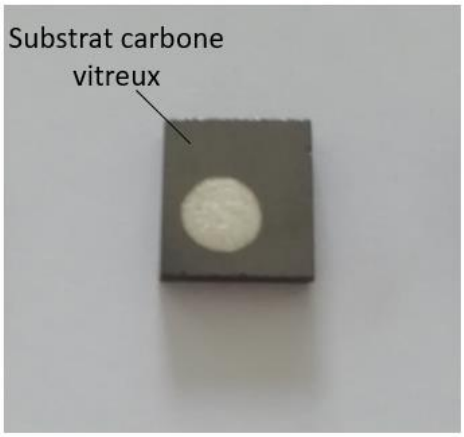


Figure 117 Photographie de l'échantillon Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux à T = 830°C

Les Figure 118 et Figure 119 présentent les cinétiques d'étalement isotherme à 800°C, 830°C et 920°C en termes d'évolution de l'angle de contact et du rayon de base de la goutte au cours du temps respectivement.

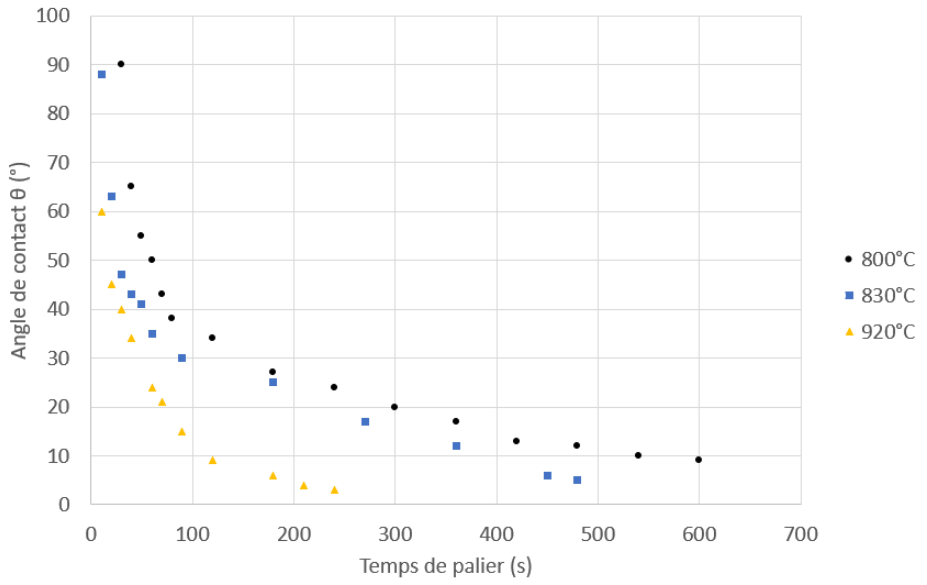


Figure 118 Evolution de l'angle de contact Θ en fonction du temps de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur carbone vitreux non poli à différentes températures (800°C, 830C°C et 920°C) par la méthode de la goutte déposée

On constate que les cinétiques d'étalement à 800°C et 830°C sont presque identiques alors que celle à 920°C est beaucoup plus rapide. Ainsi par exemple un angle de contact de 20°C est atteint au bout d'environ 300 s à 800°C et 830°C et au bout d'environ 20 s à 920°C.

Cette accélération de la cinétique d'étalement lorsqu'on augmente la température de 830°C à 920°C est aussi observée très clairement sur les courbes d'étalement qui présentent la variation du rayon de base de la goutte au cours de l'étalement (Figure 119). On constate que la cinétique d'étalement n'est pas bien linéaire comme c'était le cas pour les expériences de la goutte posée (Figure 112).

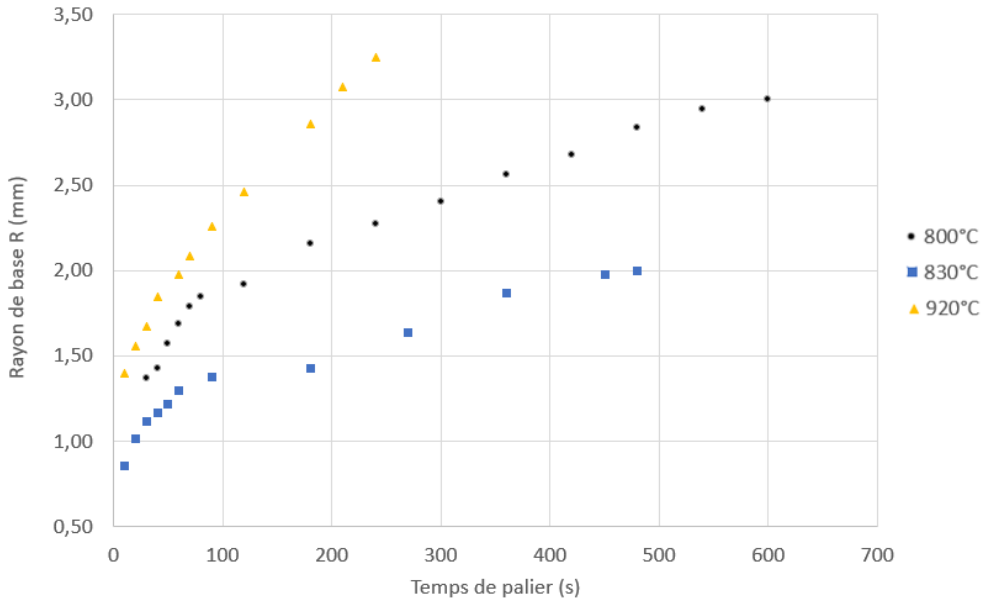


Figure 119 Evolution du rayon de base de la goutte R en fonction du temps de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur carbone vitreux non poli à différentes températures (800°C, 830C°C et 920°C) par la méthode de la goutte déposée

Afin de comparer les vitesses d'étalement ($v = dR/dt$) pour les trois températures, nous avons calculé v pour le même domaine de variation de l'angle θ entre 60° et 40°. Les vitesses sont reportées dans le Tableau 26 et sont comparées aux vitesses d'étalement obtenues pour les expériences de goutte posée.

	Température (°C)	**800**	**830**	**920**
Vitesse d'étalement (mm/s)	**Goutte posée (P = 2.10^{-4} Pa)**	4.10^{-4}	1,1.10^{-3}	1.10^{-2}
	Goutte déposée (P = 10^{-5} Pa)	6.10^{-3}	7,1.10^{-3}	1,5.10^{-2}

Tableau 26 Vitesses d'étalement (en mm/s) de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli à différentes températures – Expériences de goutte posée et goutte déposée

Le Tableau 26 montre très clairement que la vitesse d'étalement sous vide poussé (P = 10^{-5} Pa) à 800°C et 830°C est d'environ 15 et 7 fois plus élevée que celle sous P = 2.10^{-4} Pa. Par contre à température plus élevée (920°C) la vitesse d'étalement est quasi indépendante du niveau de vide.

Cette différence de cinétique d'étalement obtenue avec les deux installations est très clairement montrée sur la Figure 120, qui compare la variation de l'angle de contact au cours du temps à différentes températures.

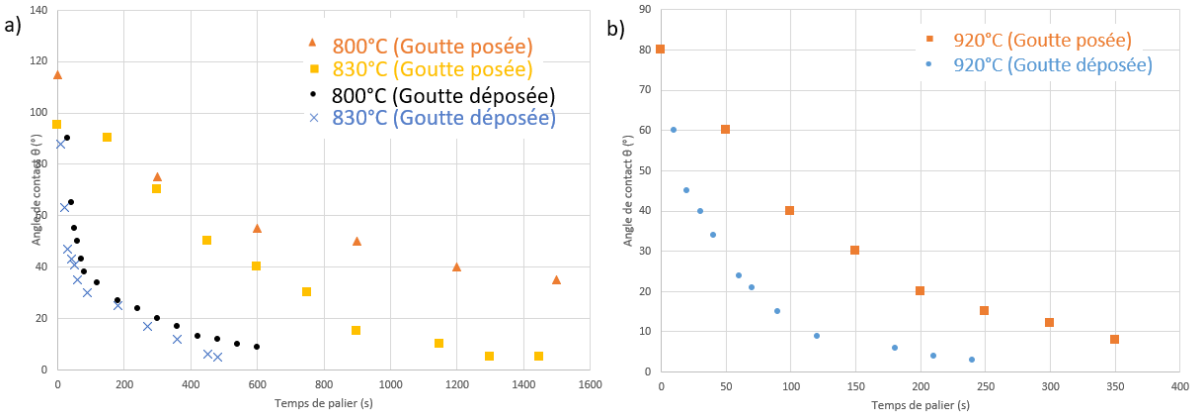


Figure 120 Comparaison des cinétiques d'étalement Θ(t) de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux non poli obtenues avec l'installation de la goutte posée et de goutte déposée à différentes températures, a) 800°C , 830°C et b) 920°C

La Figure 120 montre que le temps d'étalement nécessaire pour atteindre un angle de contact de 20° dans l'installation de goutte posée (P élevée) est d'environ 6, 4 et 3 fois plus élevé à 800°C, 830°C et 920°C respectivement.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux montre clairement que le niveau du vide de l'installation a une influence notable sur la cinétique d'étalement réactif de l'alliage Ag-Cu-In-Ti(L) sur la surface du carbone vitreux brut.

Rappelons que les analyses XPS de la surface du carbone vitreux non poli (Ra = 250 nm), à l'état brut montrent la présence des espèces Si, O et N à la surface su carbone sur une profondeur d'environ 50 nm. Comme cela a été mentionné au chapitre 2, cette couche pourrait être un mélange de nitrocarbure de Si (SiCN), oxycarbure de Si (SiO_xC_y) et éventuellement d'oxynitride de Si (SiON).

Cette pollution est due à la méthode d'élaboration des disques de carbone vitreux (voir chapitre 2). La couche de pollution sera désignée par P.

Lorsque le carbone vitreux brut subit un traitement thermique sous vide à 800°C, on constate que le niveau de pollution diminue de façon significative (Figure 34-b).

En effet, sous vide à haute température, on peut avoir les réactions suivantes entre le carbone et les différents constituants potentiels de la couche de pollution :

$$SiO_xC_y + C \rightarrow [SiO] + [CO] \qquad (2)$$

$$SiON + C \rightarrow [SiO] + [CO] + [N_xO_y] \qquad (3)$$

$$SiCN \rightarrow SiC + [N_2] \qquad (4)$$

Ces réactions conduisent à la formation d'espèces gazeuses i (i = SiO, CO, N_xO_y, N_2) désignées par la notation [i]. Ces réactions se déplacent vers la droite si le niveau de vide est suffisamment élevé.

Ces résultats montrent que la cinétique d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur la surface du carbone vitreux brut dans l'installation de la goutte posée (P = 2.10^{-4} Pa) est limitée par la cinétique d'élimination de la couche de pollution non mouillable par l'alliage liquide. L'élimination de cette couche a lieu par réaction avec le Ti selon les réactions :

$$<SiCN> + (Ti) \rightarrow <TiCN> + (Si) \qquad (5)$$

$$<SiO_xC_y> + (Ti) \rightarrow <TiC_pO_q> + (Si) \qquad (6)$$

$$<SiON> + (Ti) \rightarrow <TiO_xN_y> + (Si) \qquad (7)$$

Où (Ti) et (Si) indiquent les espèces Ti et Si dissoutes dans l'alliage liquide, <> désigne les constituants solides.

Ensuite l'alliage Ag-Cu-In-Ti réagit avec le carbone pour former une couche continue de produits réactionnels à l'interface bien mouillée par le métal liquide.

La Figure 121 présente schématiquement l'évolution d'un tel système lorsque l'angle de contact diminue de l'angle de contact de l'alliage sur la couche de pollution non mouillable P (θ_p) jusqu'à l'angle de contact final (θ_f) qui correspond à l'angle d'équilibre de l'alliage sur le produit réactionnel (R).

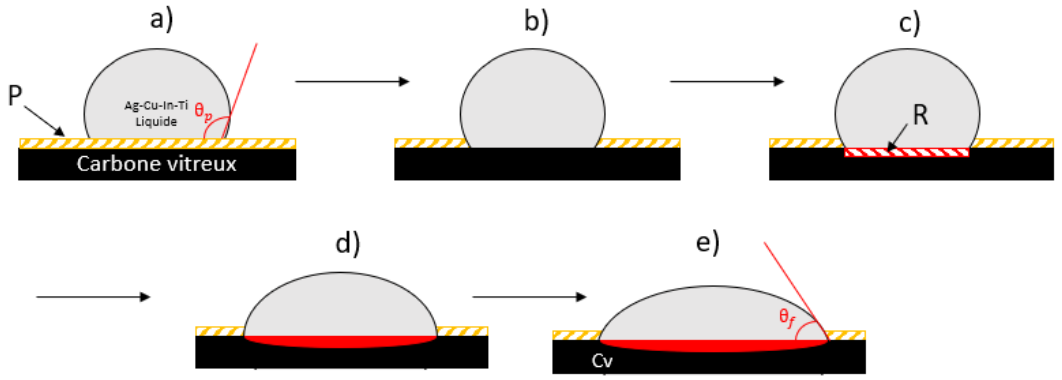


Figure 121 Représentation schématique de l'étalement réactif de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux brut dont la surface est polluée par une couche non mouillable P. R est le produit réactionnel formé à l'interface entre Cv et l'alliage liquide.

La nature chimique, la morphologie et l'épaisseur du produit réactionnel R seront étudiées en détail dans la section suivante.

Donc, si la couche de pollution superficielle du carbone vitreux est éliminée soit par un traitement thermique sous vide poussé (cas de l'installation de goutte déposée) soit par polissage, alors la cinétique d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti serait limitée par la cinétique de croissance latérale du produit de réaction à la ligne triple.

L'évolution d'un tel système réactif est présentée schématiquement sur la Figure 122. Dans ce cas l'angle de contact diminue de l'angle de contact de l'alliage sur une surface de carbone vitreux (θ_{Cv}) à un angle de contact final (θ_f) qui correspond à l'angle d'équilibre de l'alliage sur le produit de réaction R (θ_R) ; i.e. $\theta_f = \theta_R$.

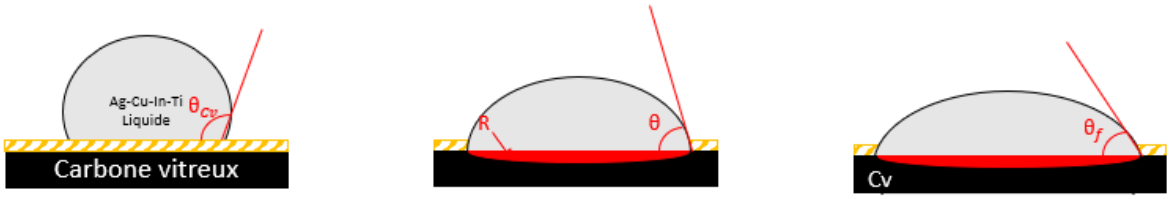


Figure 122 Représentation schématique de l'étalement réactif de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux poli

Afin d'évaluer le rôle exact de la couche de pollution sur le mouillage, nous avons décidé d'étudier le mouillage du carbone vitreux poli, de rugosité faible (Ra = 30 nm) par l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti (L).
En effet, le polissage du carbone vitreux permet d'enlever une couche superficielle d'épaisseur supérieure à 1 µm ce qui est beaucoup plus élevé que l'épaisseur de la couche de pollution (50 nm – voir chapitre 2).

Nous avons aussi effectué une expérience ponctuelle de mouillage de cet alliage sur le carbone vitreux poli mais de rugosité beaucoup plus élevée (Ra ≈ 400 nm) afin d'évaluer l'influence de la rugosité sur la cinétique d'étalement réactif.

5.3. Etude de la cinétique d'étalement sur le carbone vitreux poli

Toutes les expériences de mouillage sur le carbone vitreux poli (Ra=30 nm) ont été réalisées avec la méthode de la goutte posée. En fait, nous avons tenté d'étudier la cinétique d'étalement isotherme également avec la méthode de la goutte déposée, mais sans succès.
En effet, lors des trois expériences tentées, nous n'avons pas pu sortir l'alliage liquide du capillaire. Ceci est certainement dû au fait que le titane réagit avec le creuset et le capillaire empêchant ainsi la sortie de la goutte. Après ces trois échecs successifs, nous avons arrêté l'étude par la méthode de la goutte déposée.

Rappelons que la température à partir de laquelle la goutte d'alliage Ag-Cu-In-Ti commence à s'étaler sur le carbone vitreux non poli est autour de 770°C. De ce fait, la première expérience de mouillage isotherme sur le carbone vitreux poli est réalisée à cette température.

Lors du chauffage on constate que la forme extérieure du morceau d'alliage ne varie pratiquement pas jusqu'à 620°C (Figure 123-a). Ensuite, le morceau métallique commence à changer de forme à 626°C (Figure 123-b). Cependant, dès que la goutte d'alliage se forme, son étalement débute de manière asymétrique (angle de contact de droite θ_d différent de celui de gauche θ_g) comme on peut le voir sur les Figure 123-c , 123-d et 123-e. L'étalement continue ainsi jusqu'au palier isotherme à 770°C et l'angle de contact de droite θ_d est différent de celui de gauche θ_g tout au long de l'étalement (Figure 123-f et g). Après quelques centaines de secondes, une deuxième goutte située à l'arrière de la goutte principale apparaît (Figure

123-h). Cette deuxième goutte s'étale de manière différente par rapport à la goutte principale, jusqu'aux angles de contact d'environ 5 à 10° obtenus à partir de 1200 s de palier à 770°C.

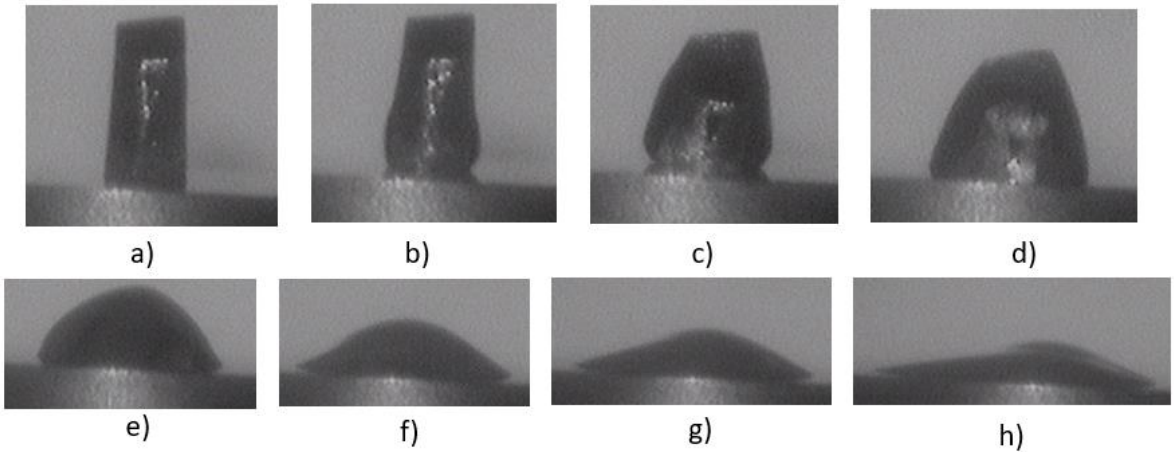


Figure 123 Evolution de l'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux poli : a) T = 620°C , b) 626°C , c) 633°C, d) 700°C, e) 745°C, et lors du maintien isotherme à 770°C : f) T = 770°C , t = 0s, g) T = 770°C , t = 160s et h) T = 770°C , t = 360s

La Figure 124-a présente la variation des angles de contact de droite θ_d et de gauche θ_g au cours de l'étalement isotherme à 770°C.

La goutte obtenue à la fin de ce cycle a une forme non circulaire (Figure 124-b), contrairement aux gouttes obtenues auparavant sur le carbone vitreux non poli.

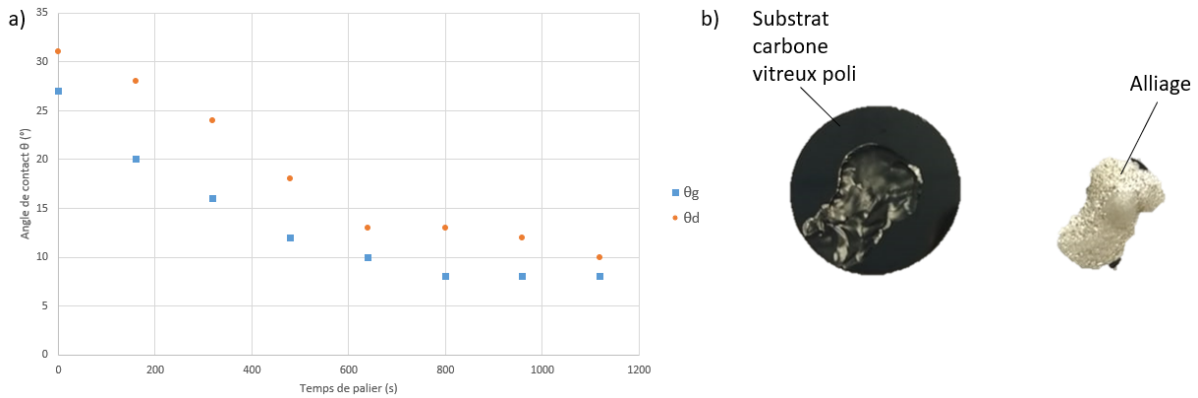


Figure 124 a) Variation d'étalement des angles de contact de droite (θ_d) et de gauche (θ_g) en fonction du temps de palier à 770°C – Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux poli, b) Photographie de l'échantillon Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux poli – 770°C/20 min

Nous notons trois différences importantes en ce qui concerne le mouillage et l'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux Cv poli et non poli :

(i) Formation d'une goutte de forme de calotte sphérique à environ 710°C sur le Cv poli et à environ 750°C sur le Cv non poli

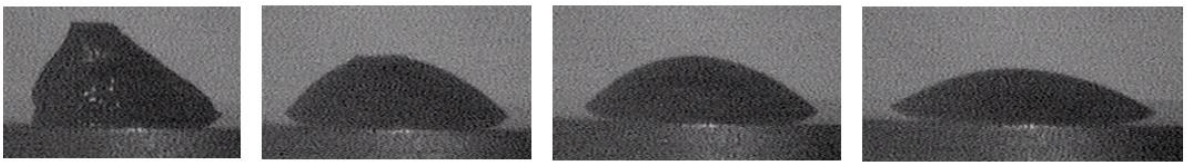
(ii) Les angles de contact à gauche θ_g et à droite θ_d sont différents sur Cv non poli alors qu'ils sont pratiquement les mêmes sur le Cv poli

(iii) Lorsque l'on atteint T = 770°C il y a un eu un étalement très important sur Cv poli (θ ≈ 30°) alors que l'angle est de 120° sur le Cv non poli (voir Figure 112).

Notons en plus que sur le Cv non poli, il faut environ 30 minutes à 770°C pour atteindre un angle de contact de 60° (Figure 112) alors que sur Cv poli, un angle de contact de 60° est obtenu pendant la montée en température vers 745°C (voir Figure 123-e).

Comme l'étalement sur Cv poli est assez rapide à 770°C et qu'on arrive à observer la formation de la goutte à partir de 710°C, nous avons décidé de réaliser des expériences de mouillage isothermes à plus basse température.
La Figure 125 montre quelques images de l'alliage liquide au cours de son maintien isotherme à 710°C sur le carbone vitreux poli. On note que, contrairement à l'expérience précédente, la goutte d'alliage Ag-Cu-In-Ti n'est pas tout à fait formée dès le début du palier isotherme à 710°C comme montré sur la Figure 125-a. On arrive cependant à observer deux angles de contact différents à droite θ_d et à gauche θ_g de la goutte. Ensuite l'alliage s'étale et forme peu à peu une goutte de surface sphérique après quelques centaines de secondes (Figure 125-b).

La Figure 126-a présente la variation des angles de contact à droite θ_d et à gauche θ_g et du rayon de base R de la goutte au cours de son étalement isotherme à 710°C. On constate que la différence entre θ_g et θ_d diminue au cours de l'étalement et aux environs de t = 500 s on obtient $\theta_g = \theta_d$ (Figure 126-a). L'étalement se poursuit ainsi jusqu'à l'obtention d'un angle inférieur à environ 5° aux alentours de 50 minutes.



a) b) c) d)

Figure 125 Evolution de l'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti sur le carbone vitreux poli à 710°C. a) t = 0s, b) t = 300s, c) t = 450 s et d) t = 800s

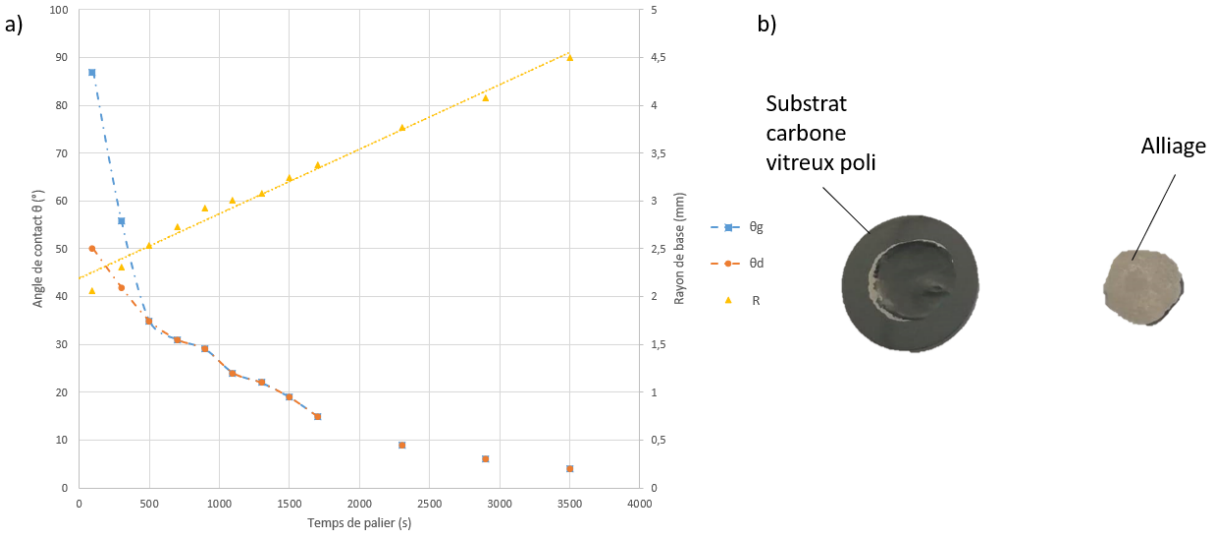


Figure 126 a) Variation des angles de contact (à droite θ_d et à gauche θ_g) et du rayon de base de la goutte R en fonction du temps de palier à 710°C – Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux poli, b) Photographie de l'échantillon Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux poli – 710°C/50 min

Contrairement à l'expérience précédente à 770°C, la goutte obtenue à l'issue de ce cycle a une forme circulaire (Figure 126-b), similaire aux gouttes observées auparavant sur le carbone vitreux non poli.

Finalement afin d'étudier l'influence de la température de maintien isotherme sur l'étalement, le mouillage du carbone vitreux poli par l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) a été étudié à une température intermédiaire (740°C).

Comme dans le cas précédent à 710°C, la goutte n'est pas tout à fait formée non plus au début du palier à 740°C et les angles de contact à droite et à gauche sont différents ($\theta_d \neq \theta_g$) comme on peut le voir sur la Figure 127-a. Lors de ce palier isotherme à 740°C, la goutte s'étale et les valeurs des angles de contact à gauche et à droite de la goutte commencent à se rejoindre vers θ=30° après un temps d'étalement d'environ 150 secondes (Figure 127-a-ii). Finalement l'étalement continue et on peut observer l'apparition d'une deuxième goutte comme dans le cas de l'expérience de mouillage à 770°C (Figure 127-a-iii).

A l'issue de ce cycle, et comme dans le cas de l'expérience à 710°C, la forme de la goutte n'est pas circulaire (Figure 127-b).

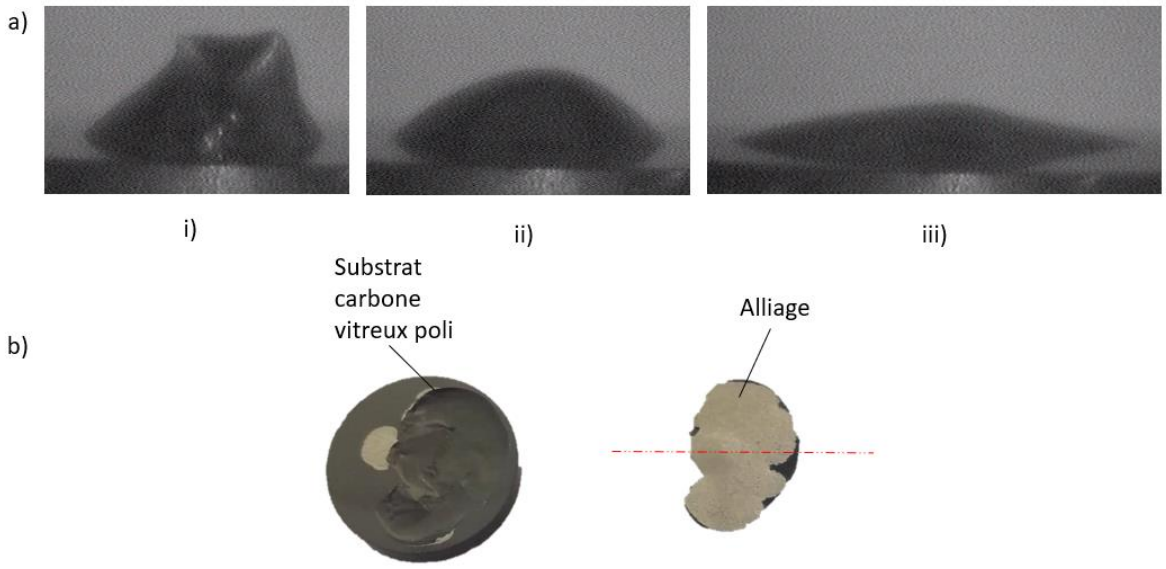


Figure 127 a) Evolution de l'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti sur le carbone vitreux poli à 740°C. i) t = 0s, ii) t = 150 s et iii) t = 1000 s , b) Photographie de l'échantillon Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux poli – 740°C/30 min

Afin de comprendre ce phénomène, une coupe transversale de l'échantillon (740°C/30 min) a été réalisée suivant l'axe (en rouge) indiqué sur la Figure 127-b. Les images au microscope optique (Figure 128) montrent que la goutte est constituée de deux zones : une zone L_1 riche en précipités (à droite) et une zone L_2 moins riche en précipités (à gauche). Ces deux zones, qui constituent à haute température deux liquides immiscibles L_1 et L_2 (voir section 4) ont déjà été observées auparavant (voir par exemple la Figure 107). La différence entre la Figure 128 et la Figure 107 réside dans la localisation des précipités, à savoir la zone L_1 riche en précipités se trouvait en haut de la goutte (Figure 107) alors que dans ce cas (Figure 128) elle se retrouve sur un côté de la goutte.

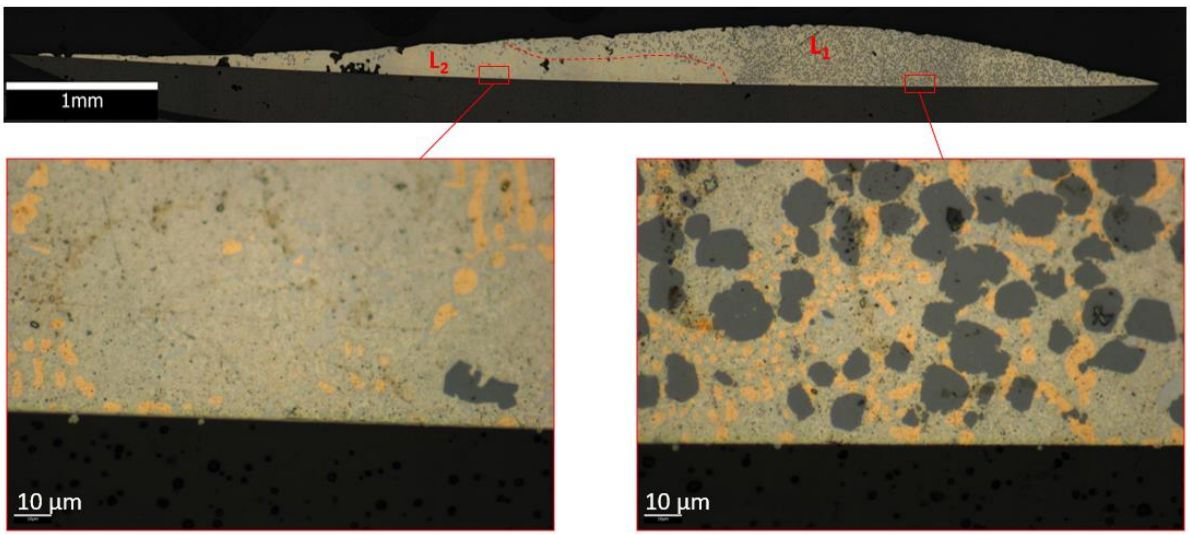


Figure 128 Images au microscope optique de la section transversale de l'échantillon Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux poli – 740°/30 min (selon l'axe indiqué sur la figure 127)

On remarque aussi qu'une couche de réaction plus épaisse est observée à l'interface en contact avec la zone L_2 moins riche en précipités, par rapport à la zone riche en précipités L_1. Ceci suggère que le temps de contact entre le carbone et le liquide L_2 est plus élevé que celui entre le carbone et le liquide L_1. Autrement dit, au début le liquide L_1 se trouvait au-dessus du liquide L_2 (comme sur la Figure 107) et au bout d'un certain temps il se retrouve en contact direct avec le carbone vitreux.

Ces résultats montrent la grande complexité des phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors du mouillage du carbone vitreux poli par l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti.

Même si l'étude détaillée de ces phénomènes n'est pas l'objectif principal des travaux de cette thèse, nous présentons en annexe 4.4 un scénario de la dynamique d'un tel phénomène. La description de cette dynamique est basée principalement sur l'immiscibilité à l'état liquide dans le système quaternaire Ag-Cu-In-Ti qui est décrite brièvement dans la section 4.

Les résultats de mouillage sur le carbone vitreux poli (Ra = 30 nm) montrent de façon très claire que la cinétique d'étalement est beaucoup plus rapide que celle sur le carbone vitreux brut non poli (Ra = 250 nm) contenant une couche de pollution en surface. Ainsi par exemple, lors de la montée à 770°C (t = 0) l'angle de contact sur le carbone poli est d'environ 30° (Figure 124) alors que sur le carbone non poli à 770°C (t = 0) l'angle de contact est d'environ 100°.

Il faut noter cependant que la rugosité des deux substrats n'est pas la même (250 et 30 nm). Afin d'évaluer l'influence de la rugosité sur la cinétique de mouillage réactif nous avons effectué des expériences de mouillage de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux poli mais avec une rugosité plus élevée que celle du carbone vitreux brut (Ra = 400 nm).

Nous avons suivi la cinétique d'étalement lors de la montée en température jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min. Aux environs de 750°C on arrive à mesurer les angles de contact de gauche (θ_g = 52°) et de droite (θ_d = 82°C).

A 755°C on a une goutte de forme sphérique mais les angles de droite et de gauche sont très différents lors de la montée en température, la différence $\theta_g - \theta_d$ diminue et elle devient presque nulle vers θ ≈ 40° comme montré sur la Figure 129.

A titre de comparaison, sur cette figure on a reporté la variation de l'angle de contact lors de la montée en température (avec la même vitesse de chauffe 20°C/min) sur le substrat de carbone poli (Ra = 30 nm).

Cette figure montre clairement que :

(i) Pour des rugosités élevées la cinétique d'étalement sur le carbone vitreux brut pollué (Ra = 250 nm) est plus lente que celle sur le carbone vitreux poli (Ra = 400 nm). Cette différence est due à la couche de pollution sur le carbone vitreux brut et cela a déjà été discuté en détail précédemment.

(ii) La cinétique d'étalement sur le carbone vitreux poli et de faible rugosité (Ra = 30 nm) est un peu plus rapide que celle sur le carbone vitreux poli et de rugosité élevée (Ra = 400 nm). Ce résultat est relativement en bon accord avec celui de Voytovych et al. (2006) qui ont montré que la cinétique d'étalement de l'alliage réactif Cu-Ag-Ti sur l'alumine à 900°C reste pratiquement inchangée lorsque la rugosité de l'alumine varie de 4 nm à 1,3 µm.

Notons enfin que le rôle de la rugosité sur le mouillage du carbone vitreux pourrait être plus complexe dans le cas de l'alliage Ag-Cu-In-Ti qui présente une immiscibilité à l'état liquide. Ainsi par exemple, on observe la formation d'une goutte de liquide vers 660°C sur le carbone vitreux poli de rugosité faible (Ra = 30 nm) et à une température plus élevée (≈750°C) sur le carbone vitreux poli de rugosité élevée (Ra = 400 nm).

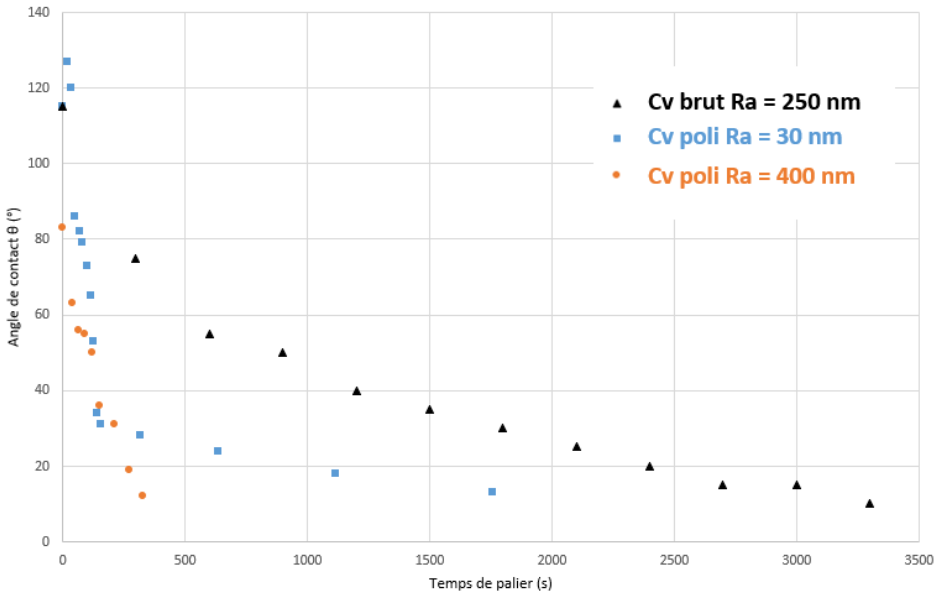


Figure 129 Comparaison des cinétiques d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux brut (Ra = 250 nm) et le carbone vitreux poli (Ra = 30 nm et 400 nm)

5.4. Synthèse

Dans cette section nous avons présenté l'étude de mouillage du carbone vitreux par l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti (L) dans le domaine de température de 710°C – 920°C.
L'étude a été concentrée principalement sur le mouillage du carbone vitreux non poli avec une rugosité Ra = 250 nm. Il s'agit d'un état brut de fabrication avec une surface recouverte d'une couche de pollution d'oxycarbure et/ou d'oxynitrure de silicium d'épaisseur d'environ 50 nm.

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées, celle de la goutte posée sous vide secondaire ($P = 2.10^{-4}$ Pa) et celle de la goutte déposée ($P = 10^{-5}$ Pa). D'autres expériences de mouillage ont été effectuées par la méthode de la goutte posée sur le carbone vitreux poli avec deux différentes rugosités de surface Ra = 30 nm et Ra = 400 nm.

Lorsque l'alliage liquide est en contact direct avec une surface propre (polie) de carbone vitreux, il s'étale par mouillage réactif d'un angle de contact initial qui correspond à l'angle d'équilibre sur la surface de carbone non réagie ($\theta > 90°$) à un angle de contact final (inférieur à 10°) qui correspond à l'angle d'équilibre de l'alliage sur le produit de réaction qui se trouve en contact direct avec l'alliage.
La cinétique d'étalement de la goutte sur une surface polie du carbone vitreux est alors égale à la cinétique de croissance latérale du produit de réaction à la ligne triple. Les vitesses d'étalement sont relativement élevées ($\approx 1,4.10^{-3}$ mm/s à 740°C).

Nous avons démontré que la couche de pollution sur la surface du carbone vitreux brut constitue une barrière de mouillage par l'alliage liquide.
L'élimination de cette couche barrière a lieu par réaction avec le titane dissous dans l'alliage liquide. La cinétique d'étalement de l'alliage est alors limitée par la cinétique d'élimination de cette couche barrière et est un processus thermiquement activé avec une énergie d'activation d'environ 300 kJ/mol. Les vitesses d'étalement varient entre 4.10^{-4} mm/s à 800°C à 10^{-2} mm/s à 920°C.
Nous avons enfin mis en évidence le rôle du vide à haute température sur l'élimination de la couche de pollution sur la surface du carbone vitreux brut de fabrication et sur la cinétique d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti sur le carbone vitreux poli.

6. Etude de la réactivité interfaciale entre l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) et le carbone vitreux

6.1. Introduction

Comme cela a été mentionné au Chapitre 1, la morphologie et l'épaisseur des couches réactionnelles formées aux interfaces pièces à assembler/alliage de brasage ont un rôle primordial sur la tenue mécanique de l'assemblage. En plus, leur évolution pendant le service peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés physico-chimiques du joint.

De ce fait, il est très important de caractériser très finement et d'analyser la formation du produit interfacial et d'étudier son évolution au cours du temps. Cela permettra de proposer des mécanismes de formation et de croissance du produit réactionnel formé à l'interface brasure/substrat.

Dans ce but, nous avons dans un premier temps caractérisé finement le produit interfacial formé lors des expériences de mouillage à différentes températures.

Ensuite, nous avons effectué des traitements thermiques isothermes afin d'étudier la cinétique de croissance du produit interfacial.

6.2. Caractérisation fine de l'interface réactionnelle

Dans le cas de toutes les expériences de mouillage du carbone vitreux présentées précédemment, une couche de réaction micrométrique à l'interface alliage/carbone est observée au microscope optique. Cette couche est présente tout le long de l'interface avec des épaisseurs qui augmentent de la ligne triple vers le centre de la goutte. La Figure 130 présente une image optique typique de cette couche réactionnelle.

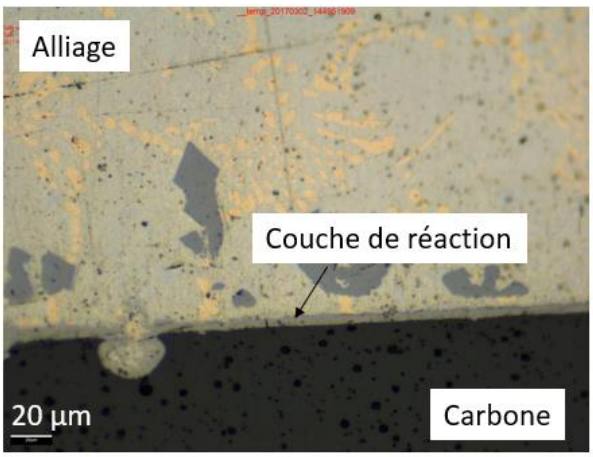


Figure 130 Image optique de l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux (T = 830°C , t = 15 min)

L'observation au microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (MEB FEG) montre qu'elle est de nature colonnaire, comme observé sur la Figure 131-a. Une deuxième structure colonnaire est observée, avec des colonnes non perpendiculaires à l'interface. A plus fort grossissement (Figure 131-b), on peut même observer la présence d'une couche interfaciale très fine (nanométrique).

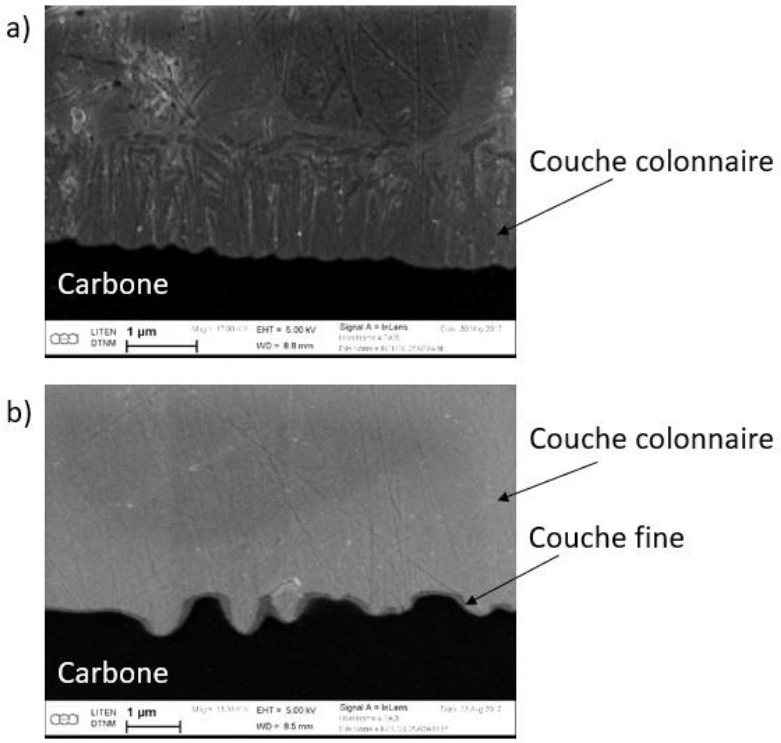


Figure 131 Images MEB FEG de l'interface alliage/carbone, a) couche colonnaire micrométrique et b) couche fine nanométrique (830°C, 15 min)

Afin d'avoir plus d'information sur la composition, la morphologie et la nature de ces couches, une lame mince de l'échantillon a été prélevée dans la zone interfaciale alliage/carbone (Figure 132) par faisceau ionique focalisé (FIB) avec des renforts pour éviter son fléchissement.

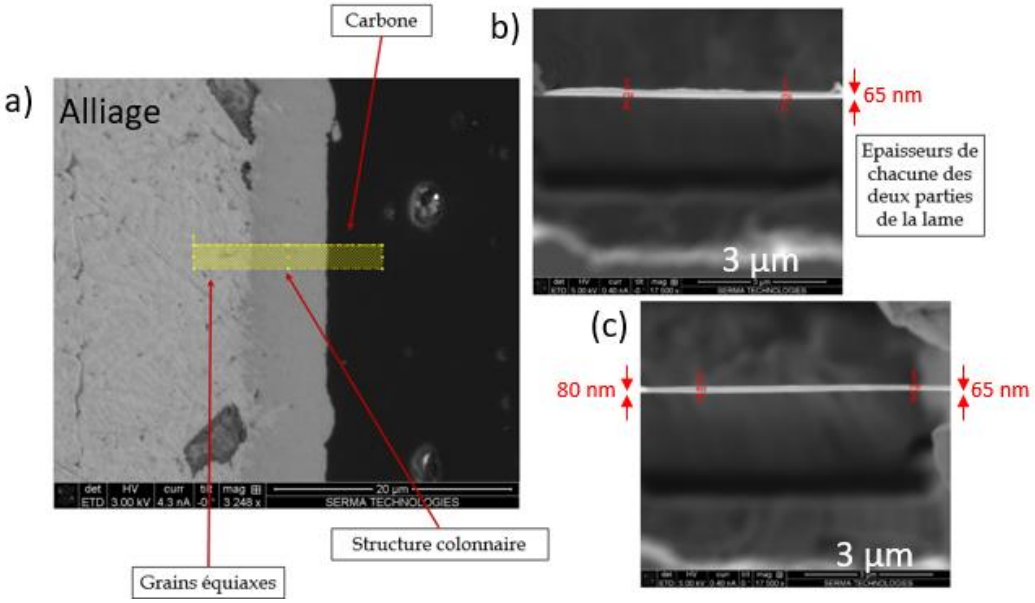


Figure 132 Prélèvement de la lame FIB (830°C, 10 min)

La lame réalisée (Figure 133) a une faible épaisseur (entre 65 et 80 nm) pour éviter les superpositions de grains dans l'épaisseur et faciliter l'étude cristallographique. Elle a été fixée sur un support molybdène pour pouvoir faire les analyses EDS (comme il y a du cuivre dans l'alliage, le Mo permet de limiter la présence de cuivre exogène à la lame dans le spectre EDS).

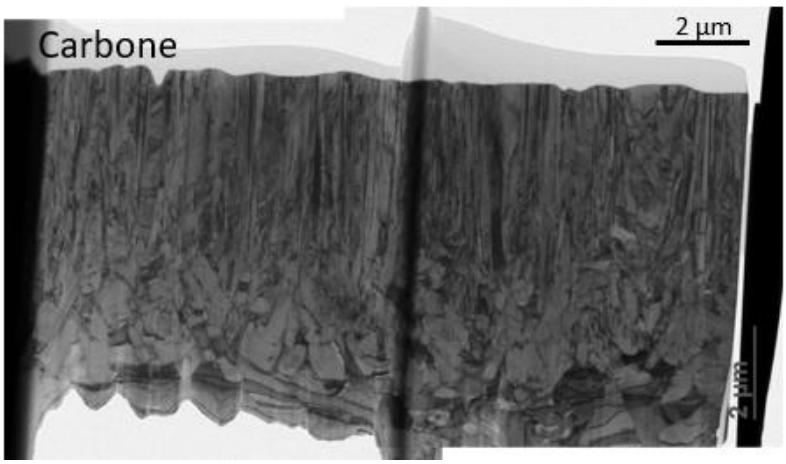


Figure 133 Image de la lame FIB réalisée (830°C, 10 min)

Cette lame mince a été placée dans un microscope électronique à transmission (MET) afin d'obtenir des images de très bonne résolution (jusqu'à 0,04 nm) de la structure interfaciale alliage/carbone (Figure 134), faire des analyses EDS des phases présentes et réaliser les clichés de diffraction dans le but de remonter aux structures cristallines de chaque phase observée.

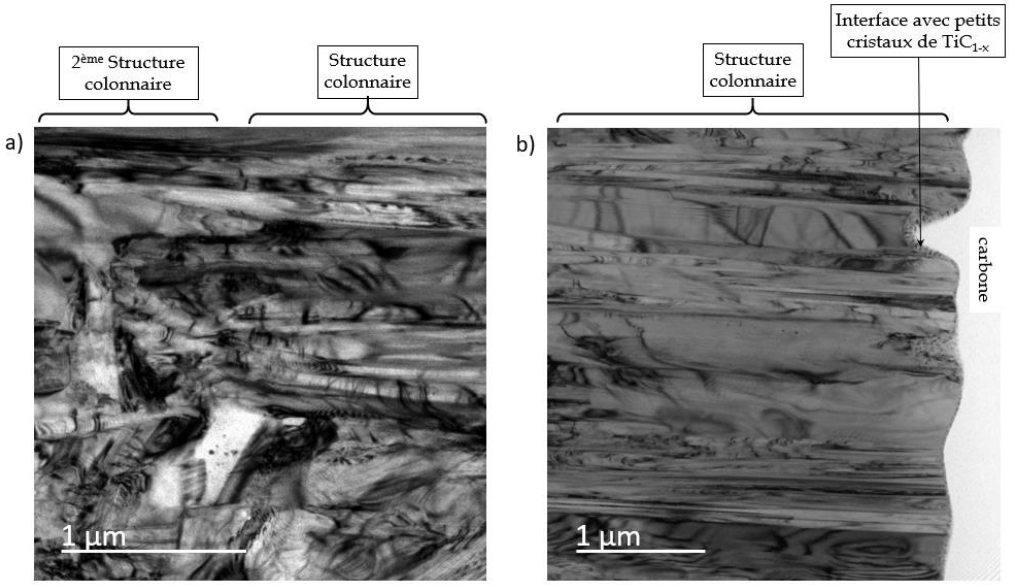


Figure 134 Détails des zones interfaciales au MET (830°C, 10 min)

Les images à plus fort grossissement (Figure 135) montrent que la couche fine obtenue est une couche nano cristallisée de 40 à 200 nm d'épaisseur. Les images étant obtenues avec un diaphragme objectif, les différents contrastes bien délimités correspondent à des phases cristallines ayant des orientations différentes.

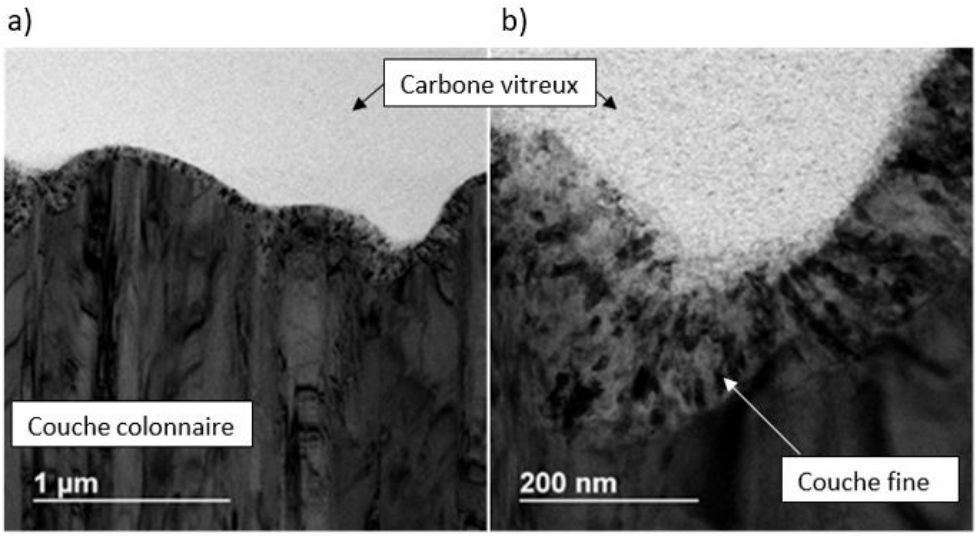


Figure 135 Détails des couches interfaciales au MET à plus grand agrandissement (800°C, 55 min)

Des analyses EDS de l'interface alliage/carbone ont été réalisées dans le but de déterminer la composition et la nature de ces couches (Figure 136).

La couche nanométrique est composée de titane et de carbone majoritairement. Il est fort possible qu'il s'agisse de carbure de titane TiC_x qui est souvent observé dans le cas du mouillage du carbone par les alliages actifs contenant du titane (Eustathopoulos et al., 1999).

Ce carbure (TiC_x) a une structure cubique face centrée de paramètre de maille a = 4,327 nm (Fiche JCPDS du TiC).

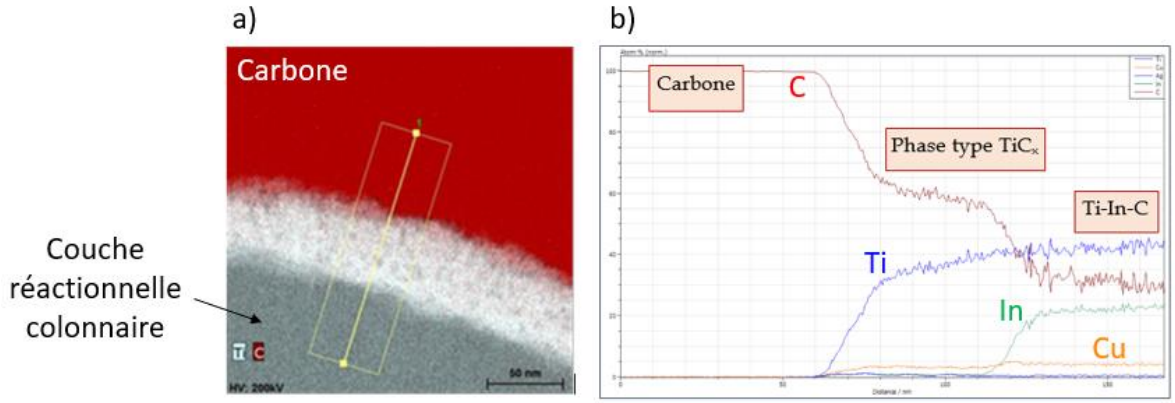


Figure 136 a) Cartographie X des éléments de l'interface carbone/alliage (800°C, 55 min) b) analyses EDS de la zone en jaune sur la figure a)

La diffraction des grains de la couche nanométrique montre la présence de plusieurs cristallites. Cependant la distance caractéristique de d = 4,35 nm^{-1} retrouvée sur le cliché de diffraction (Figure 137-a) ne correspond pas à la distance référencée pour un carbure de titane stœchiométrique (Figure 137-b).

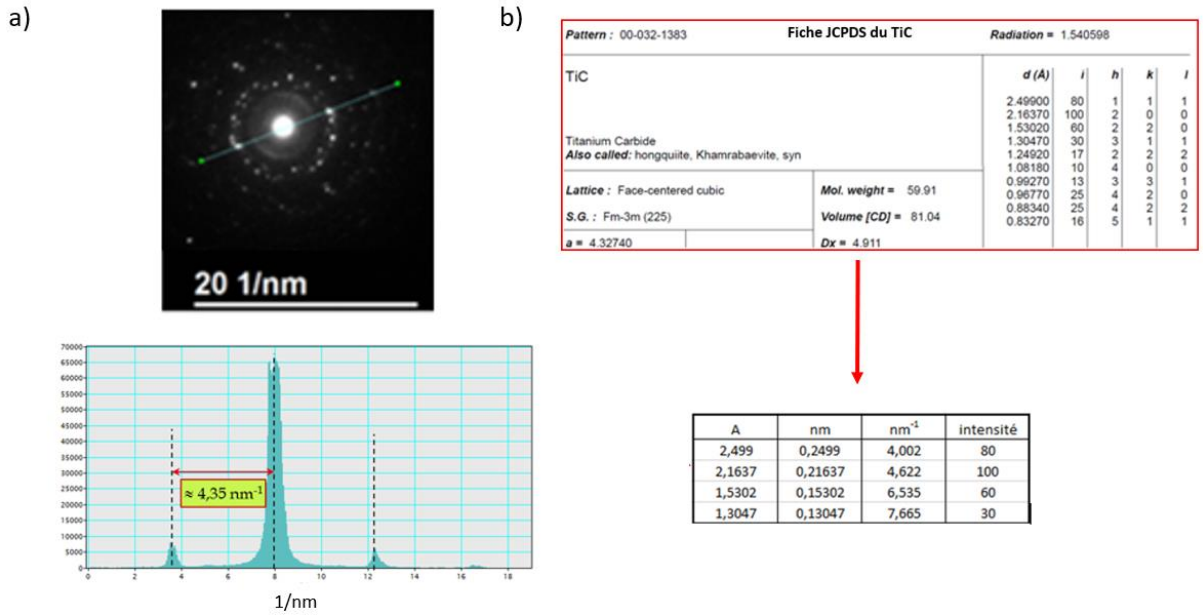


Figure 137 a) Cliché de diffraction de la couche nanométrique (800°C,55 min) , b) fiche JCPDS du TiC

L'analyse consiste à remonter à partir de la fiche JCPDS, aux distances caractéristiques de la phase type TiC_x dans le réseau réciproque en sélectionnant les taches de diffraction correspondantes et illuminer les cristallites correspondant à cette phase. La phase qui a été systématiquement recherchée est celle correspondante au plan 111 de distance

caractéristique ≈ 4 nm^{-1}. Ce résultat suggère que le carbure de TiC_x présent au niveau de l'interface est très probablement non-stœchiométrique.

L'analyse EDS de la couche colonnaire (Figure 136) montre qu'elle comporte du carbone, du titane et de l'indium avec un rapport (Ti %at)/(In %at) qui varie entre 1,8 et 2,1. Noter que deux carbures mixtes de Ti et In sont référencés dans la littérature Ti_2InC et Ti_3InC (Ganguly et al., 2005). Etant donné que dans notre cas le rapport Ti/In est très proche de 2 et loin de 3, il est fort probable que la couche colonnaire soit constituée de Ti_2InC. Ceci serait en accord avec les résultats expérimentaux de plusieurs études qui citent la formation d'une couche colonnaire de type Ti_2InC (Bortolozo et al., 2007; Shein et Ivanovskiĭ, 2009) lors de la réaction entre le carbone et les alliages liquides contenant de l'indium et du titane.

Néanmoins, afin de déterminer sans ambiguïté la nature de cette couche colonnaire, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées. Notons cependant la grande difficulté pour séparer la goutte du substrat de carbone et qu'à notre connaissance aucune technique de dissolution chimique ou électrochimique n'est connue pour dissoudre cet alliage sans dissoudre la couche réactionnelle. Nous avons alors essayé de réaliser la DRX sur un échantillon Ag-Cu-In-Ti / carbone vitreux (800°C, 50min) pour lequel une fracture a eu lieu dans le carbone à quelques centaines de microns de l'interface.
Sur cet échantillon, les rayons traversent la couche de carbone avant d'atteindre la couche réactionnelle comme cela est montré sur la Figure 138. Le carbone étant très peu dense, il peut être traversé facilement par les rayons X.

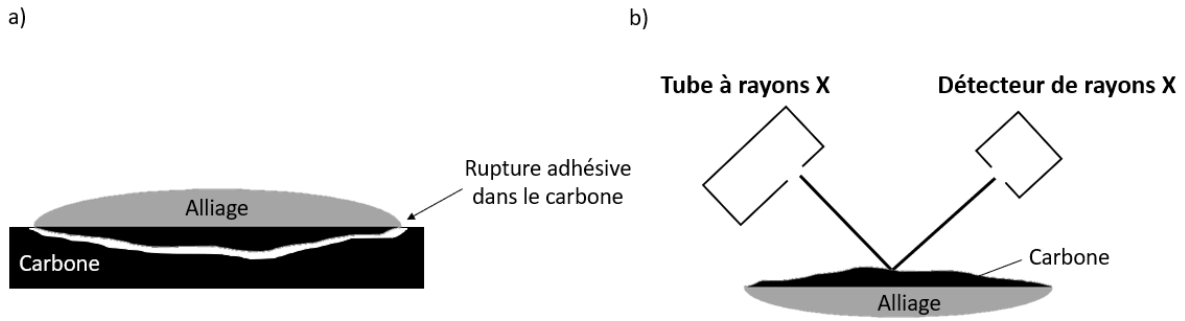


Figure 138 Représentation schématique a) de l'échantillon alliage/carbone et b) de la configuration de l'analyse DRX

La zone d'intérêt entre le carbone et l'interface se trouve décalée de 450 micromètres au-dessus de la position normale d'un échantillon dans le diffractomètre, du fait de la présence

du carbone vitreux dont la surface n'est pas plane. Ce décalage est corrigé sur le diffractogramme représentant les résultats de l'acquisition sur la Figure 139.

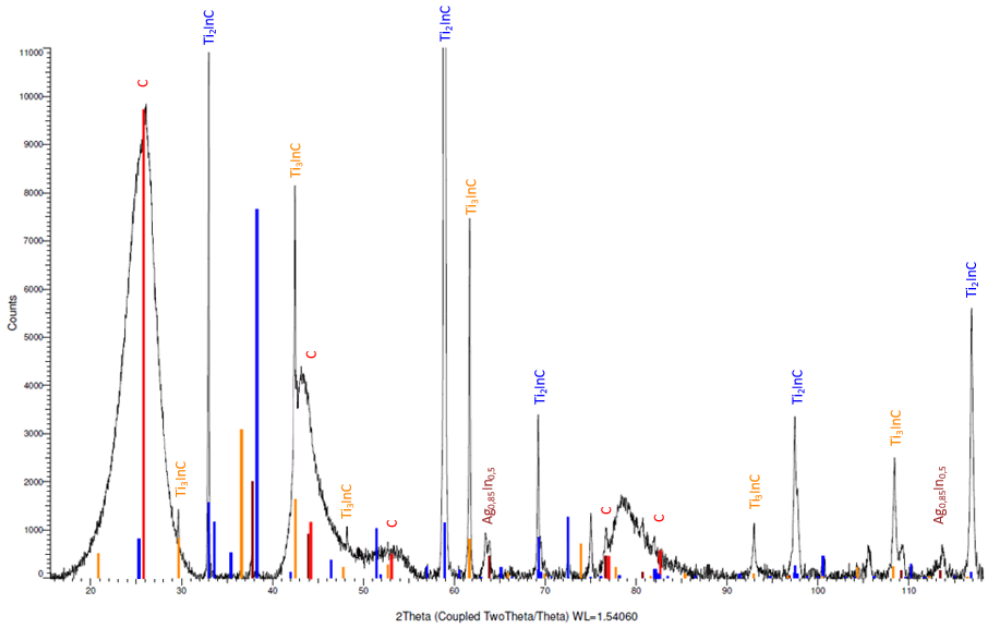


Figure 139 Diffractogramme de l'échantillon Ag-Cu-In-Ti (L)/ carbone vitreux (800°C, 50 min)

La Figure 139 montre qu'outre la contribution du carbone, la contribution majoritaire mise en évidence dans le diffractogramme correspond à une structure Hexagonale (P62/mmc, n° 194) proche de Ti_2InC. Cette phase présente un très fort effet d'orientation préférentielle. En plus, comme les plans en condition de diffraction durant la mesure sont parallèles à l'interface carbone/alliage, ce sont les plans de type (h k 0) qui sont mis en évidence, ce qui signifie que les axes « c » des hexagones sont très majoritairement situés dans ce plan d'interface. Les autres phases présentes sont les phases de type cubiques, Ti_3InC (cubique primitif) et une phase $Ag_{0,85}In_{0,5}$.

On peut donc conclure que la couche réactionnelle colonnaire est constituée très majoritairement de la phase Ti_2InC.

Afin de déterminer la morphologie et la taille des grains de la couche de TiC_x nanométrique et de la couche colonnaire Ti_2InC, la lame mince a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) doté de l'outil ASTAR. Cet outil permet l'indexation cristallographique, l'identification de précipités et composants cristallisés et amorphes ainsi que la cartographie d'orientation et de phase à l'échelle nanométrique (voir chapitre 2).

Les cartographies des phases et d'orientation de la zone interfaciale réalisées à l'aide d'une sonde de 1 nm, et une résolution de 512 x 512 pixels sont présentées sur la Figure 140. La

cartographie de phases montre que la couche colonnaire est bien une phase Ti_2InC de structure hexagonale. La phase Ti_3InC cubique est également présente, mais sous forme de précipités situés au-delà de la structure colonnaire.

La cartographie d'orientation montre à son tour l'orientation des phases présentes. On remarque que les colonnes de la phase Ti_2InC ont des orientations différentes à cette échelle.

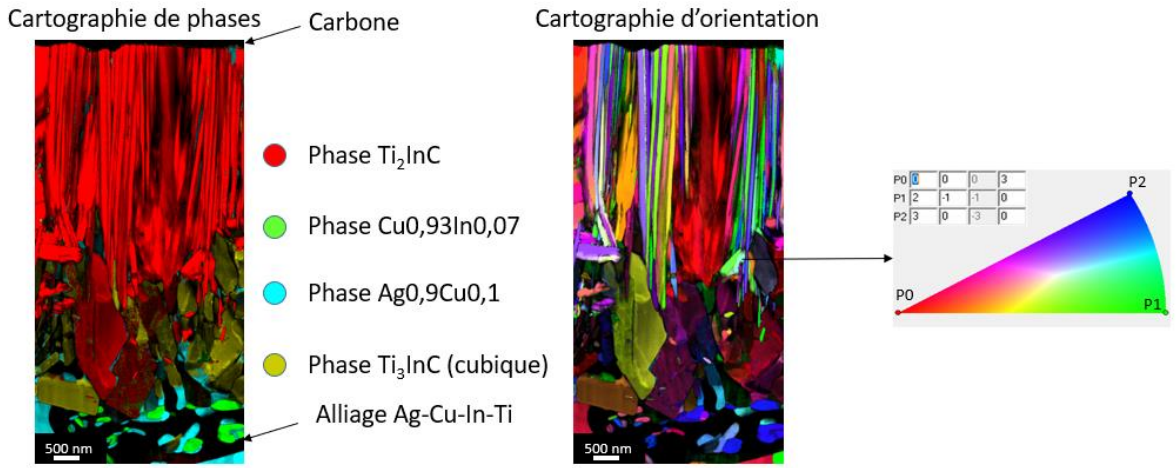


Figure 140 Cartographie d'orientation et de phases de la couche colonnaire de l'interface Ag-Cu-In-Ti/carbone (830°C, 10 min)

Cependant, à plus fort grossissement (Figure 141), les colonnes de Ti_2InC sont orientées sur le même plan sur une largeur d'environ 500 nm. Cette figure montre également que les grains de TiC_x dans la couche d'épaisseur nanométrique présentent des orientations cristallographiques différentes. La taille des grains de TiC_x varie entre 3 et 22 nm alors que l'épaisseur moyenne de la couche TiC_x est d'environ 150 nm.

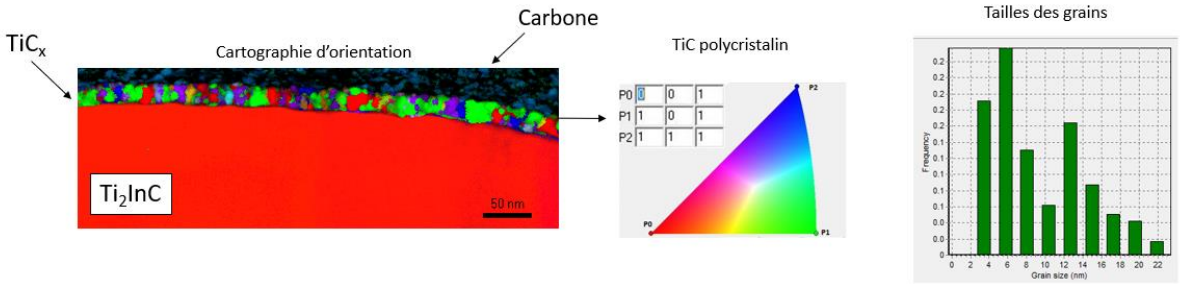


Figure 141 Cartographies d'orientation du TiCx de l'interface Ag-Cu-In-Ti/Carbone (830°C,10min)

6.3. Cinétique de croissance de la couche de réaction réactionnelle

6.3.1. Introduction

Dans le cas de toutes les expériences de mouillage, deux couches de réaction sont présentes quels que soient la température et le temps de maintien isotherme : une couche de

réaction nanométrique TiC_x et une couche colonnaire micrométrique Ti_2InC. Cependant, on a constaté que l'épaisseur de la couche de réaction Ti_2InC augmente avec la température et le temps de maintien, tandis que l'épaisseur de la couche TiC_x ne varie presque pas ($\sim 150 - 200\ nm$). Ainsi par exemple, une épaisseur de Ti_2InC d'environ 5 µm est atteinte au bout de 5, 15 et 30 minutes de réaction à 920°C, 830°C et à 800°C respectivement.

Rappelons que l'épaisseur totale de la couche réactionnelle formée à l'interface alliage de brasage/carbone a un rôle important sur les propriétés physico-chimiques du joint et en particulier sur ses propriétés mécaniques. De ce fait, nous avons décidé de réaliser une étude visant à déterminer la cinétique de croissance de cette couche de réaction à la température intermédiaire de 830°C.

6.3.2. Cinétique de croissance de la couche de réaction Ti_2InC

Pour étudier la cinétique de croissance de la couche de réaction, des expériences de réactivité isotherme à 830°C entre l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) et le carbone vitreux ont été réalisées pour différents temps de maintien (0, 4, 16 et 60 minutes). Ces expériences sont réalisées dans le même four que les expériences de mouillage (four LPA). Le profil température-temps lors de ces maintiens isothermes est donné sur la Figure 142. Le temps t = 0 correspond à une montée en température jusqu'à 830°C et refroidissement immédiat de l'échantillon. Cette expérience permet d'évaluer la croissance de la couche réactionnelle pendant le chauffage et le refroidissement de l'échantillon.

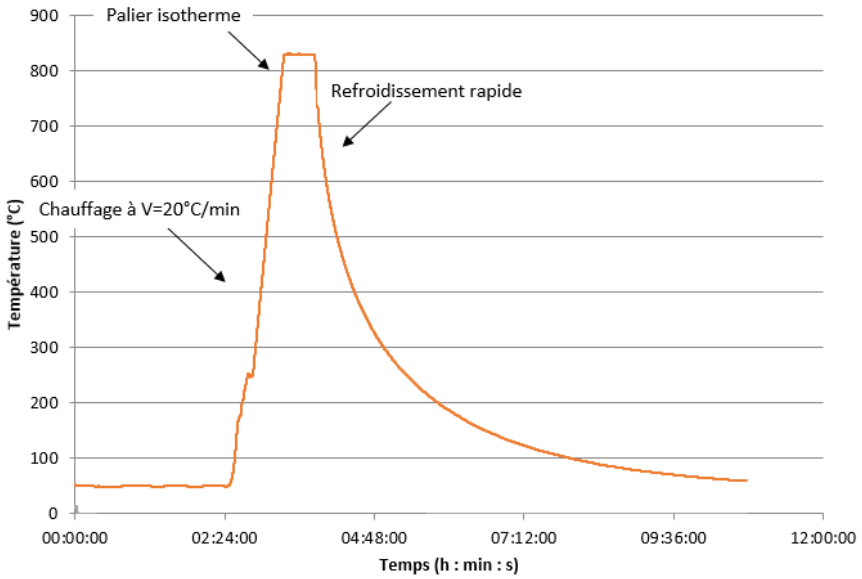


Figure 142 Profil température – temps utilisé lors des expériences de réactivité isotherme à 830°C

Toutes les expériences ont été effectuées dans des creusets en carbone vitreux de diamètre intérieur de 7,5 mm. Le but est ici d'avoir un rapport volume d'alliage/interface réactionnelle beaucoup plus élevé que dans le cas de la goutte posée. En effet, la masse de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) utilisée pour ces expériences (≈ 1 g) est d'environ 10 à 20 fois plus élevée que celles utilisées pour les expériences de goutte posée. De ce fait la teneur en titane reste pratiquement constate même lorsqu'une couche réactionnelle d'épaisseur d'environ 10 µm est formée à l'interface. Ce qui n'était pas le cas lors des expériences de mouillage (voir annexe 4.3). De ce fait, la force motrice de croissance de la couche réactionnelle reste pratiquement constante dans ces conditions expérimentales. Quatre expériences de durées 0, 4, 16 et 60 minutes ont été réalisées à 830°C.

A titre de comparaison, deux autres expériences de réactivité isotherme à 830°C ont été effectuées sur des disques de carbone vitreux pour des temps de maintien de 16 et 60 minutes.

La Figure 143 montre des images optiques des sections transversales des échantillons alliage/creuset et goutte d'alliage/disque de carbone vitreux correspondant au maintien isotherme de 60 minutes à 830°C. Dans les deux cas la couche réactionnelle est continue et d'épaisseur régulière. On note que malgré le fait que dans le cas de la goutte posée (disque Cv) la consommation du titane est beaucoup plus élevée, la différence des épaisseurs de couches réactionnelles entre les deux cas n'est que d'environ 20 %.

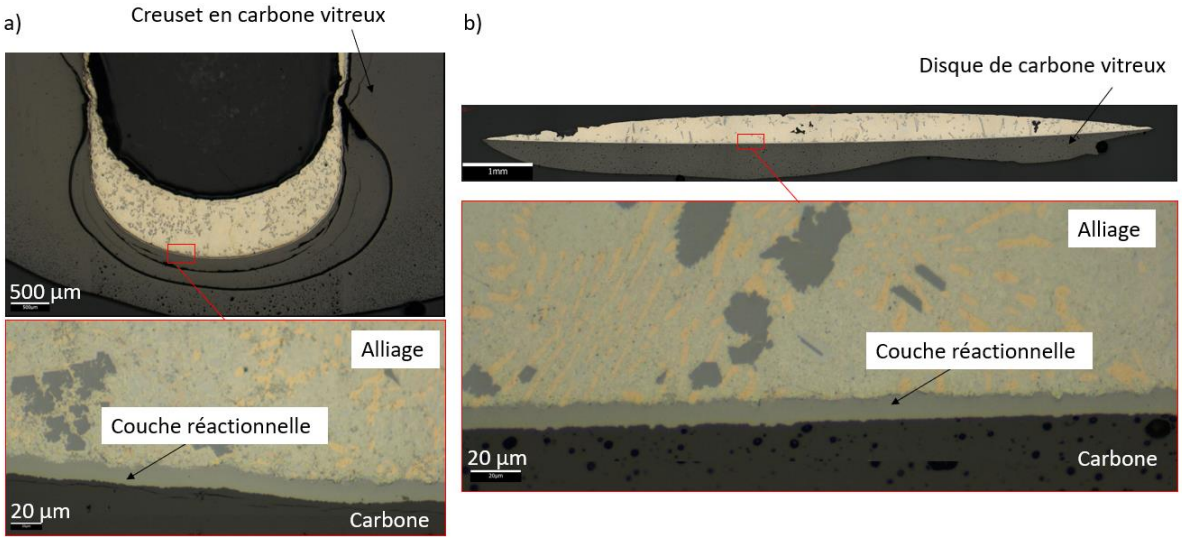


Figure 143 Images optiques des couches de réaction obtenues dans le creuset (a) et sur le disque (a) de carbone vitreux à 830°C – 60 minutes

Les épaisseurs de la couche réactionnelle obtenues après ces maintiens isothermes sont données dans le Tableau 27. L'erreur sur l'épaisseur de la couche est d'environ 5%.

Les résultats du Tableau 27 montrent que les épaisseurs de la couche réactionnelle sur le creuset et le disque sont similaires.

t (min)		**0**	**4**	**16**	**60**
e (µm)	**Creuset Cv**	≈1	3	4	11
	Disque Cv	-	-	5	9

Tableau 27 Epaisseurs e de la couche réactionnelle formée à l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux lors des maintiens isothermes à 830°C. Deux types d'expériences : creusets et disques de carbone vitreux

Afin de déterminer la loi de croissance de la couche réactionnelle on suppose que la cinétique de croissance suit une loi puissance (Philibert, 1985b) :

$$e = kt^n \qquad (8)$$

Où e est l'épaisseur de la couche au temps t, n est un exposant de croissance et k le coefficient de croissance. Noter que l'équation (8) est valide si elle opère pendant la croissance de la couche de $t = 0_{(e=0)}$ à $t = t_{(e)}$. La valeur de n peut être déterminée en traçant le logarithme de e en fonction de log t comme montré sur la Figure 144. La pente de ce graphe donne n et l'intersection donne la valeur de k. On constate que la pente $\Delta \log e / \Delta \log t = n \approx 0{,}5$, ce qui indique que e varie selon la loi $e \approx kt^{0,5}$. Ce résultat montre qu'à 830°C la cinétique de croissance de la couche réactionnelle est limitée par un processus d'interdiffusion à travers cette couche (Philibert, 1985b).

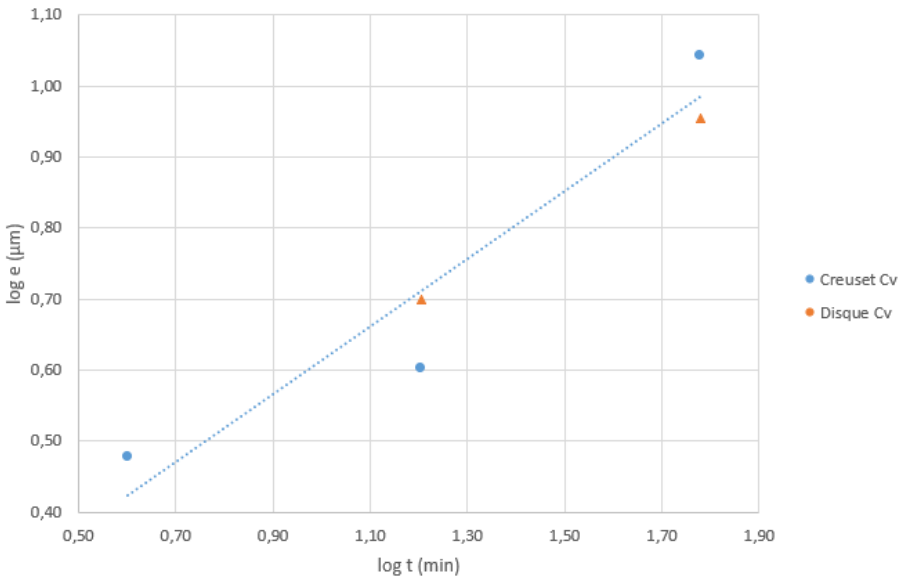


Figure 144 Variation de l'épaisseur de la couche réactionnelle avec le temps de maintien à 830°C (échelle log- log) - Alliage Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux à 830°C

Sur la Figure 145 on trace alors la variation de l'épaisseur e de la couche réactionnelle avec la racine carrée du temps de maintien et on vérifie qu'on trouve une variation linéaire.

A partir de cette figure on détermine le coefficient de croissance de la couche réactionnelle k = 1,27 ± 0,2 µm.min$^{1/2}$.

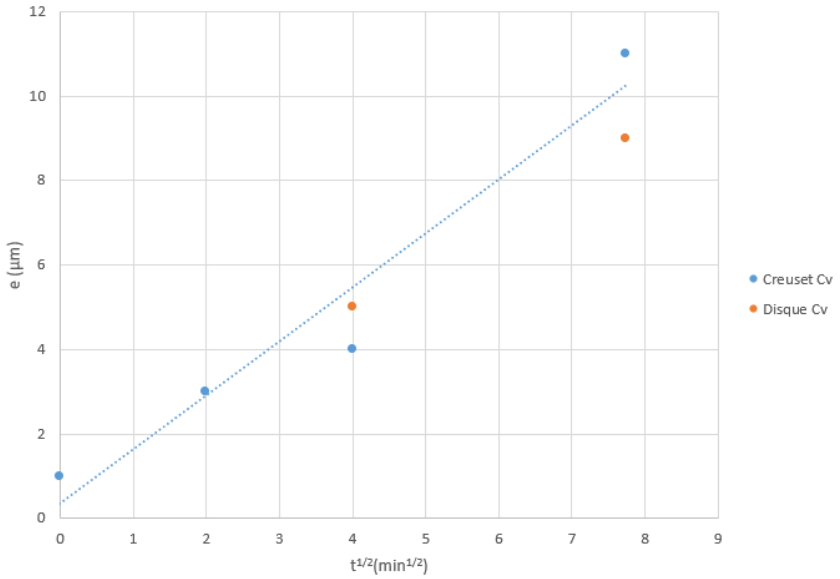


Figure 145 Variation de l'épaisseur de la couche réactionnelle formée à l'interface alliage Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux en fonction de la racine carrée du temps de maintien isotherme à 830°C

La variation de l'épaisseur de la couche réactionnelle à T = 830°C est donc donnée par la loi e - e_0 = 1,27 t$^{1/2}$ avec e en µm, e_0 ≈ 1 µm et t en minutes.

Le coefficient de croissance k suit une loi d'Arrhenius $= k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$, où k_0 est une constante et Q l'énergie d'activation du processus d'interdiffusion en J/mol.

Il serait intéressant d'étudier la variation de k avec la température et d'évaluer ainsi l'énergie d'activation en traçant ln k en fonction de l'inverse de la température. Par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser des expériences de réaction interfaciale pour d'autres températures en faisant varier le temps de maintien isotherme.

Noter cependant que grâce aux expériences de goutte posée, nous disposons de quelques données expérimentales d'épaisseurs de couche réactionnelle au centre de la goutte à différentes températures mais pour seulement un ou deux temps de maintien isotherme.

Notons aussi que pour ces expériences, la teneur en titane dans l'alliage diminue significativement (voir Annexe 4.3). Ainsi par exemple environ 60 % du titane est consommé lorsque l'épaisseur de la couche est de 9 µm.

Le Tableau 28 donne les valeurs des épaisseurs de la couche réactionnelle à 770°C, 800°C et 920°C pour des temps de maintien isothermes de 300, 60 et 5 minutes respectivement. Dans ce tableau on a reporté aussi les valeurs estimées du coefficient de croissance k à différentes températures (770°C, 800°C et 830°C). En se basant sur un seul couple de valeur épaisseur (e) – temps de maintien (t).

T (°C)	**770°C**	**800°C**	**920°C**	**830°C**
t (min)	300	60	5	-
e (µm)	15	7	5	-
$\boldsymbol{k = e.t^{-0,5}}$ $(\boldsymbol{\mu m.min^{-0,5}})$	0,86	0,9	2,23	1,27

Tableau 28 Epaisseurs de la couche réactionnelle à 770°C, 800°C et 920°C. Valeurs des coefficients de croissance k estimés à 770°C , 800°C et 920°C et évalué à 830°C

La Figure 146 présente la variation de k en fonction de 1/T. A partir de cette figure on estime la valeur de l'énergie d'activation Q du processus d'interdiffusion à travers l'intermétallique Ti_2InC, Q ≈ 84 kJ/mol. Notons que l'ordre de grandeur de Q est en bon accord avec les énergies d'activation d'interdiffusion dans les composés intermétalliques (Mehrer, 2007).

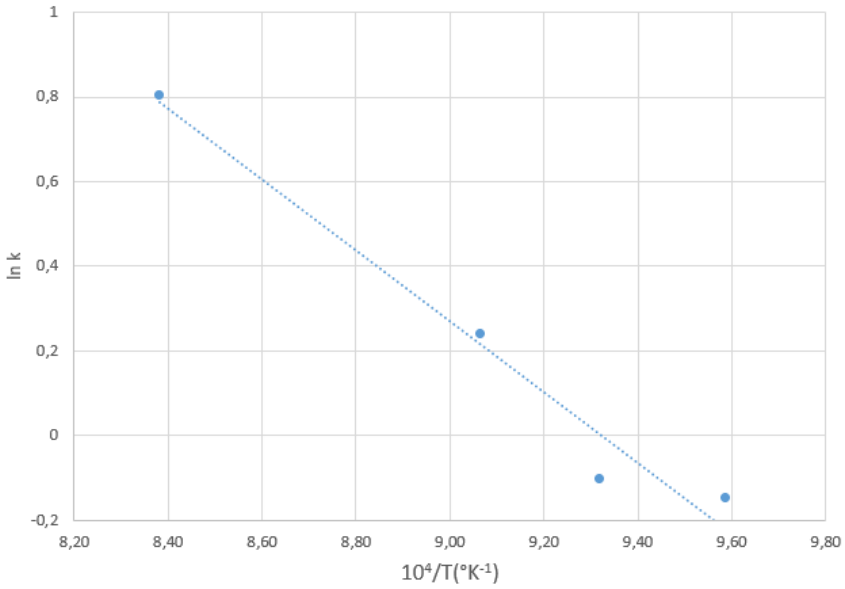


Figure 146 Variation du coefficient de croissance k (µm.m$^{-1/2}$) de la phase Ti_2InC en fonction de l'inverse de T

6.4. Synthèse

Dans cette section nous avons étudié la réactivité interfaciale entre le carbone vitreux et l'alliage liquide Ag-Cu-In-Ti (L) dans le domaine de température intéressant pour le brasage (830°C) et de temps de réaction allant jusqu'à 5 heures.

Cette étude a montré que deux couches réactionnelles se forment à l'interface : une couche fine et homogène de carbure de titane TiC_x d'épaisseur 40 à 200 nm côté carbone vitreux et une couche colonnaire de Ti_2InC d'épaisseur micrométrique côté alliage liquide. La formation de cette couche de réaction très bien mouillable par l'alliage liquide est à l'origine du mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti.

La microstructure de ces deux couches a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) dotée de l'outil ASTAR. La largeur des colonnes micrométriques du composé Ti_2InC varie entre 1 à 11 µm. La taille des grains de TiC_x varie de 3 à 22 nm.

L'étude de la cinétique de croissance du produit réactionnel montre que l'épaisseur de la couche de TiC_x reste particulièrement constante alors que la couche de Ti_2InC croît jusqu'à environ 11 µm au bout d'une heure à 830°C. Sa cinétique de croissance est limitée par le processus d'interdiffusion avec une énergie d'activation estimée à environ 84 kJ/mol.

7. Etude de l'assemblage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti par brasage

L'étude d'assemblage homogène de carbone a été réalisée avec deux types d'alliages Ag-Cu-In-Ti : la brasure commerciale Incusil-25-ABA et l'alliage Ag-Cu-In-Ti en rubans (voir Tableau 22). Ces études ont pour but de déterminer les paramètres optimaux (température et temps de maintien) pour l'obtention de bons joints.

Rappelons qu'il s'agit de disques de carbone vitreux non poli de diamètre 15 mm et d'épaisseur 2,5 mm.

7.1. Assemblage avec la brasure Incusil-25-ABA

La brasure Incusil-25-ABA est une brasure commerciale utilisée pour le brasage homogène et hétérogène de métaux et céramiques. Notons que cet alliage de brasage existe commercialement sous forme de pâte constituée de poudres métalliques et d'hydrures de titane dans un liant organique. Comme cela a été mentionné auparavant, cet alliage n'a jamais été étudié dans le cadre du brasage du carbone. Les fabricants de cet alliage, Wesgo Materials® recommandent pour le brasage des céramiques un cycle température - temps bien défini qui est décrit dans le paragraphe suivant.

Dans un premier temps, l'étude d'assemblage homogène du carbone va être réalisée en suivant le cycle recommandé par le fabricant. Ensuite, l'étude d'optimisation des paramètres concernera en premier lieu, l'optimisation du temps de maintien.

7.1.1. Cycle d'assemblage du carbone recommandé par le fabricant (Wesgo materials®)

Le cycle recommandé par le fabricant se compose d'un maintien isotherme à 450°C, pendant 20 minutes afin d'évaporer le liant organique de la brasure suivi d'un maintien isotherme de 15 minutes à une température située entre 650°C - 700°C. Malgré le fait qu'à 700°C le carbone n'est pas bien mouillé par l'alliage Ag-Cu-In-Ti, nous avons quand même réalisé le brasage du carbone en utilisant le cycle avec un maintien isotherme de 700°C pendant 15 minutes. Le refroidissement se fait très lentement (1°C/min) pour éviter les chocs thermiques.

Ce cycle a permis d'assembler les deux disques de carbone vitreux Cv (Figure 147), qui ne se détachent pas manuellement.

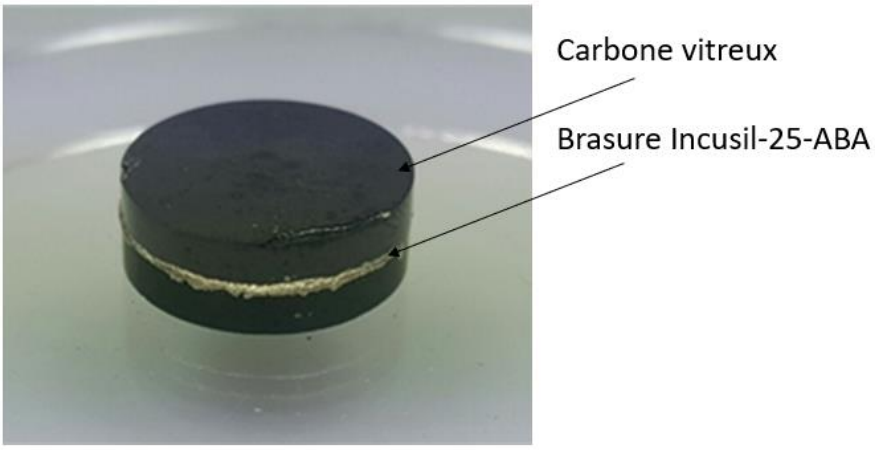


Figure 147 Photographie de l'échantillon carbone/carbone brasé avec la brasure commerciale Incusil-25-ABA à l'aide du cycle recommandé par le fabricant (T = 700°C)

Une analyse tomographique avec une résolution 1142 x 1152 pixels a été réalisée sur cet assemblage (Figure 148), permettant d'observer le joint réalisé. Cette méthode de caractérisation non destructive permet d'avoir certaines informations relatives au remplissage du joint par la brasure.

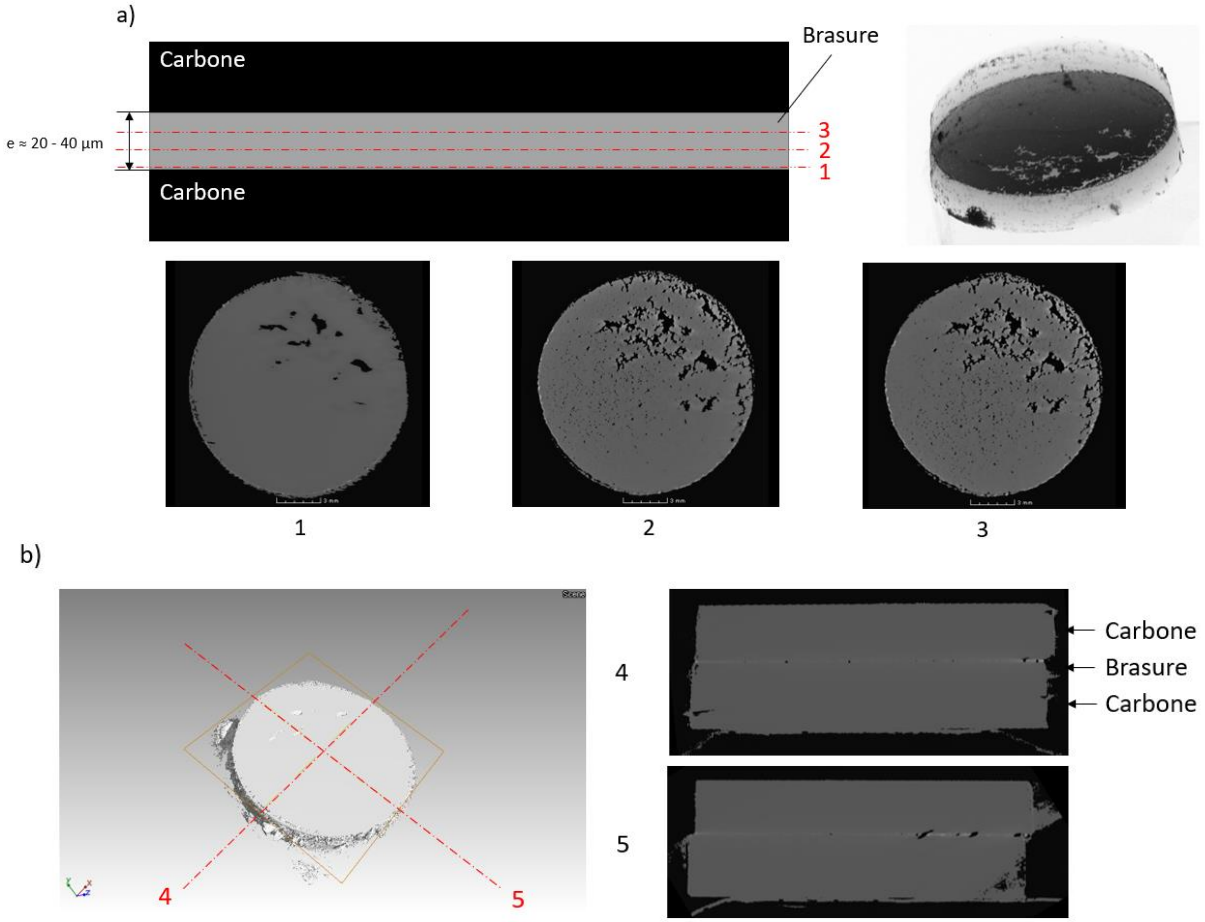


Figure 148 Images de l'assemblage Cv/Cv avec la brasure commerciale Incusil-25-ABA obtenu par tomographie : a) Coupes parallèles à l'interface selon les plans 1,2 et 3. b) Coupes transversales selon les plans 4 et 5

Les images des sections parallèles à l'interface carbone/brasure (Figure 148-a) du joint de brasure, montrent que la brasure ne remplit pas tout le volume du joint avec la présence de grosses porosités. Les images des coupes transversales de l'échantillon ont été réalisées (Figure 148-b). Ces images confirment également l'existence de grosses porosités dans le joint.

Les images au microscope optique de la coupe transversale de l'assemblage (Figure 149-a) montrent que la brasure, dans certaines zones, n'est pas en contact avec le disque de carbone supérieur. Il est important de noter l'existence de zones riches en titane dans la brasure comme celles indiquées sur la Figure 149-b. L'analyse EDS des précipités situés au centre de ces zones (Figure 149-c) montre qu'il s'agit de titane pratiquement pur.
Nous pouvons donc conclure que les particules de Ti issues de la décomposition du TiH_2 n'ont pas été complétement dissoutes dans l'alliage liquide à 700°C.

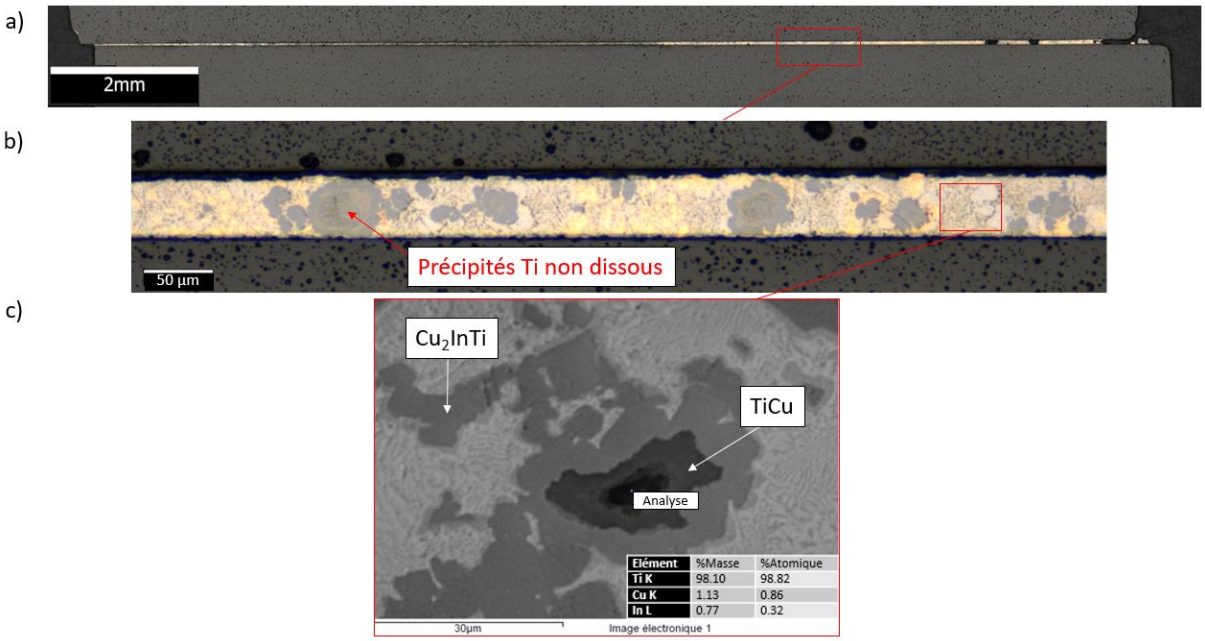


Figure 149 a) et b) Images optiques de la section transversale de l'assemblage Cv/Cv avec la brasure Incusil-25-ABA obtenu à l'issue du cycle recommandé par le fabricant c) Image MEB et analyse EDS des précipités présents dans le joint

Au niveau de l'interface Incusil-25-ABA/carbone vitreux, aucune couche de réaction n'est visible à l'échelle du MEB (Figure 150). Ceci pourrait être dû d'une part à une teneur faible en titane de l'alliage liquide (particules Ti non dissoutes) et d'autre part à la vitesse de réaction chimique de formation de TiC à cette température (700°C).

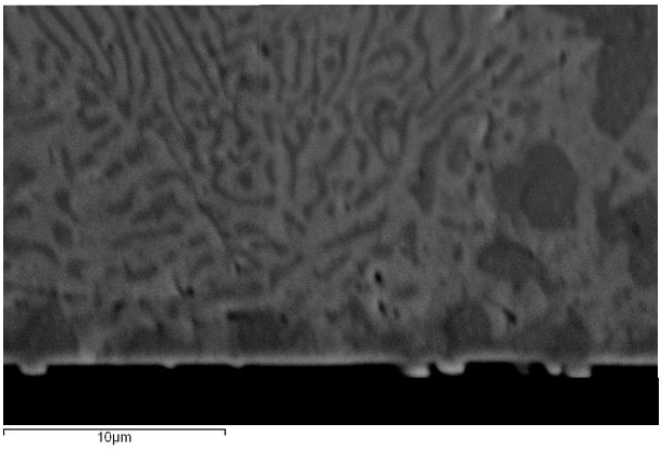


Figure 150 Image MEB de l'interface Incusil-25-ABA/carbone vitreux (inférieur) pour l'assemblage carbone/carbone (T = 700°C)

De ce fait, l'étude d'assemblage de carbone sera réalisée à des températures plus élevées. D'après l'étude de mouillage précédente, la température de formation des gouttes liquides de l'alliage sur le carbone vitreux non poli est aux alentours de 750°C. Cependant, en se basant sur les cinétiques de mouillage du carbone vitreux non poli entre 770°C et 920°C, nous avons choisi de réaliser un nouveau cycle avec une température plus élevée (830°C).

7.1.2. Cycle d'assemblage du carbone modifié

Le nouveau cycle de brasage est similaire au cycle recommandé par le fabricant, mais le palier de brasage sera réalisé à 830°C. Toutefois, étant donné que cette température est bien supérieure à la température recommandée (650°C - 700°C), nous avons estimé que le temps de palier nécessaire à la réalisation du brasage pourrait être plus court. Pour cela, une étude d'optimisation du cycle de brasage à 830°C en faisant varier le temps de palier de 5 à 15 minutes a été réalisé.

Le premier palier de brasage à 830°C a été réalisé avec un maintien de 5 minutes. Les images de la section transversale de l'assemblage (Figure 151) montrent que le joint est relativement bien rempli et que son épaisseur n'est pas régulière (3 à 12 µm). On note qu'il n'y a pas de précipités de titane non dissous dans le joint contrairement au brasage à 700°C.

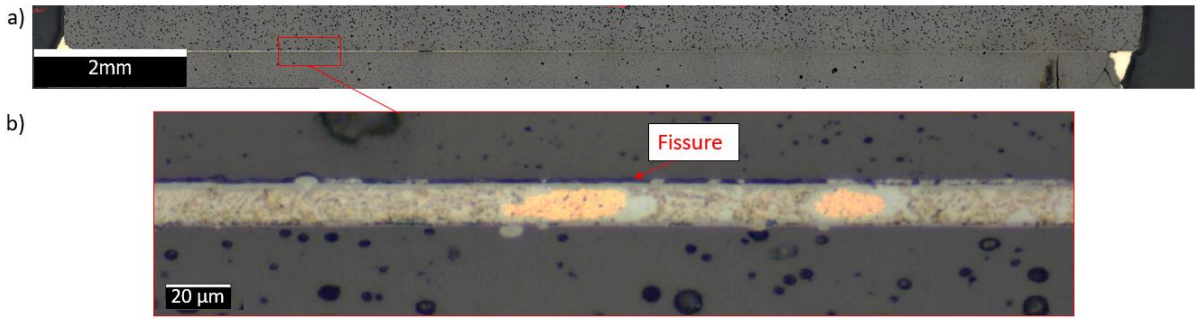


Figure 151 Images optiques de la section transversale de l'assemblage Cv/Cv avec la brasure Incusil-25-ABA obtenu à l'issue du cycle modifié (830°C-5 min)

Les images MEB (Figure 152) mettent en évidence la présence de deux couches réactionnelles aux deux interfaces carbone/alliage, une première couche dense d'épaisseur d'environ 300 nm et une deuxième couche de structure colonnaire, peu dense de 1 à 1,5 micromètres. Ce résultat est similaire à ce qui était observé dans la configuration goutte posée à 830°C (Figure 131). La première couche est TiC_x et la deuxième Ti_2InC.

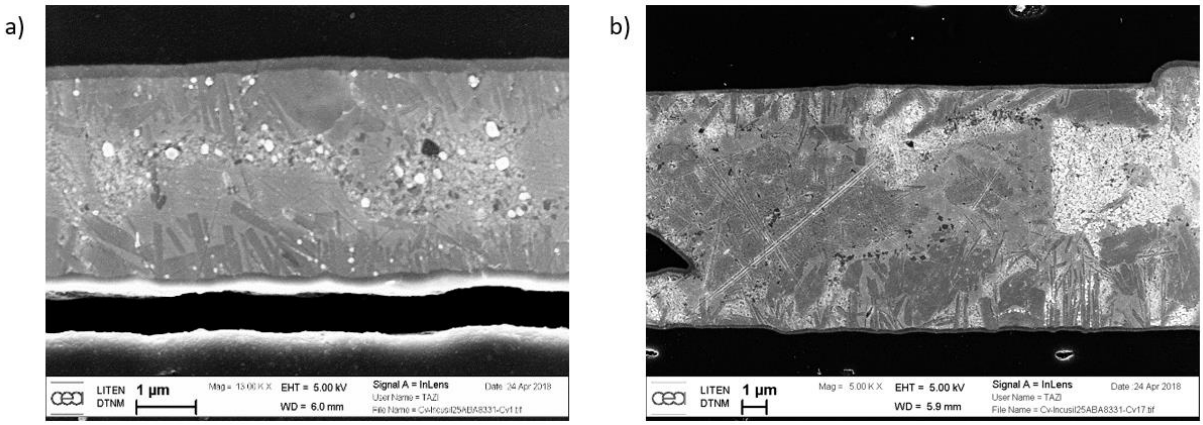


Figure 152 Images MEB du joint de brasure de l'assemblage Cv/Cv avec la brasure Incusil-25-ABA obtenu à l'issue du cycle modifié (830°C-5 min)

Notons qu'ici aussi, comme dans le cas du brasage à 700°C (Figure 149), une fissure interfaciale est présente même si les couches réactives ont été formées aux interfaces. Cependant, le joint semble résister aux efforts de traction et torsion manuels.

Le deuxième palier de brasage à 830°C, a été effectué avec un maintien de 10 minutes. L'assemblage a une bonne tenue mécanique à l'issue de ce cycle. Il résiste aux efforts de torsion et traction manuels. Sur les images de la coupe transversale de l'échantillon obtenu (Figure 153), en général le joint est assez homogène en épaisseur (20 µm) mis à part quelques zones au niveau des extrémités de l'assemblage, où il est plus fin (3 - 4 µm).

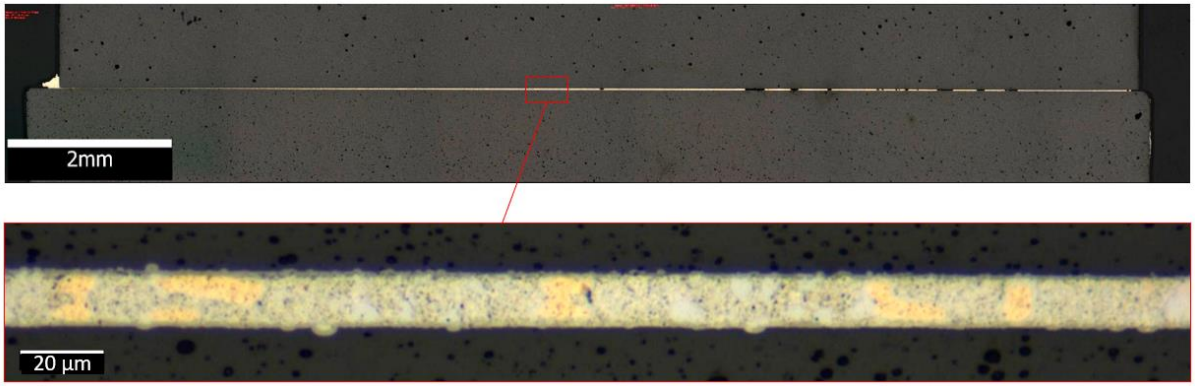


Figure 153 Images optiques de la section transversale de l'assemblage Cv/Cv avec la brasure Incusil-25-ABA obtenu à l'issue du cycle modifié (830°C-10 min)

Les interfaces paraissent bien continues, seules quelques rares zones observables au MEB FEG (Figure 154-b) contiennent des fissures interfaciales. Comme dans le cas précédent, on peut aussi remarquer la présence de la couche colonnaire de Ti_2InC de 1 µm et une couche fine de TiC_x de 300 nm d'épaisseur (Figure 154-c). La couche de Ti_2InC est plus dense que celle obtenue lors du palier de 5 minutes.

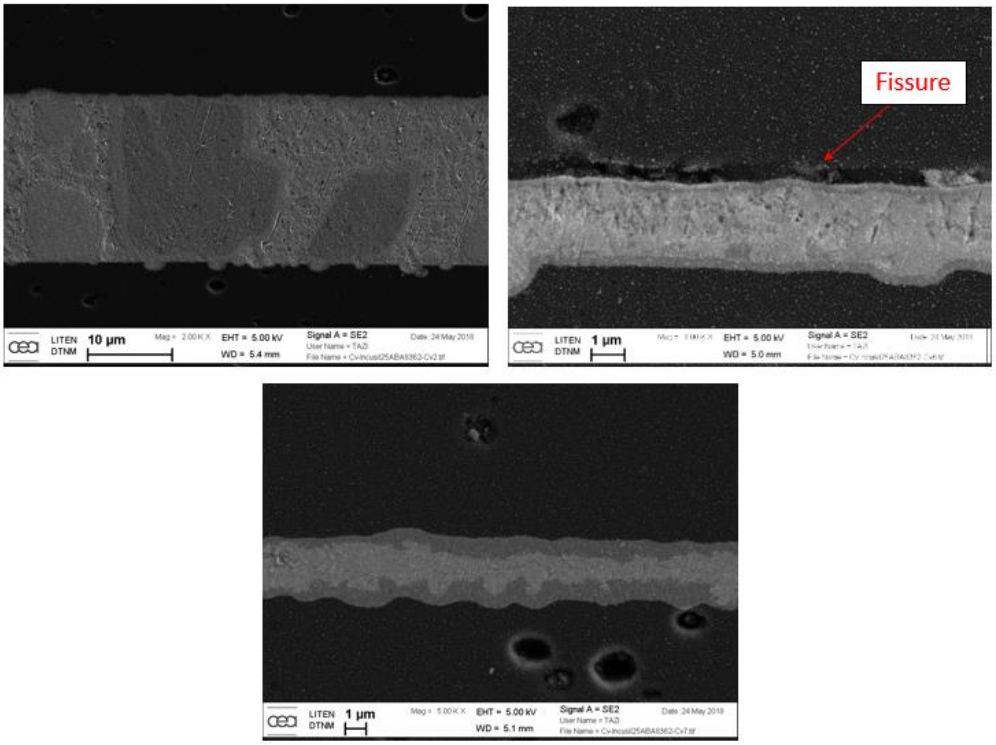


Figure 154 Images MEB du joint de brasure l'assemblage Cv/Cv avec la brasure Incusil-25-ABA obtenu à l'issue du cycle modifié (830°C- 10 min)

Afin d'obtenir un bon joint, une expérience de brasage avec un maintien de 15 minutes à 830°C a été réalisée. Ce cycle a permis d'assembler les deux disques de carbone, le joint semble résister à des efforts de traction et de torsion manuels.

Les images au microscope optique de la coupe transversale de l'assemblage (Figure 155) montrent que le joint de 30 à 35 µm d'épaisseur est homogène et continu tout au long des deux interfaces formées. Les zones du joint non remplies de brasure sont dues à l'arrachement de l'alliage de brasage lors de la découpe ou du polissage.

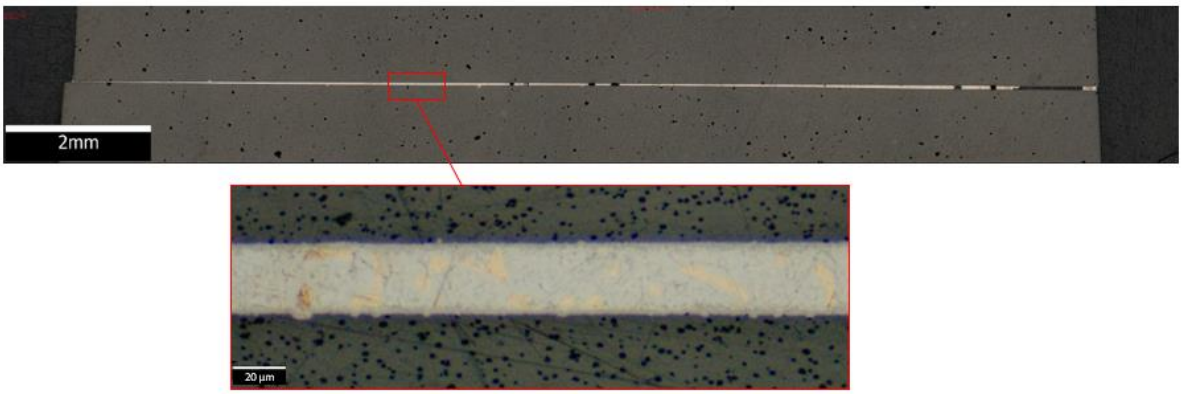


Figure 155 Images optiques de la section transversale de l'assemblage Cv/Cv avec la brasure Incusil-25-ABA obtenu à l'issue du cycle modifié (830°C-15 min)

Les images au MEB FEG des interfaces (Figure 156) montrent que les couches de réaction en haut et en bas de l'assemblage sont de même épaisseur, la couche colonnaire Ti_2InC est de 1,4 µm d'épaisseur et la couche TiC_x est de 270 nm d'épaisseur.

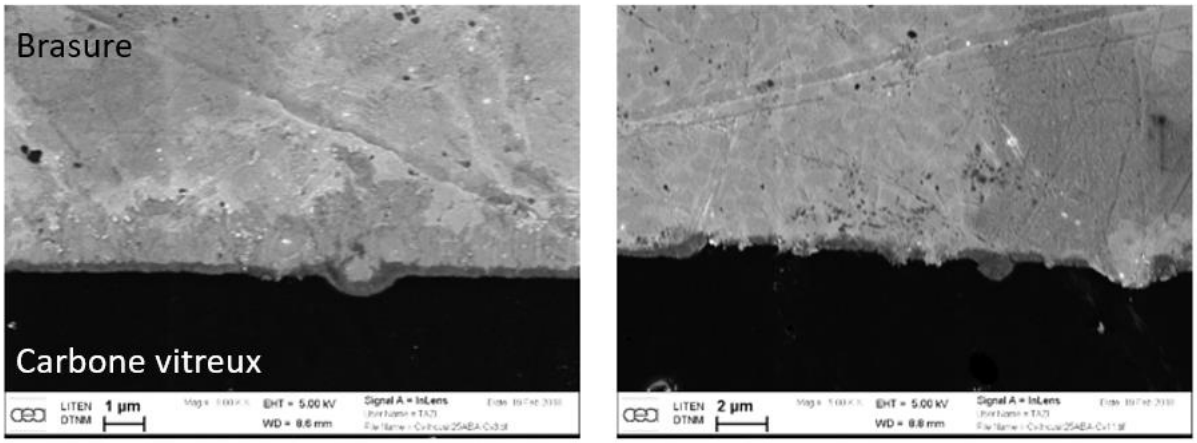


Figure 156 Images MEB du joint de brasure l'assemblage Cv/Cv obtenu à l'issue du cycle modifié avec la brasure Incusil-25-ABA (830°C- 15 min)

On remarque aussi l'absence de couche colonnaire au niveau des extrémités de l'assemblage, alors que la couche de TiC_x est plus épaisse (340 nm) que celle qu'on retrouve au centre et tout au long de l'assemblage (270 nm).

La raison de l'absence de la couche colonnaire pourrait être dû au fait que le temps de contact entre le substrat de carbone et l'alliage liquide est plus faible aux extrémités du joint. En effet,

lors de la fusion de la pâte de brasage (brasure), l'alliage liquide va reculer pour diminuer son énergie de surface (angle de contact sur le carbone non réagi supérieur à 90°) , ensuite l'alliage liquide s'étalera au fur et à mesure de la formation de la couche de réaction TiC_x par mouillage réactif, comme illustré sur le schéma de la Figure 157.

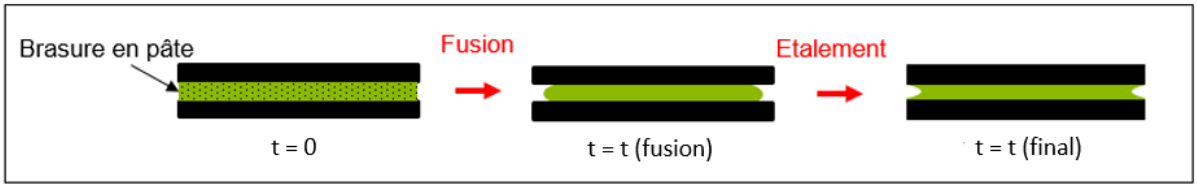


Figure 157 Représentation schématique de la fusion et l'étalement d'une brasure dans le cas de l'assemblage Cv/Cv

Ces observations suggèrent que la première couche à se former après la fusion de l'alliage Incusil-25-ABA en contact avec le substrat carbone, est la couche TiC_x. Ensuite, la couche colonnaire de Ti_2InC est formée à l'interface TiC_x/alliage par réaction entre le carbone qui diffuse à travers cette couche et le titane et l'indium présents dans l'alliage.

7.1.3. Synthèse

Le cycle de brasage recommandé par le fabricant de la brasure commerciale Incusil-25-ABA ne permet pas d'assembler le carbone. En effet, les températures recommandées ne sont pas suffisantes pour dissoudre le titane présent initialement sous forme de TiH_2 dans la brasure. De ce fait, la réactivité est très limitée puisque d'une part il n'y a pas suffisamment de titane pouvant réagir avec le carbone pour former la couche de réaction nécessaire au mouillage et brasage du carbone, et d'autre part la température de 700°C est basse pour qu'il y ait réaction rapide entre le titane et le carbone.

Le cycle de brasage a donc été modifié en augmentant la température de brasage à 830°C afin de dissoudre le titane et augmenter la réactivité de l'alliage. Une étude visant à optimiser la durée de palier a aussi été conduite. La durée de palier optimale pour l'obtention d'un joint homogène ainsi que de bonnes interfaces non fissurées est de 15 minutes.

Dans la suite, l'étude d'assemblage est réalisée à l'aide de la brasure Ag-Cu-In-Ti (R) en rubans. De ce fait, on exclut de l'étude le facteur « vitesse de dissolution » de grosses particules de Ti dans l'alliage liquide. Ainsi on évite que la réactivité soit limitée à cause du titane non dissous dans l'alliage.

7.2. Assemblage par l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) en rubans

Le titane présent dans l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) est présent sous forme de petits précipités de Cu_2InTi de quelques micromètres (voir section 4). De ce fait, le titane peut facilement être disponible dans l'alliage liquide (dissolution des petits précipités de Cu_2InTi) et réagir avec le carbone pour former la couche de réaction. Cet élément Ti est à l'origine du mouillage réactif et donc du brasage du carbone par cet alliage.
On rappelle que l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) a une composition très similaire à celle de la brasure commerciale Incusil-25-ABA (voir Tableau 22).

Le premier cycle d'assemblage réalisé est le cycle recommandé par le fabricant de la brasure Incusil-25-ABA (T = 700°C).

7.2.1. Cycle d'assemblage du carbone recommandé par le fabricant (Wesgo materials®)

Le but de ce cycle est de savoir si la présence de titane non dissous dans la brasure et observé dans la brasure Incusil-25-ABA est à l'origine de l'obtention d'un mauvais joint à l'issue du cycle de brasage réalisé avec la pâte Incusil-25-ABA à 700°C (voir section 7.1.1).
Ainsi, la réalisation du cycle recommandé par le fabricant a conduit à l'obtention de l'assemblage des disques de carbone vitreux. Les efforts de traction et torsion manuels ne permettent pas de séparer les deux disques. Cependant les images de la coupe transversale de l'assemblage (Figure 158) montrent la présence de fissures interfaciales au niveau des deux interfaces. Des fissures sont aussi présentes dans certains endroits du carbone.

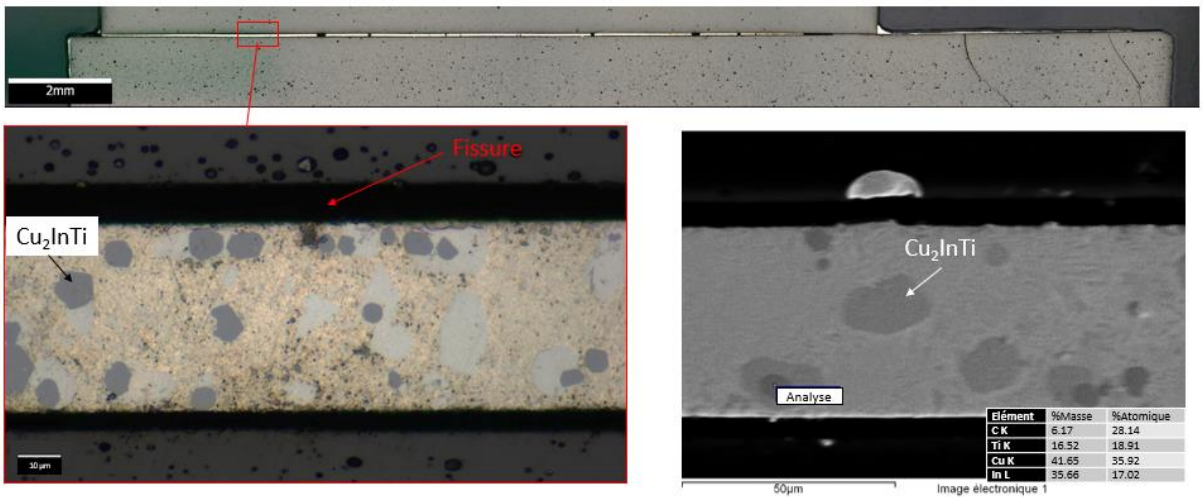


Figure 158 Images optiques de la section transversale de l'assemblage Cv/Cv avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans) obtenu à l'issue du cycle recommandé par le fabricant (700°C/15min)

Ainsi, une température de brasage de 700°C n'est pas suffisante pour l'obtention de bonnes interfaces nécessaires au brasage, même dans le cas où tout le titane a été dissous dans l'alliage liquide. En effet, à 700°C la réactivité de l'alliage avec le carbone est très faible et aucune couche réactive n'est observée au niveau de l'interface brasure/carbone à l'échelle du MEB.

Afin d'augmenter la réactivité de la brasure vis-à-vis du carbone, des cycles de brasage à des températures plus élevées sont réalisés. On commencera par 830°C, température à laquelle la brasure commerciale Incusil-25-ABA a permis l'obtention d'un assemblage bien brasé. Finalement, dans le but d'optimiser le procédé d'assemblage, la température du cycle sera éventuellement diminuée tout en gardant des durées de palier de 15 minutes.

7.2.2. Cycles d'assemblage modifiés

Le premier cycle de brasage à 830°C/15 minutes conduit à l'obtention d'une bonne jonction, ainsi qu'une bonne tenue mécanique. Un joint de brasure homogène en épaisseur (~15 µm) est obtenu (Figure 159). L'absence de brasure sur le côté gauche de l'image est causée par la non planéité de l'ensemble durant le brasage. On remarque d'ailleurs l'écoulement de brasure sur le côté droit du joint, engendrant une concentration de contraintes dans cette zone, et par conséquent la fissuration du carbone.

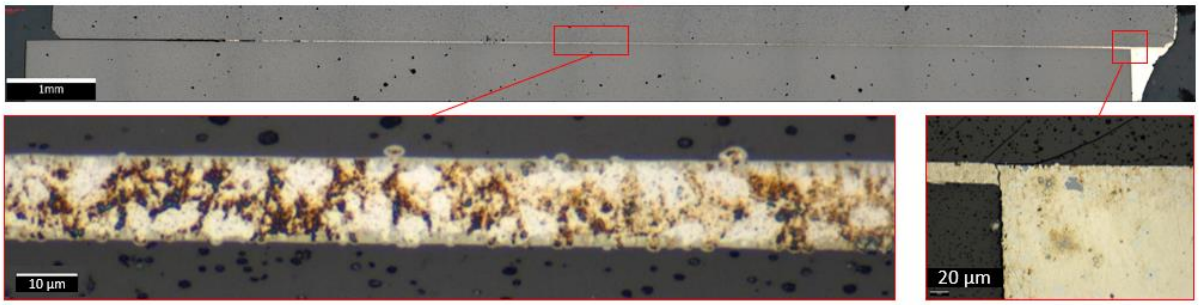


Figure 159 Assemblage Cv/Cv avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans) – 830°C/15min

Les images au MEB FEG permettent de mettre en évidence la bonne qualité des interfaces formées lors de ce cycle (Figure 160). Deux couches de réaction sont aussi visibles sur ces images, une couche colonnaire de 1,5 µm d'épaisseur et une couche très fine de 120 à 200 nm d'épaisseur.

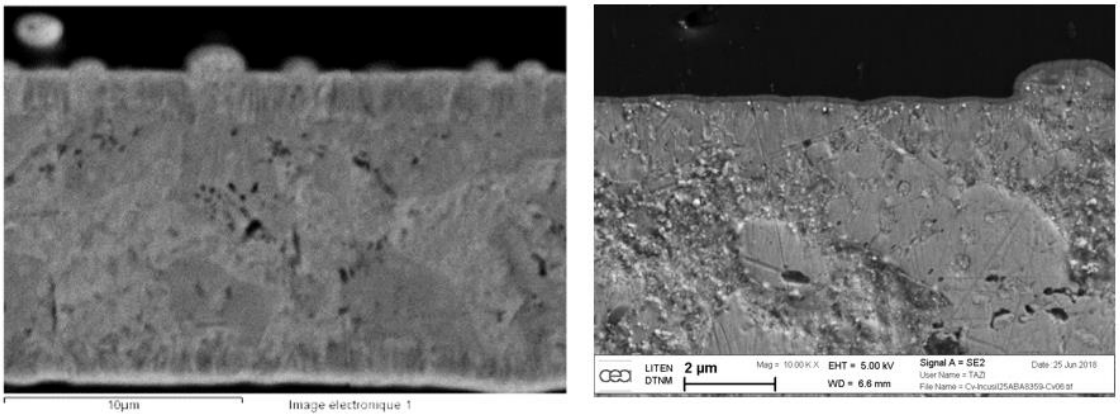


Figure 160 Images MEB / MEB FEG - Assemblage Cv/Cv avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans) – 830°C/15min

Etant donné que l'assemblage avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) réalisé à 830°C/15min présente de bons résultats en terme de bon remplissage de joint et de la bonne tenue mécanique de l'assemblage, un deuxième cycle de brasage à 780°C/15min a été réalisé. Comme précédemment, le joint de brasure est homogène en épaisseur (~30 µm) avec une bonne tenue aux interfaces (Figure 161). La planéité de l'assemblage lors du brasage étant ajustée, aucun signe d'écoulement de la brasure ou de non remplissage n'est présent dans le joint.

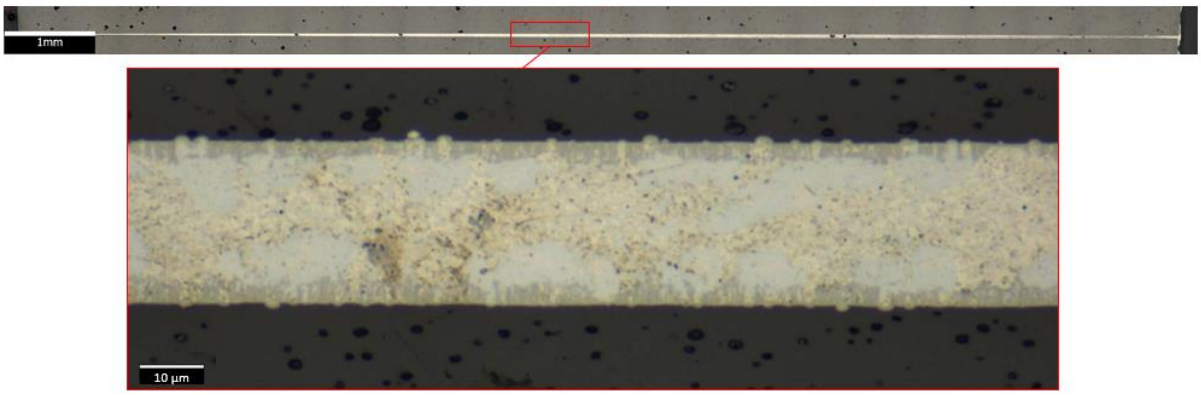


Figure 161 Images optiques - Assemblage Cv/Cv avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans) – 780°C/15min

On remarque aussi la présence des couches de réaction tout au long de l'interface. Cependant, comme montré sur la Figure 162, la couche colonnaire est moins dense que celle observée à l'issue du cycle à 830°C, son épaisseur est de 2 à 3,5 µm et la couche de réaction TiC_x est de 130 nm d'épaisseur tout le long du joint.

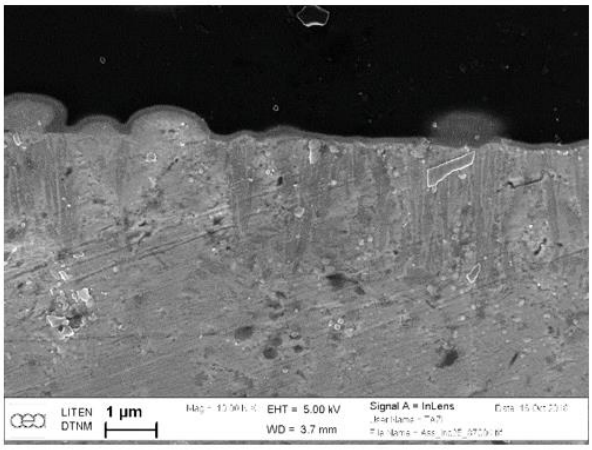


Figure 162 Image MEB / MEB FEG - Assemblage Cv/Cv avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans) – 780°C/15min

Le dernier cycle d'optimisation a été réalisé à 740°C/15 min (40°C au-dessus de la température du cycle de brasage conduisant aux interfaces faibles).

Ce cycle a permis d'obtenir un joint épais homogène de 40 µm d'épaisseur (Figure 163) et permet d'obtenir des interfaces fortes et sans fissures.

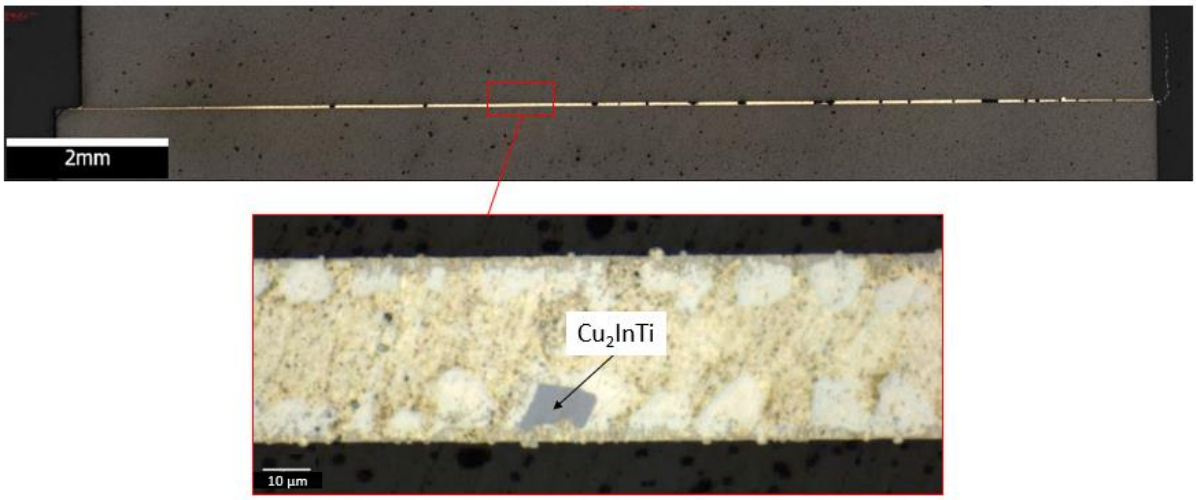


Figure 163 Images optiques - Assemblage Cv/Cv avec Ag-Cu-In-Ti (rubans) – 740°C/15min

La couche de réaction colonnaire (Figure 164) est semblable à celle obtenue lors du cycle précédent (peu dense), son épaisseur varie le long du joint (0,4 µm pour les joints à faibles épaisseur et 3,5 µm au centre de l'assemblage). La couche TiC_x mesure quant à elle 280 nm d'épaisseur.

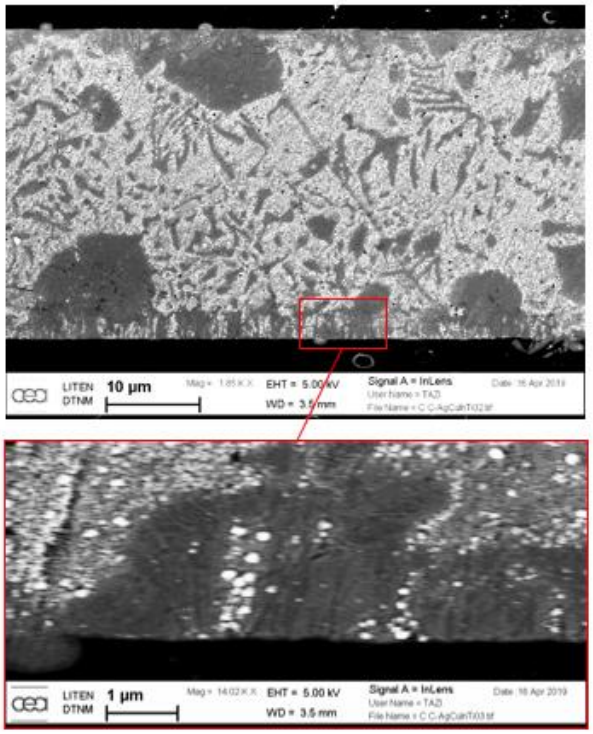


Figure 164 Images MEB FEG - Assemblage Cv/Cv avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans) – 740°C/15min

7.2.3. Synthèse

Le cycle de brasage recommandé par le fabricant de la brasure commerciale Incusil-25-ABA ne permet pas d'assembler correctement le carbone avec l'alliage Ag-Cu-In-Ti (rubans). En effet, même si la brasure Ag-Cu-In-Ti (R) ne comporte pas le titane sous forme de grosses particules de TiH_2 mais sous forme de petits précipités de Cu_2InTi, elle ne permet tout de même pas de former de bonnes interfaces pour des températures inférieures à 700°C.

La microstructure du joint après le cycle de brasage à 700°C/15min contient beaucoup de gros précipités de Cu_2InTi (Figure 158-a). La morphologie et la taille de ces précipités sont très similaires à celles des précipités de Cu_2InTi de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) juste après son élaboration (voir Figure 108).

Ces gros précipités ne sont pas observés dans le joint de brasure pour T= 740°C à 800°C. Cela veut dire que la température de 700°C n'est pas assez élevée pour permettre la dissolution rapide du composé Cu_2InTi et libérer ainsi le titane pour qu'il réagisse avec le carbone.

Ainsi, afin d'activer ce processus de dissolution de Cu_2InTi et la réactivité entre le titane dissous et le carbone, il faut augmenter la température de brasage.

Finalement, une température de brasage de 740°C et une durée de palier de 15 minutes constituent les paramètres optimaux pour l'assemblage par brasage du carbone, à l'aide d'une brasure Ag-Cu-In-Ti (R).

7.3. Conclusion et perspectives

Le brasage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti à haute température de fusion a été étudié en mettant en œuvre deux types d'alliages, l'alliage commercial Incusil-25-ABA sous forme de pâte et l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) élaboré sous forme de rubans. L'élément actif Ti est sous forme de TiH_2 dans la brasure commerciale Incusil-25-ABA et sous forme de précipités Cu_2InTi dans l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R) élaboré.

Le cycle de brasage défini sur la base des recommandations du fournisseur de la brasure commerciale, à savoir 700°C / 15 minutes, n'a pas permis de former d'interface brasure / Cv correcte (pas de couche de réaction observée). Ceci est dû à une dissolution insuffisante ou absente du titane présent initialement dans les composés TiH_2 (dans la brasure Incusil-25-ABA) et Cu_2InTi (dans l'alliage Ag-Cu-In-Ti (R)), ce qui induit une faible teneur en Ti dans les alliages liquides pour réagir avec le carbone. Cette température de 700°C s'avère donc insuffisante pour permettre la dissolution rapide des composés.

Les brasages ont alors été étudiés à des températures plus élevées. Pour l'alliage commercial Incusil-25-ABA, la température étudiée est 830°C pour des maintiens isothermes de 5, 10 et 15 minutes. Pour l'alliage élaboré Ag-Cu-In-Ti (R), les conditions ont été choisies à partir des résultats de l'alliage commercial et sont 830°C / 15 minutes ; 780°C / 15 minutes et enfin 740°C / 15 minutes.

Pour toutes ces conditions de brasage à des températures supérieures à 700°C, il a été mis en évidence, pour les deux alliages, la formation d'interfaces constituées par :

- Une première couche de TiC_x très fine (120 à 300 nm)
- Une seconde couche colonnaire Ti_2InC plus épaisse (0,5 à 3,5 µm)

A l'issue de cette étude, nous pouvons recommander un cycle de brasage à 740°C / 15 minutes pour l'assemblage Cv / Cv, qui conduit à la formation d'un joint homogène avec des interfaces fortes non fissurées.

En perspective, il serait intéressant de réaliser des essais mécaniques normalisés d'assemblages Cv/Cv et de corréler les résultats aux caractéristiques du joint et des interfaces (épaisseurs du joint et des couches de réaction, densité de la couche colonnaire). Enfin, la température de brasage de 740°C permet d'envisager le brasage avec des matériaux métalliques tels que des alliages de titane dont les propriétés se dégradent au-delà de 850°C.

8. Conclusion générale sur l'étude de mouillage, de réactivité interfaciale et du brasage du carbone par les alliages de haute et moyenne température de fusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tout d'abord des études préliminaires de mouillage et d'adhésion sur le carbone vitreux de différents alliages commerciaux et élaborés au laboratoire de température de fusion élevée (≈ 900°C) et moyenne (≈ 600°C).

Il s'agit d'alliages réactifs Ag-Cu-Ti ou Ag-Cu-In-Ti, le titane étant l'élément réactif qui réagit avec le carbone et forme à l'interface un produit réactionnel qui est très bien mouillé par l'alliage liquide.

Cette étude préliminaire a permis de sélectionner un alliage (parmi trois), qui présente des propriétés de mouillage et d'adhésion intéressantes. Il s'agit de l'alliage Ag-Cu-In-Ti contenant environ 44 wt% Ag – 29 wt% Cu – 24 wt% In – 3 wt% Ti.

Cet alliage a été élaboré au laboratoire sous forme de lingot par fusion dans un creuset froid Ag-Cu-In-Ti (L) ou sous forme de rubans Ag-Cu-In-Ti (R). Il existe également dans le commerce sous forme de pâte (poudre métallique dans un liant organique) Incusil-25-ABA.

Ensuite, nous avons étudié successivement la solidification de l'alliage Ag-Cu-In-Ti, le mouillage et la réactivité interfaciale entre le carbone vitreux et cet alliage :

- Nous avons montré que l'alliage Ag-Cu-In-Ti présente une immiscibilité à l'état liquide dans le domaine de températures supérieures à environ 600°C et que sa solidification se termine par une transformation eutectique ternaire de 500°C.
- Le mouillage du carbone vitreux par cet alliage a été étudié sous vide secondaire par la méthode de la goutte posée ($P = 2.10^{-4}$ Pa) et par la méthode de la goutte déposée (P =

10^{-5} Pa) dans le domaine de température 780°C – 920°C. L'effet de l'état de surface (pollution et rugosité) a aussi été étudié. Des expériences de mouillage sur le carbone vitreux poli ont mis en évidence une cinétique d'étalement plus rapide que dans le cas du mouillage du carbone vitreux à l'état brut. On a démontré que la couche de pollution sur la surface du carbone vitreux brut constitue une barrière de mouillage par l'alliage liquide, tandis que la rugosité n'a pas d'effet notable sur le mouillage.

- La cinétique d'étalement de l'alliage est alors limitée par la cinétique d'élimination de cette couche barrière et est un processus thermiquement activé avec une énergie d'activation d'environ 300 kJ/mol. Les vitesses d'étalement varient entre 4.10^{-4} mm/s à 800°C à 10^{-2} mm/s à 920°C.
- Au niveau de l'interface alliage/carbone vitreux deux couches réactionnelles se forment à l'interface : une couche fine et homogène de carbure de titane TiC_x d'épaisseur 40 à 200 nm coté carbone vitreux et une couche colonnaire de Ti_2InC d'épaisseur micrométrique coté alliage liquide. La formation de cette couche de réaction très bien mouillable par l'alliage liquide est à l'origine du mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti.
- La couche fine de TiC_x se formerait en premier lors du contact de l'alliage liquide avec le carbone, puis la couche colonnaire se forme dans un second temps à l'interface TiC_x/alliage par réaction entre le carbone qui diffuse à travers cette couche et Ti et In présents dans l'alliage.

Enfin, une étude de brasage homogène du carbone a été réalisée à l'aide des alliages Incusil-25-ABA et Ag-Cu-In-Ti (R). L'objectif étant d'optimiser le cycle de brasage. Les conditions de brasage (temps de palier et températures) ont été variées de 5 à 15 minutes pour le temps et de 700°C à 830°C pour la température de brasage.

Pour toutes ces conditions de brasage à des températures supérieures à 700°C, il a été mis en évidence, pour les deux alliages, la formation d'interfaces constituées par :

- Une première couche de TiC_x très fine (120 à 300 nm)
- Une seconde couche colonnaire Ti_2InC plus épaisse (0,5 à 3,5 µm)

A l'issue de cette étude, nous pouvons recommander un cycle de brasage à 740°C / 15 minutes pour l'assemblage Cv / Cv, qui conduit à la formation d'un joint homogène avec des interfaces fortes non fissurées.

Références du chapitre 4

Ali, M., Knowles, K.M., Mallinson, P.M., Fernie, J.A., 2016. Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active braze alloys. Acta Mater. 103, 859–869. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.019

Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C., 2008. Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 °C. J. Phase Equilibria Diffus. 29, 156–162. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9247-6

Asthana, R., Singh, M., Sobczak, N., 2010. Wetting behavior and interfacial microstructure of palladium- and silver-based braze alloys with C–C and SiC–SiC composites. J. Mater. Sci. 45, 4276–4290. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4647-5

Bahari, Z., Elgadi, M., Rivet, J., Dugué, J., 2009. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram. J. Alloys Compd. 477, 152–165. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030

Barsoum, M.W., Yaroschuk, G., Tyagi, S., 1997. FABRICATION AND CHARACTERIZATION (M = Ti, Zr, Hf AND Nb) 37, 9.

Berbecaru, A., Schuster, J.C., 2005. The Liquidus Surface of the Ternary System Cu-In-Ti. Mater. Sci. Forum 502, 95–98. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.502.95

Bortolozo, A.D., Sant'Anna, O.H., dos Santos, C.A.M., Machado, A.J.S., 2007. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti2InC compound. Solid State Commun. 144, 419–421. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028

Bougiouri, V., Voytovych, R., Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2007. Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions. J. Mater. Sci. 42, 2016–2023. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1483-8

Chen, Y.-Y., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., 2000. The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 11, 279–283. https://doi.org/10.1023/A:1008917530144

Dezellus, O., 2000. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif (Material Chemistry). Institut National Polytechnique de Grenoble.

Dezellus, O., Arroyave, R., Fries, S.G., 2011. Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system. Int. J. Mater. Res. 102, 286–297. https://doi.org/10.3139/146.110472

Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2010. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. J. Mater. Sci. 45, 4256–4264. https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at high temperatures, 1st ed. ed, Pergamon materials series. Pergamon, Amsterdam ; New York.

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

Fu, W., Hu, S.P., Song, X.G., Li, J.X., Cao, J., Feng, J.C., Wang, G.D., 2017. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. Carbon 121, 536–543. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.030

Ganguly, A., Barsoum, M.W., Schuster, J., 2005. The 1300oC Isothermal Section in the Ti-In-C Ternary Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88, 1290–1296. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00240.x

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., Cleaves, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (Eds.), 2011. Encyclopedia of Astrobiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Harris, P.J.F., 2013. Fullerene-like models for microporous carbon. J. Mater. Sci. 48, 565–577. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1

Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., 1996. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. Metall. Mater. Trans. B 27, 810–828. https://doi.org/10.1007/BF02915611

Hula, R.C., Edtmaier, C., Holzweber, M., Hutter, H., Eisenmenger-Sittner, C., 2010. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. Appl. Surf. Sci. 256, 4697–4701. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.075

Ikeshoji, T.-T., 2013. Brazing of carbon–carbon (C/C) composites to metals, in: Advances in Brazing. Elsevier, pp. 394–420. https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.394

Li, Y., Bai, P., 2011. The microstructural evolution of Ti2SnC from Sn–Ti–C system by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29, 751–754. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.007

Li, Y., Bai, P., Liu, B., 2011. Effect of C/Ti ratio on self-propagating high-temperature synthesis reaction of Sn–Ti–C system for fabricating Ti2SnC ternary compounds. J. Alloys Compd. 509, L328–L330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.062

Liu, C., Klotz, U.E., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F., 2005. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System. Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 136, 1921–1930. https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x

Mehrer, H., 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer series in solid state science. Springer, Berlin ; New York.

Moon, K.-W., Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Biancaniello, F.S., Handwerker, C.A., 2000. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. J. Electron. Mater. 29, 1122–1136. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x

Mortimer, D.A., Nicholas, M., 1970. The wetting of carbon by copper and copper alloys. J. Mater. Sci. 5, 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633

Nalagatla, D.R., 2007. INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS OF COPPER SUBSTRATE ON WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN SOLDER ALLOYS 126.

Okamoto, H., 2010. Sn-Ti (Tin-Titanium). J. Phase Equilibria Diffus. 31, 202–203. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2

Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Cabioc'h, T., Bei, G.-P., Dubois, S., 2013. Formation Mechanisms of Ti_3SnC_2 Nanolaminate Carbide Using Fe as Additive. J. Am. Ceram. Soc. n/a-n/a. https://doi.org/10.1111/jace.12427

Philibert, J., 1985a. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Philibert, J., 1985b. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Rado, C., Drevet, B., Eustathopoulos, N., 2000. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system. Acta Mater. 48, 4483–4491. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00235-4

Shein, I.R., Ivanovskiĭ, A.L., 2009. Electronic and elastic properties of the superconducting nanolaminate Ti2InC. Phys. Solid State 51, 1608–1612. https://doi.org/10.1134/S1063783409080149

Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K.N., Lucas, J.P., 2000. The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints. J. Electron. Mater. 29, 1307–1311. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0130-4

Sun, H.-Y., Kong, X., Sen, W., Yi, Z.-Z., Wang, B.-S., Liu, G.-Y., 2014. Effects of different Sn contents on formation of Ti2SnC by self-propagating high-temperature synthesis method in Ti-Sn-C and Ti-Sn-C-TiC systems. Mater. Sci.-Pol. 32, 696–701. https://doi.org/10.2478/s13536-014-0252-7

Tang, Y., Li, G., 2012. Thermodynamic Study of Sn-Ag-Ti Active Filler Metals. Phys. Procedia 25, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.045

Venkatraman, M., Neumann, J.P., 1988. The Cr−Sn (Chromium-Tin) system. J. Phase Equilibria 9, 159–162. https://doi.org/10.1007/BF02890556

Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., 2007. Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au–Ni. Acta Mater. 55, 6316–6321. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.037

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006a. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006b. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006c. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Yin, F., Tedenac, J.-C., Gascoin, F., 2007. Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system. Calphad 31, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003

Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., 2009. Low-temperature instability of Ti_2SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. J. Mater. Res. 24, 39–49. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012

Conclusions générales et perspectives

Les objectifs principaux de ce travail de thèse étaient :

(i) de sélectionner des alliages de brasage adaptés à l'assemblage homogène et hétérogène du carbone vitreux par brasage, dans deux domaines de températures de fonctionnement envisagés pour les applications : les basses températures (température ambiante jusqu'à 100°C) et les moyennes températures (100 à 400°C),

(i) d'étudier les aspects physicochimiques du brasage du carbone vitreux : mouillage et réactivité interfaciale entre les alliages sélectionnés et le carbone vitreux,

(ii) de proposer des solutions pour le brasage direct carbone/carbone et carbone/métal sans métallisation du carbone.

Une étude préliminaire de mouillage et réactivité du carbone par différents alliages réactifs nous a permis de sélectionner deux catégories d'alliages réactifs à basse température de fusion ($\approx 230°C$) et un alliage réactif à moyenne température de fusion ($\approx 600°C$).
Les alliages à basse température de fusion sont à base d'étain. Pour ces alliages, l'élément réactif est soit le titane soit le chrome :

- alliages Sn – Ti contenant 1,2 ; 2,5 et 4 % Ti (% massique) élaborés au laboratoire,
- alliage commercial S - Bond 220 (Sn – 3,51 % Ag – 2,43 % Ti (% massique)),
- alliage commercial C-Solder (Sn – 3,46 % Ag – 0,4 % Cu – 2,87 % Cr (% massique)).

L'alliage à moyenne température de fusion est l'alliage Ag – Cu – In – Ti sous différentes formes :

- sous forme de pâte – alliage commercial Incusil-25-ABA contenant 2,9 masse % Ti
- sous forme de lingot élaboré par fusion en creuset froid contenant 2,7 masse % Ti
- sous forme de rubans réalisés par coulée sous pression sur roue contenant 2,7 masse % Ti.

Une étude détaillée sur le mouillage et la réactivité interfaciale entre tous ces alliages et le carbone vitreux a été menée afin de pouvoir déterminer les conditions expérimentales favorables au brasage du carbone vitreux par ces alliages.
Nous avons démontré que les alliages à base d'étain contenant comme élément réactif le titane ou le chrome se différencient nettement par la différence de température de début de formation d'une goutte de forme de calotte sphérique : 830°C pour l'alliage contenant du

titane et 630°C pour les alliages contenant du chrome. Ce phénomène est dû à la formation de couches superficielles d'oxydes de titane ou de chrome qui empêchent la formation de gouttes sphériques. La destruction de ces couches d'oxydes a lieu sous vide à haute température.

En plus, un bon mouillage du carbone par les alliages contenant du chrome est atteint autour de 730°C alors qu'il faut augmenter la température au-delà de 830°C pour obtenir un bon mouillage avec les alliages contenant du titane.

Dans les deux cas le bon mouillage du carbone vitreux est dû à la formation d'un produit de réaction qui est mieux mouillé par l'alliage liquide que le substrat de carbone.

L'étalement de l'alliage liquide a lieu de l'angle de contact sur le carbone vitreux non réagi à l'angle d'équilibre sur le produit de réaction en contact avec l'alliage liquide à la ligne triple (mouillage réactif). Ce produit de réaction a été caractérisé par MO, MEB, DRX, MET/ASTAR.

Dans le cas des alliages au titane, le produit réactionnel est composé d'une couche continue de carbure de titane TiC_x non stœchiométrique, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et d'excroissances nanométriques de la phase Ti_2SnC perpendiculaires à la couche de TiC_x du côté de l'alliage.

Ces interfaces sont fortes et ne présentent que rarement quelques fissures interfaciales.

Dans le cas des alliages au chrome, nous avons montré que le produit de réaction est constitué uniquement du carbure de chrome Cr_7C_3, dont l'épaisseur dépend fortement du temps de maintien et de la température. La cinétique de croissance de la couche de Cr_7C_3 entre l'alliage C-Solder et le carbone vitreux à 800°C a également été étudié.

Ces interfaces sont également très fortes et ne présentent pas de fissures interfaciales.

Pour les essais préliminaires du brasage du carbone vitreux nous avons sélectionnés l'alliage réactif au chrome étant donné que son étalement a lieu à plus basse températures ($\approx 730°C$) comparé à l'alliage réactif au titane ($\approx 850°C$).

Ces essais préliminaires concernent le brasage homogène du carbone vitreux (Cv/Cv) et le brasage hétérogène carbone vitreux/métal (Cv/CrCo et Cv/TA6V) à 720°C pendant 30 minutes.

En brasage homogène, une couche réactionnelle de carbure de chrome Cr_7C_3 d'épaisseur micrométrique est formée aux deux interfaces, ce qui est similaire à la configuration goutte posée.

Dans le cas des assemblages hétérogènes, deux comportements différents aux interfaces Cv/alliage sont distingués selon l'alliage utilisé :

- à l'interface Cv/CrCo, la couche de Cr_7C_3 formée coté Cv est d'environ trois fois supérieure à celle formée en configuration goutte posée (mouillage) du fait de la source infinie de chrome apportée par le substrat métallique CrCo,
- à l'interface Cv/TA6V, la couche réactionnelle formée coté Cv est constituée d'un carbure mixte de chrome et de titane provenant du substrat TA6V et elle est très fine ($\approx 300\ nm$) comparée à la couche de Cr_7C_3 formée lors du brasage homogène du carbone.

Concernant les interfaces alliage/substrats métalliques on observe la formation d'intermétalliques Co – Sn à l'interface alliage/CoCr et d'intermétalliques Ti – Sn à l'interface alliage/TA6V.
Dans les deux cas les assemblages résistent aux efforts manuels malgré la présence de bulles dans les joints.

L'étude du mouillage et de la réactivité interfaciale de l'alliage Ag-Cu-In-Ti à moyenne température de fusion ($\approx 600°C$) a été effectué principalement sur du carbone vitreux à l'état de commercialisation (non poli) dans le domaine de température 780°C - 920°C.
Les expériences ont été effectuées sous vide secondaire par la méthode de la goutte posée (Pa = 2.10^{-4}Pa) et de la goutte déposée (Pa = 10^{-5}Pa).
L'effet de l'état de surface du carbone (pollution et rugosité) sur la cinétique d'étalement a aussi été étudié.

La cinétique d'étalement sur le carbone vitreux poli est plus rapide que celle sur le carbone vitreux à l'état brut, tandis que la rugosité de surface n'a pas d'effet notable sur la cinétique d'étalement réactif.

Le niveau de vide dans l'installation joue un rôle notable sur la cinétique d'étalement sur le carbone vitreux à l'état brut ce qui est dû au fait qu'un vide poussé contribue à la destruction de la couche de pollution surfacique.
La pollution de surface du carbone vitreux constitue donc une barrière de mouillage par l'alliage liquide et la cinétique d'étalement est activée thermiquement avec une énergie d'activation d'environ 300 kJ/mol.

Les mécanismes du mouillage réactif du carbone vitreux par l'alliage Ag-Cu-In-Ti ont été proposés dans le cas du carbone vitreux brut et du carbone vitreux poli.

Les différentes techniques de caractérisation ont mis en évidence la formation de deux couches réactionnelles au niveau de l'interface alliage liquide/carbone vitreux.
La première couche en contact avec le carbone est une couche de carbure de titane TiC_x non stœchiométrique d'épaisseur 40 à 200 nm.
La deuxième couche de structure colonnaire et d'épaisseur micrométrique est constituée du composé ternaire Ti_2InC. C'est cette couche en contact avec l'alliage liquide qui est à l'origine du très bon mouillage du carbone vitreux par cet alliage.
La couche fine de TiC_x se formerait en premier lors du contact de l'alliage liquide avec le carbone vitreux, puis la couche colonnaire Ti_2InC se forme dans un second temps à l'interface TiC_x/alliage par réaction entre le carbone qui diffuse à travers la couche de TiC_x et le Ti et In présents dans l'alliage.
L'interface carbone vitreux/alliage est forte, la rupture après les essais de mouillage ayant lieu au sein du substrat du carbone.

Finalement, le brasage homogène du carbone vitreux a pu être étudié à l'aide de cet alliage. Cette étude expérimentale nous a permis de déterminer un cycle optimal de brasage (temps de maintien 15 minutes, température 740°C) conduisant à un joint homogène et des interfaces fortes sans fissures.

Pour terminer, nous pouvons proposer quelques perspectives d'études à ce travail de thèse :

- Etendre les études de mouillage et de réactivité interfaciale aux autres types de substrats du carbone comme le graphite et le pyrocarbone.
- Etudier l'effet de la pression partielle d'oxygène dans le four sur le mouillage et la réactivité interfaciale.
- Etudier les mécanismes de l'assemblage du carbone avec des substrats métalliques CrCo et TA6V par l'alliage Ag-Cu-In-Ti.
- Etudier le comportement mécanique des assemblages homogènes et hétérogènes.
- Et enfin, d'un point de vue plus fondamental, étudier la thermodynamique des équilibres de phases du système quaternaire Ag-Cu-In-Ti dans le domaine d'intérêt pratique concernant le brasage par cet alliage.

Annexes

Annexes chapitre 1

Annexe 1.1 : Cas où le produit de réaction est moins mouillable que le substrat

Un exemple de systèmes où le produit de réaction est moins mouillable que le substrat a été étudié par Rado et al., (2000) à travers le mouillage de substrat SiC, à l'aide de différents métaux liquides. Ainsi des métaux comme le cuivre, le nickel ou encore l'argent sont placés sur des substrats de SiC, qui se dissout dans ces métaux (ex : à 1100°C la fraction molaire de silicium dans l'argent liquide est de 4.10^{-3}). L'excès de carbone non dissous se transforme en graphite : SiC → Si + C_{gr}, et précipite à l'interface métal/substrat, formant une couche nanométrique de graphite non mouillable par l'alliage liquide.

Dans un premier temps, les métaux permettent de mouiller le substrat SiC ($\theta < 90°$), mais dès la formation du C_{gr} à l'interface, un phénomène de démouillage se produit et l'angle de contact augmente pour devenir égal à l'angle d'équilibre sur le graphite ($\theta > 90°$), (Figure 165).

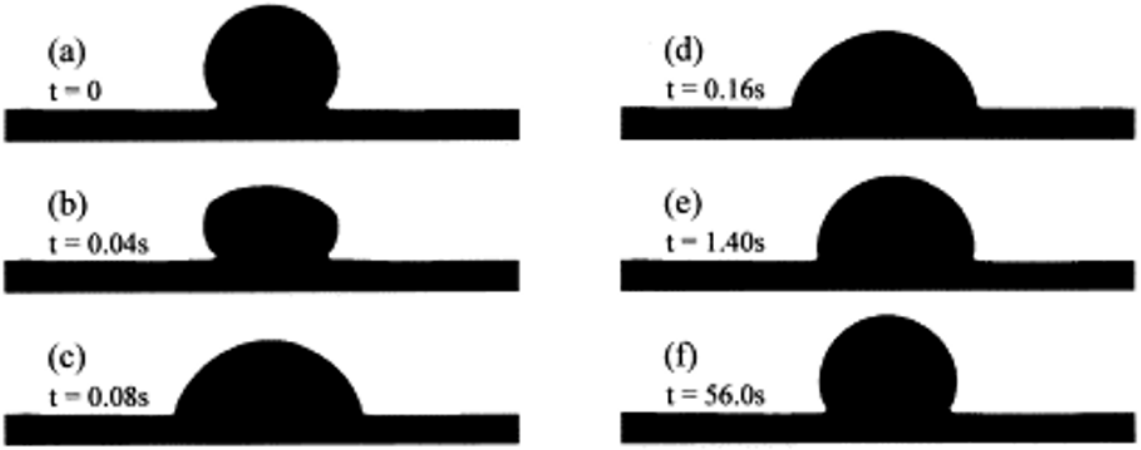


Figure 165 Images successives du mouillage d'un substrat SiC par une goutte d'Ag pur entre 1100°C et 1200°C. (a) Configuration initiale (b) Croissance latérale (c) Etalement (d, e, f) Phénomène de démouillage (Kalogeropoulou et al., 1999)

Afin d'éviter la formation de carbone graphite, des alliages métal-silicium (au lieu de métaux purs) sont utilisés lors du mouillage de substrats SiC.

On présature ainsi les métaux en Si, ce qui évite la dissolution du SiC (équilibre entre SiC et l'alliage métal-Si).

Le phénomène de démouillage a aussi été mis en évidence dans le système Au/TiC étudié par Frage et al., (2002). Le carbone du TiC se transforme en graphite qui précipite à l'interface comme dans l'exemple précédent formant une surface non mouillante.

La solubilité du carbone dans le fer et le nickel est élevée (voir section 4.1 , Chapitre 1). Ainsi, l'addition de faibles quantités de ces éléments dans l'or pur ou dans les alliages Au - Fe et Au - Ni, augmente la solubilité du carbone dans ces alliages et empêche la formation du carbone graphite à l'interface (Figure 166).

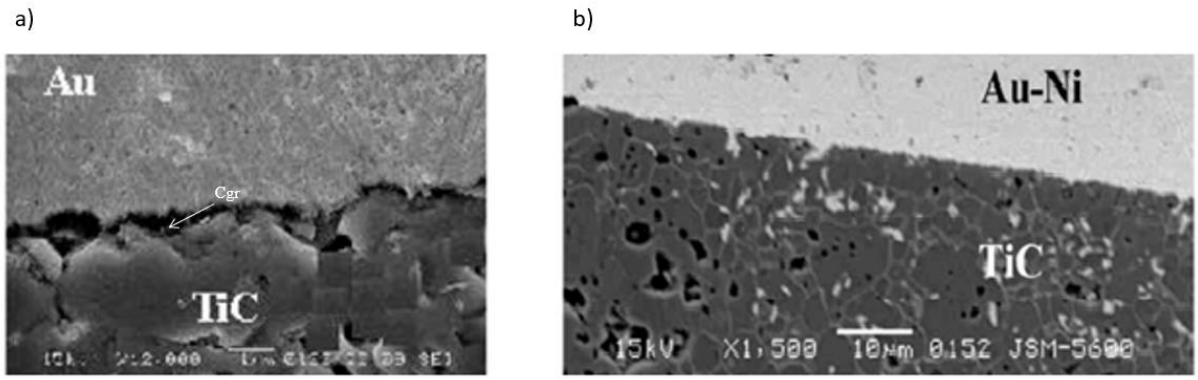


Figure 166 a) Image MEB de l'interface Au/TiC mettant en évidence la formation de carbone graphite à l'interface b) Image MEB de l'interface Au-Ni/TiC (Frage et al., 2002)

Annexe 1.2 : Cas particulier du mouillage réactif

Le mouillage d'un substrat ZrB_2 par un alliage Au – 40 at% Ni (Voytovych et al., 2007), étudié à deux températures (980°C et 1170°C), présente deux résultats différents en fonction de la température. A 980°C le composé Ni_2B est formé à l'interface, tandis qu'à 1170°C, seule la dissolution du substrat ZrB_2 dans le métal liquide a pu être observée. Ainsi, en modifiant la température, on peut changer le type de réactivité du système métal/céramique sans modifier la composition de l'alliage.

Généralement dans les systèmes réactifs, l'augmentation de la température a pour effet d'améliorer le mouillage en diminuant l'angle de contact, ainsi le comportement de ce système (Figure 167) est inédit. Ceci s'explique par la formation d'un nouveau composé à l'interface (Ni_2B à 980°C) conduisant à une nette amélioration (mais limitée) du mouillage étant donné que le solide ZrB_2 et le produit de réaction Ni_2B ont tous les deux un caractère métallique et sont donc mouillables par les métaux liquides.

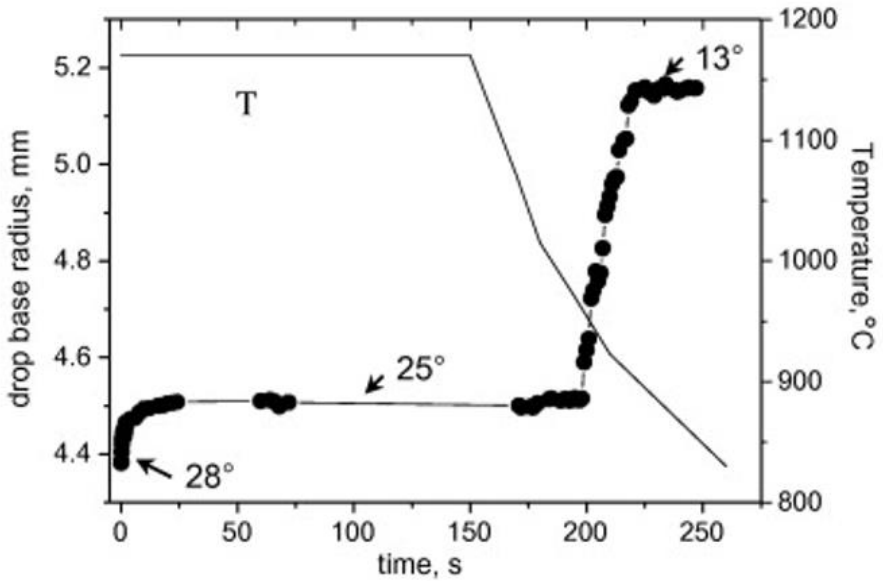


Figure 167 Variation du rayon de base de la goutte et la température en fonction du temps pour le système Au-40at%Ni/ZrB_2. Les flèches désignent les valeurs de l'angle de contact (Voytovych et al., 2007)

Un autre système qui permet de mettre en évidence l'amélioration du mouillage en passant d'un mouillage dissolutif à un mouillage par formation de produit de réaction interfaciale en fonction de la teneur de l'élément actif dans l'alliage est le système Ni - Si/Cv (Bougiouri et al., 2007). Dans ce système, lorsque la fraction molaire de silicium (x_{Si}) est faible, la réactivité se manifeste par une dissolution limitée du carbone dans l'alliage (angles de contact supérieurs

à 90°). Mais pour des valeurs élevées de x_{Si}, le Si réagit avec le carbone pour former une couche de SiC de quelques microns d'épaisseur à l'interface conduisant ainsi à une amélioration du mouillage (angles de contact de 20-40°). En effet, le type d'interface formé en fonction de x_{Si} (Ni-Si/Cv ou Ni-Si/SiC) modifie le mouillage.

Références des annexes du chapitre 1

Ali, M., Knowles, K.M., Mallinson, P.M., Fernie, J.A., 2016. Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active braze alloys. Acta Mater. 103, 859–869. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.019

Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C., 2008. Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 °C. J. Phase Equilibria Diffus. 29, 156–162. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9247-6

Asthana, R., Singh, M., Sobczak, N., 2010. Wetting behavior and interfacial microstructure of palladium- and silver-based braze alloys with C–C and SiC–SiC composites. J. Mater. Sci. 45, 4276–4290. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4647-5

Bahari, Z., Elgadi, M., Rivet, J., Dugué, J., 2009. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram. J. Alloys Compd. 477, 152–165. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030

Barsoum, M.W., Yaroschuk, G., Tyagi, S., 1997. FABRICATION AND CHARACTERIZATION (M = Ti, Zr, Hf AND Nb) 37, 9.

Berbecaru, A., Schuster, J.C., 2005. The Liquidus Surface of the Ternary System Cu-In-Ti. Mater. Sci. Forum 502, 95–98. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.502.95

Bortolozo, A.D., Sant'Anna, O.H., dos Santos, C.A.M., Machado, A.J.S., 2007. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti2InC compound. Solid State Commun. 144, 419–421. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028

Bougiouri, V., Voytovych, R., Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2007. Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions. J. Mater. Sci. 42, 2016–2023. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1483-8

Chen, Y.-Y., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., 2000. The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 11, 279–283. https://doi.org/10.1023/A:1008917530144

Dezellus, O., 2000. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif (Material Chemistry). Institut National Polytechnique de Grenoble.

Dezellus, O., Arroyave, R., Fries, S.G., 2011. Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system. Int. J. Mater. Res. 102, 286–297. https://doi.org/10.3139/146.110472

Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2010. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. J. Mater. Sci. 45, 4256–4264. https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at high temperatures, 1st ed. ed, Pergamon materials series. Pergamon, Amsterdam ; New York.

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

Fu, W., Hu, S.P., Song, X.G., Li, J.X., Cao, J., Feng, J.C., Wang, G.D., 2017. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. Carbon 121, 536–543. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.030

Ganguly, A., Barsoum, M.W., Schuster, J., 2005. The 1300oC Isothermal Section in the Ti-In-C Ternary Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88, 1290–1296. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00240.x

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., Cleaves, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (Eds.), 2011. Encyclopedia of Astrobiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Harris, P.J.F., 2013. Fullerene-like models for microporous carbon. J. Mater. Sci. 48, 565–577. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1

Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., 1996. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. Metall. Mater. Trans. B 27, 810–828. https://doi.org/10.1007/BF02915611

Hula, R.C., Edtmaier, C., Holzweber, M., Hutter, H., Eisenmenger-Sittner, C., 2010. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. Appl. Surf. Sci. 256, 4697–4701. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.075

Ikeshoji, T.-T., 2013. Brazing of carbon–carbon (C/C) composites to metals, in: Advances in Brazing. Elsevier, pp. 394–420. https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.394

Li, Y., Bai, P., 2011. The microstructural evolution of Ti2SnC from Sn–Ti–C system by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29, 751–754. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.007

Li, Y., Bai, P., Liu, B., 2011. Effect of C/Ti ratio on self-propagating high-temperature synthesis reaction of Sn–Ti–C system for fabricating Ti2SnC ternary compounds. J. Alloys Compd. 509, L328–L330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.062

Liu, C., Klotz, U.E., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F., 2005. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System. Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 136, 1921–1930. https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x

Mehrer, H., 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer series in solid state science. Springer, Berlin ; New York.

Moon, K.-W., Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Biancaniello, F.S., Handwerker, C.A., 2000. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. J. Electron. Mater. 29, 1122–1136. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x

Mortimer, D.A., Nicholas, M., 1970. The wetting of carbon by copper and copper alloys. J. Mater. Sci. 5, 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633

Nalagatla, D.R., 2007. INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS OF COPPER SUBSTRATE ON WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN SOLDER ALLOYS 126.

Okamoto, H., 2010. Sn-Ti (Tin-Titanium). J. Phase Equilibria Diffus. 31, 202–203. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2

Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Cabioc'h, T., Bei, G.-P., Dubois, S., 2013. Formation Mechanisms of Ti_3SnC_2 Nanolaminate Carbide Using Fe as Additive. J. Am. Ceram. Soc. n/a-n/a. https://doi.org/10.1111/jace.12427

Philibert, J., 1985a. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Philibert, J., 1985b. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Rado, C., Drevet, B., Eustathopoulos, N., 2000. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system. Acta Mater. 48, 4483–4491. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00235-4

Shein, I.R., Ivanovskiĭ, A.L., 2009. Electronic and elastic properties of the superconducting nanolaminate Ti2InC. Phys. Solid State 51, 1608–1612. https://doi.org/10.1134/S1063783409080149

Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K.N., Lucas, J.P., 2000. The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints. J. Electron. Mater. 29, 1307–1311. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0130-4

Sun, H.-Y., Kong, X., Sen, W., Yi, Z.-Z., Wang, B.-S., Liu, G.-Y., 2014. Effects of different Sn contents on formation of Ti2SnC by self-propagating high-temperature synthesis method in Ti-Sn-C and Ti-Sn-C-TiC systems. Mater. Sci.-Pol. 32, 696–701. https://doi.org/10.2478/s13536-014-0252-7

Tang, Y., Li, G., 2012. Thermodynamic Study of Sn-Ag-Ti Active Filler Metals. Phys. Procedia 25, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.045

Venkatraman, M., Neumann, J.P., 1988. The Cr−Sn (Chromium-Tin) system. J. Phase Equilibria 9, 159–162. https://doi.org/10.1007/BF02890556

Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., 2007. Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au–Ni. Acta Mater. 55, 6316–6321. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.037

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006a. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006b. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006c. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Yin, F., Tedenac, J.-C., Gascoin, F., 2007. Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system. Calphad 31, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003

Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., 2009. Low-temperature instability of Ti_2SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. J. Mater. Res. 24, 39–49. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012

Annexes chapitre 2

Annexes 2.1 : Propriétés des alliages commerciaux Ticusil et Incusil-ABA

Les propriétés des alliages commerciaux Ticusil et Incusil-ABA, présentés dans le chapitre 2 sont détaillés dans le Tableau 29.

Caractéristique	Ticusil	Incusil-ABA
Densité (g/cm^3)	9,4	9,7
Module de Young (GPa)	85	76
Limite d'élasticité (MPa)	292	338
Résistance à la traction (MPa)	339	455
Conductivité thermique (W/(m.K))	219	70
Coefficient de dilatation (.10^{-6}/°C)	18,5	18,2
Résistivité électrique (.10^{-9} Ω.m)	34	106
Conductivité électrique (.10^{6} /(Ω.m))	29	9,4
Allongement (%)	28	21
Coefficient de poisson (calculé)	-	0.36
Dureté (Knoop) (KHN (MPa))	-	1000

Tableau 29 Propriétés des alliages de brasage Ticusil® et Incusil-ABA® (Morgan Advanced Materials)

Annexes chapitre 3

Annexe 3.1 : Calcul de limite de réactivité entre les alliages liquides Sn-Ti et le carbone vitreux en fonction de la température

Nous présentons ici les détails des calculs thermodynamiques de la fraction molaire de TI minimale x_{Ti}^{*} pour l'obtention du carbure TiC à l'interface alliage liquide Sn-Ti/carbone vitreux. La réaction de formation du carbure TiC à l'interface Sn-Ti/C est la suivante :

((Ti)) + <C> → <TiC> *(1)*

Où ((Ti)) désigne le titane dissous dans l'étain liquide, <C> et <TiC> désignent le carbone et le carbure de titane dans leur état solide pur.

La fraction molaire limite x_{Ti}^{*} de titane dans l'alliage Sn-Ti, pour la formation du carbure TiC est déterminée en écrivant la condition de l'équilibre thermodynamique de la réaction *(1)* :

$$x_{Ti}^{*} = exp\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{TiC}}^{0} - \Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Ti} - \overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{(Ti)}^{xs}}{\boldsymbol{RT}}\right)$$

Avec $\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{TiC}}^{0}$ l'enthalpie libre de formation du carbure TiC à partir du titane liquide et du carbone solide purs, $\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Ti}$ l'enthalpie libre molaire de fusion du titane et $\overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{(\mathrm{Ti})}^{xs}$ l'enthalpie libre partielle d'excès du titane liquide.

Le Tableau 30 résume les expressions de toutes ces grandeurs thermodynamiques en fonction de la température.

	Expression	**Référence**
$\Delta_f \boldsymbol{G}_{\mathrm{TiC}}^{0}$ (J.mol^{-1})	12,5 T - 1,84.10^{5}	Nist-Janaf, 1998
$\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Ti}$(J.mol^{-1})	-7,9 T + 1,33.10^{4}	
$\overline{\Delta \boldsymbol{G}}_{(\mathrm{Ti})}^{xs}$ (J.mol^{-1})	$\mathrm{RT}(\ln \gamma_{Ti}^{0} + \varepsilon_{TiTi}\, x_{Ti}\left(1 - \frac{x_{Ti}}{2}\right) + \varepsilon_{TiTiTi} x_{Ti}^{2}(1 - \frac{2x_{Ti}}{3}))$ avec : $\ln \gamma_{Ti}^{0} = 1{,}648 - \frac{6048}{T}$ $\varepsilon_{TiTi} = -3{,}368 - \frac{4473}{T}$ $\varepsilon_{TiTiTi} = \frac{25260}{T}$	Heuzey and Pelton, 1996

Tableau 30 Expressions des grandeurs thermodynamiques pour le système Sn-Ti/C

La Figure 168 présente les valeurs de x_{Ti}^{*} dans l'alliage Sn-Ti pour le domaine de température 230°C – 900°C.

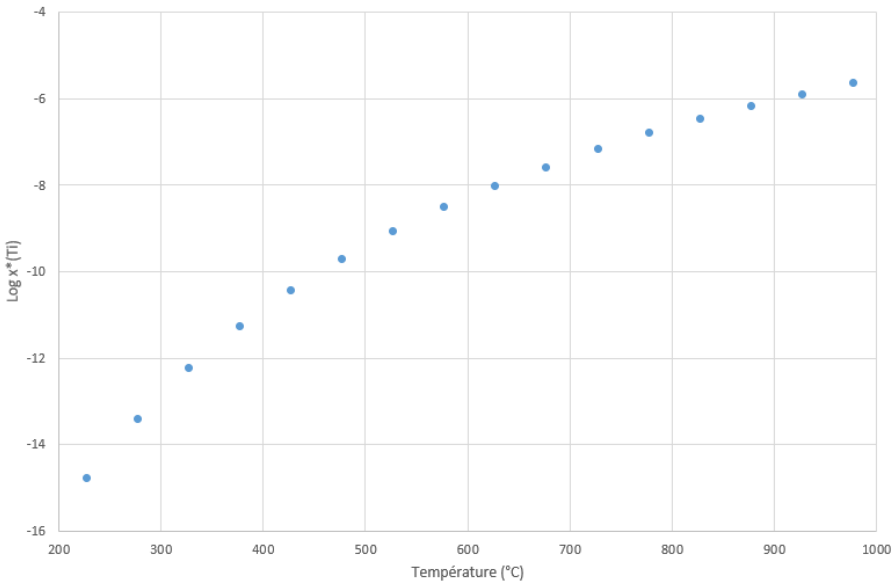


Figure 168 Variation du logarithme de la fraction molaire minimale de titane log (x_{Ti}^{*}) en fonction de la température dans l'alliage liquide Sn-Ti pour la formation du carbure TiC à l'interface Sn-Ti/C

Annexe 3.2 : Activité du titane dans les alliages liquides Sn-Ti

L'activité du titane a_{Ti} dans l'alliage Sn-Ti liquide est donné par l'expression suivante :

$$a_{Ti} = \exp\left(\ln x_{(Ti)} + \frac{\overline{\Delta G}^{xs}_{(\mathrm{Ti})}}{RT}\right) \qquad (2)$$

Avec $\overline{\Delta G}^{xs}_{(\mathrm{Ti})}$ l'enthalpie partielle d'excès du titane dans l'alliage Sn-Ti liquide, son expression est donnée en Annexe 3.1. a_{Ti} est référée au titane liquide pur.

La Figure 169 présente la variation de l'activité du titane en fonction de la teneur de titane x^*_{Ti} dans l'alliage liquide Sn-Ti pour les températures de l'étude (870°C/ 1143°K, 900°C/1173°K et 930°C/1203°K).

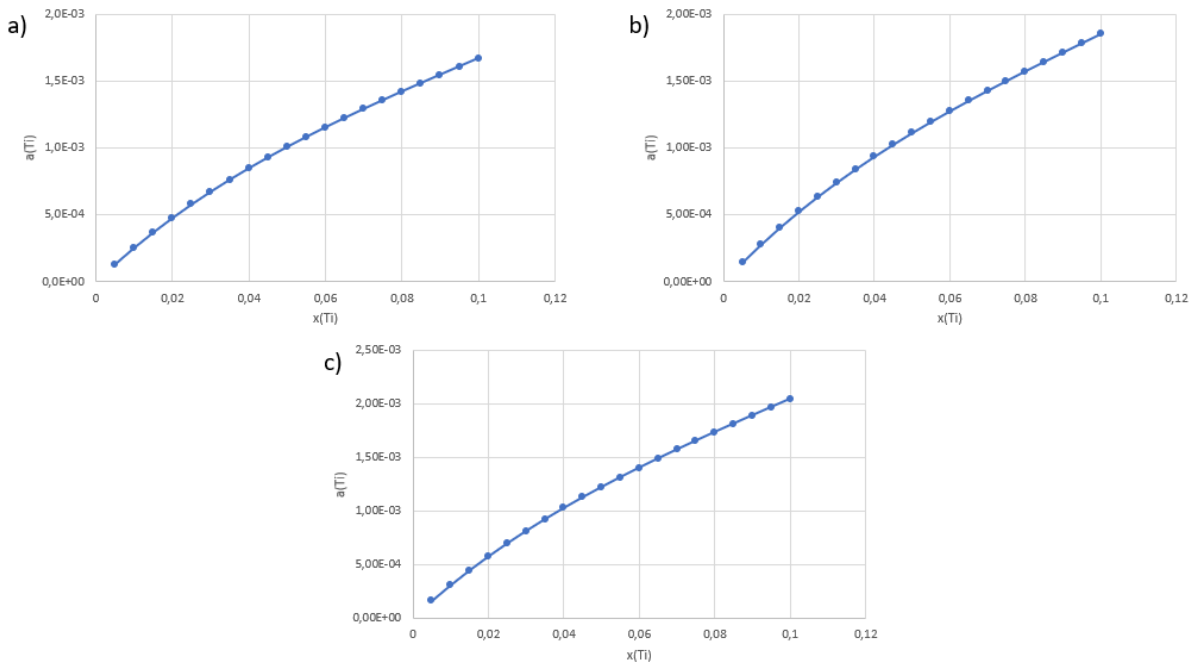


Figure 169 Activité du titane (a_{Ti}) dans l'alliage liquide Sn-Ti en fonction de la fraction molaire de Ti x_{Ti} à a) 870°C, b) 900°C et c) 930°C

Dans le Tableau 31 sont résumées les valeurs de l'activité du titane dans les alliages binaires Sn-Ti étudiés aux températures de l'étude (870°C, 900°C et 930°C).

wt% Ti	1,2	2,5	4
at% Ti	**3**	**6**	**9,4**
870°C	$6,72.10^{-4}$	$1,15.10^{-3}$	$1,61.10^{-3}$
900°C	$7,41.10^{-4}$	$1,27.10^{-3}$	$1,78.10^{-3}$
930°C	$8,12.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$	$1,97.10^{-3}$

Tableau 31 Activité du titane (a_{Ti}) dans les alliages liquides Sn-Ti étudiés aux températures de l'étude référée au titane liquide pur

Annexe 3.3 : Calcul de la limite de réactivité entre les alliages liquides Sn-Cr et le carbone vitreux en fonction de la température

Afin de déterminer les teneurs minimales de Cr (x^*_{Cr}) dans un alliage liquide Sn-Cr pour la formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2, on considère les réactions suivantes, de formation des carbures de chrome Cr_7C_3 et Cr_3C_2 à l'interface alliage Sn-Cr / carbone :

$$7\,((Cr)) + 3\,\langle C\rangle \rightarrow \langle Cr_7C_3\rangle \qquad (3)$$

$$3\,((Cr)) + 2\,\langle C\rangle \rightarrow \langle Cr_3C_2\rangle \qquad (4)$$

Où ((Cr)) désigne le Cr dissout dans l'alliage liquide et <C>, <Cr_7C_3> et < Cr_3C_2> les constituants respectifs dans leur état solide pur.

Les fractions molaires limites x^*_{Cr} de chrome, pour la formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 ont été calculées en fonction de la température en écrivant les conditions d'équilibre thermodynamique des réactions *(3)* et *(4) :*

$$x^*_{Cr} = \boldsymbol{exp}\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{Cr7C3}} - 7\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Cr} - 7\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{xs}_{((Cr))}}{7\boldsymbol{RT}}\right) \qquad (5)$$

pour la formation du carbure Cr_7C_3 et

$$x^*_{Cr} = \boldsymbol{exp}\left(\frac{\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{Cr3C2}} - 3\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Cr} - 3\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{xs}_{((Cr))}}{3\boldsymbol{RT}}\right) \qquad (6)$$

pour la formation du carbure Cr_3C_2.

Avec $\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{Cr7C3}}$ et $\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{Cr3C2}}$ l'enthalpie libre de formation des carbures de chrome Cr_7C_3 et Cr_3C_2 respectivement, à partir du chrome liquide pur et du carbone solide pur, $\Delta_{fus}\boldsymbol{G}_{Cr}$ l'enthalpie molaire de fusion du chrome et $\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{xs}_{(\mathrm{Cr})}$ l'enthalpie partielle d'excès du chrome dans la solution Sn-Cr liquide.

Le Tableau 32 résume les expressions de toutes les grandeurs thermodynamiques en fonction de la température.

	Expression	Référence
$\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{Cr7C3}}$(J.mol^{-1})	-37,5 T – 1,51.10^5	Nist-Janaf, 1998
$\Delta_f \boldsymbol{G}^0_{\mathrm{Cr3C2}}$(J.mol^{-1})	-13,2 T – 8,27.10^4	
$\Delta_{fus} \boldsymbol{G}_{Cr}$(kJ.mol^{-1})	-11,6 T + 2,63.10^4	
$\overline{\Delta \boldsymbol{G}}^{xs}_{(\mathrm{Cr})}$ (J.mol^{-1})	$\mathrm{RT}(\ln \gamma^0_{Cr})$ avec : $\ln \gamma^0_{Cr} = -1{,}03 + \frac{4463}{T}$	Heuzey and Pelton, 1996

Tableau 32 Expressions des grandeurs thermodynamiques pour le système Sn-Cr/C

La Figure 170 présente les valeurs de x^*_{Cr} dans l'alliage Sn-Cr au-delà desquelles les carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 peuvent être formés thermodynamiquement dans le domaine de température 230 °C – 950°C.

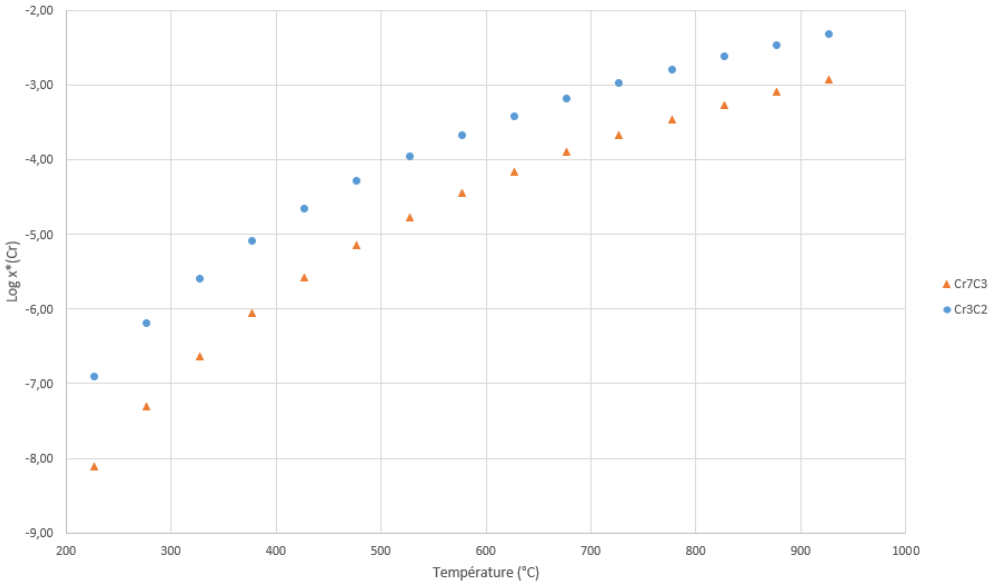


Figure 170 Variation du logarithme de la fraction molaire minimale de Cr log x^*_{Cr} en fonction de la température dans l'alliage Sn-Cr pour la formation des carbures de chrome Cr_7C_3 et Cr_3C_2

Annexe 3.4 : Activité du chrome dans les alliages Sn – Cr liquides

L'activité du chrome a_{Cr} dans l'alliage liquide Sn – Cr est donnée par l'expression suivante :

$$a_{Cr} = \exp(lnx_{Cr} + \frac{\overline{\Delta G}^{xs}_{(\mathrm{Cr})}}{RT}) \qquad (7)$$

Avec $\overline{\Delta G}^{xs}_{(\mathrm{Cr})}$ l'enthalpie partielle d'excès du chrome liquide dans l'alliage Sn – Cr liquide, son expression est donnée dans le Tableau 32.

Ainsi pour les températures de l'étude (730°C/1003°K, 760°C/ 1033°K et 800°C/1073°K), la Figure 171 présente la variation de l'activité du chrome a_{Cr} en fonction de la teneur en chrome x_{Cr} dans l'alliage Sn – Cr liquide.

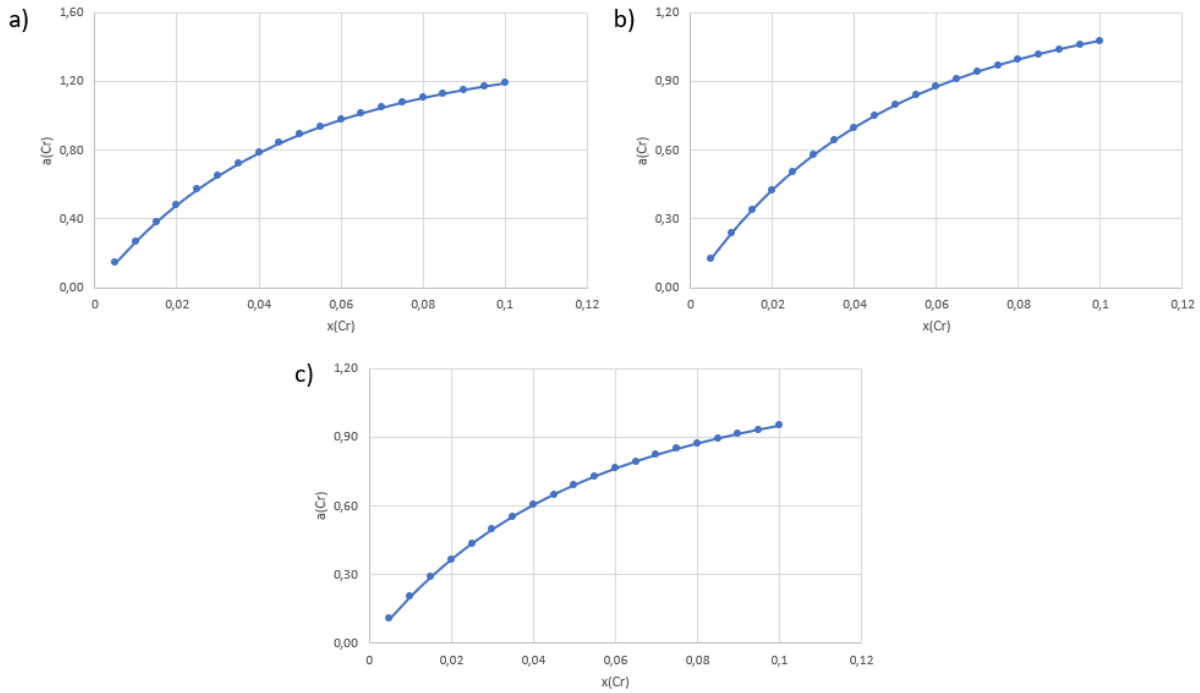


Figure 171 Activité du chrome (a_{Cr}) dans l'alliage liquide Sn-Cr en fonction de la fraction molaire de Cr x_{Cr} à a) 730°C, b) 730°C et c) 800°C

Dans le Tableau 33 sont résumées les valeurs de l'activité du chrome dans l'alliage binaire Sn – 2,87 wt% Cr (Sn – 6,28 at% Cr) aux températures de l'étude (730°C, 760°C et 800°C).

Température	**730°C**	**760°C**	**800°C**
Activité du chrome a_{Cr}	0,79	0,87	0,79

Tableau 33 Activité du chrome dans l'alliage liquide Sn – 2,87 wt% Cr (Sn – 6,28 at% Cr) aux températures de l'étude

Annexe 3.5 : Comparaison du rapport interface/volume d'alliage réactif entre les configurations brasage sandwich et mouillage (goutte posée)

Dans cette annexe nous comparons le rapport entre l'aire d'interface réactive et le volume d'alliage réactif entre la configuration brasage sandwich (Figure 172-a) et la goutte posée (Figure 172-b).

Le rapport interface réactive/volume pour la configuration brasage (ε_b) est :

$\varepsilon_b = \frac{A_{réactive}}{V_{brasure}} = \frac{2}{e}$ (car 2 interfaces réactives), où e est l'épaisseur du joint de brasure (Figure 172-a).

Le rapport ε_m pour la configuration goutte posée est : $\varepsilon_m = \frac{A_{réactive}}{V_{goutte}} = \frac{\pi R^2}{\pi R^3 f(\theta)} = \frac{1}{Rf(\theta)}$, où $f(\theta) = \frac{2-3cos\theta+\cos\theta^3}{sin\theta^3}$, R est le rayon de base de la goutte et θ l'angle de contact (Figure 172-b).

On aura donc $r = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_m} = \frac{2}{eRf(\theta)}$.

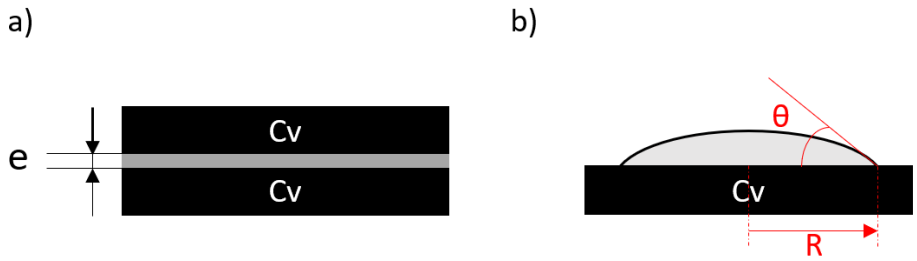


Figure 172 Représentation schématique des configurations a) brasage sandwich et b) goutte posée

Afin de calculer l'ordre de grandeur de $\varepsilon_b, \varepsilon_m$ et r, on considère des valeurs types de l'épaisseur de la brasure e = 100 µm, du volume de l'alliage liquide (par exemple Sn – Cr) en configuration goutte posée V_{goutte} = 10 mm^3 ($m_{Sn} \approx$ 70 mg) et un angle de contact final θ_f = 45°, valeur type du système Sn – Cr/Cv (voir Figure 75). Avec ces valeurs on obtient : $f(\theta)$ = 0,219 et R = 2,44 mm, ce qui donne ε_b = 20 mm^{-1}, ε_m = 1,9 mm^{-1} et $r \approx 10$.

En conclusion, l'épaisseur maximale du produit de réaction (obtenue lorsque pratiquement tout le soluté a réagi) sera beaucoup plus élevée dans la configuration goutte posée (un facteur d'environ 10).

Annexes chapitre 4

Annexe 4.1 : Expériences préliminaires de mouillage et de réactivité du carbone vitreux par les alliages Ticusil et Incusil-ABA

Le mouillage du carbone vitreux par les alliages à haute température de fusion a été examiné à l'aide de trois alliages comme présenté sur le (Tableau 22, chapitre 4). Les alliages Ticusil et Incusil-ABA non retenus pour l'étude complète de mouillage et brasage du carbone vitreux sont présentés dans cette partie.

1. Alliage Ticusil

1.1. Mouillage du carbone par l'alliage Ticusil

L'alliage Ticusil® (68,6 %wt Ag - 26,7 %wt Cu - 4,5 %wt Ti) présenté dans le chapitre 2 a une température de fusion relativement élevée ($T_{solidus}$ = 780°C et $T_{liquidus}$ = 900°C). C'est un alliage actif recommandé pour le brasage des céramiques. Il a aussi été étudié dans le cas du mouillage des composites C/C et du graphite (Asthana et al., 2010; Ikeshoji, 2013).

Le mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ticusil a donc été examiné. Ainsi, lors de l'expérience de mouillage par la méthode de la goutte posée, la formation d'une goutte de forme de calotte sphérique a été observée entre 830°C et 870°C (Figure 173). Le mouillage se produit dès la formation d'une goutte et se poursuit lors de la montée en température et lors du maintien isotherme à 920°C jusqu'à un angle de contact très faible (voir Figure 174). On a donc un très bon mouillage à haute température.

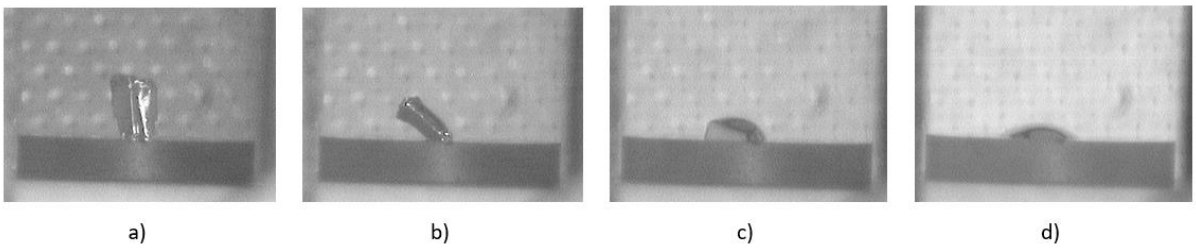


Figure 173 Etapes de mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ticusil à a) T = 780°C, b) T = 830°C, c) T = 870°C et d) T = 920°C

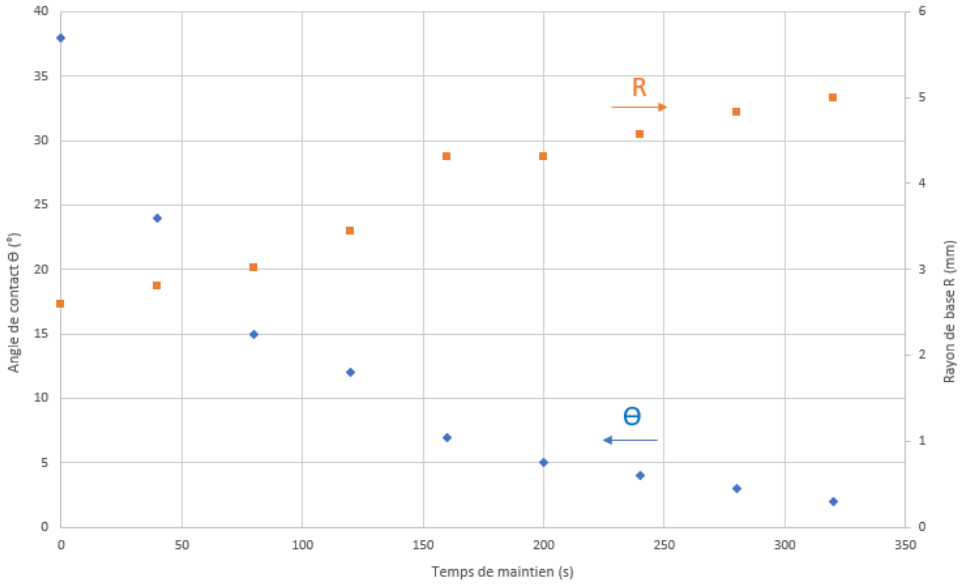


Figure 174 Variation de l'angle de contact Θ et du rayon de base de la goutte R en fonction du temps de maintien isotherme à 920°C (Ticusil/carbone vitreux

1.2. Caractérisation de l'alliage l'échantillon Ticusil/carbone vitreux

A l'issue de cette expérience de mouillage, l'alliage est bien étalé sur le substrat avec un mouillage presque parfait (Figure 175). Aussi, l'alliage ne se décolle pas du substrat.

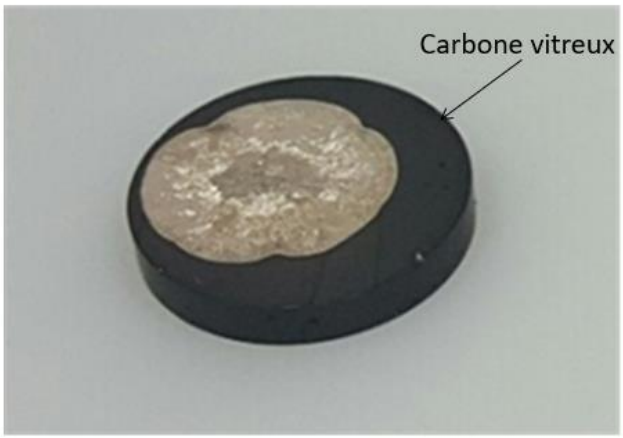


Figure 175 Photographie de l'échantillon Ticusil/carbone vitreux (920°C - 5min)

Sur les images au microscope optique de la section transversale de cet échantillon (Figure 176), on peut observer la structure eutectique Ag-Cu de l'alliage. Des intermétalliques sont aussi présents proche de l'interface. Il s'agit d'intermétalliques Ti-Cu ($TiCu_4$, Ti_3Cu_4, Ti_2Cu_3 et TiCu) qui se forment dès que l'alliage est saturé en titane (Andrieux et al., 2008).

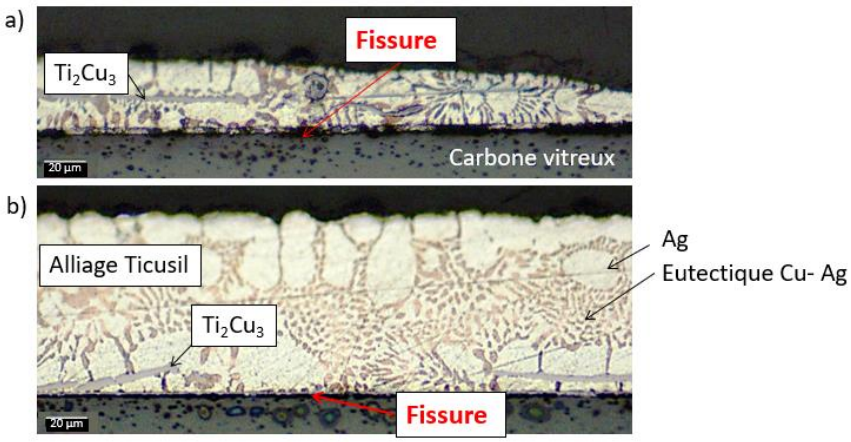


Figure 176 Microstructure de l'échantillon Ticusil/carbone vitreux au niveau de a) la ligne triple et b) centre de l'échantillon – (920°C - 5min)

On remarque aussi la présence d'une fissure interfaciale tout le long de l'interface alliage/carbone vitreux, attestant d'une interface très faible.

Ainsi, en plus des températures élevées de mouillage du carbone vitreux par cet alliage (> 920°C), les interfaces formées sont très faibles. Par conséquent, cet alliage ne sera pas retenu pour l'étude de mouillage et de brasage du carbone vitreux.

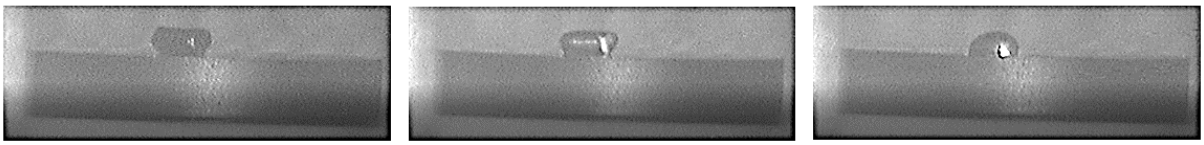
2. Alliage Incusil-ABA

2.1. Mouillage du carbone par l'alliage Incusil-ABA

L'alliage commercial Incusil-ABA® (59,25 wt% Ag – 27 wt% Cu – 12,5 wt% In – 1,25 wt% Ti) de températures de solidus de 605 et de liquidus 715°C (Tableau 22, chapitre 4), présenté dans le chapitre 2, a également fait l'objet d'expériences préliminaires de mouillage du carbone vitreux.

Lors de l'expérience préliminaire de mouillage du carbone vitreux, la formation de la goutte d'alliage Incusil-ABA de forme de calotte sphérique a été observée à partir de 750°C (Figure

177). A cette température l'étalement de la goutte d'alliage sur le substrat carbone vitreux a bien lieu mais la cinétique d'étalement est visiblement lente.



a) b) c)

Figure 177 Etapes de mouillage du carbone vitreux par l'alliage Incusil-ABA à a) T = 720°C, b) T = 750°C, t = 0s et c) T = 750°C, t = 250 s

L'expérience de mouillage a donc été réalisée à 920°C afin de comparer les résultats obtenus aux résultats du mouillage du carbone vitreux par l'alliage Ticusil décrit plus-haut.

Ainsi, à 920°C la goutte d'alliage liquide s'étale rapidement et un angle de contact final très faible est atteint au bout de 5 minutes de palier isotherme (Figure 178). La vitesse d'étalement calculée est de : $\frac{\Delta R}{\Delta t} = 3{,}3.10^{-3}$mm/s.

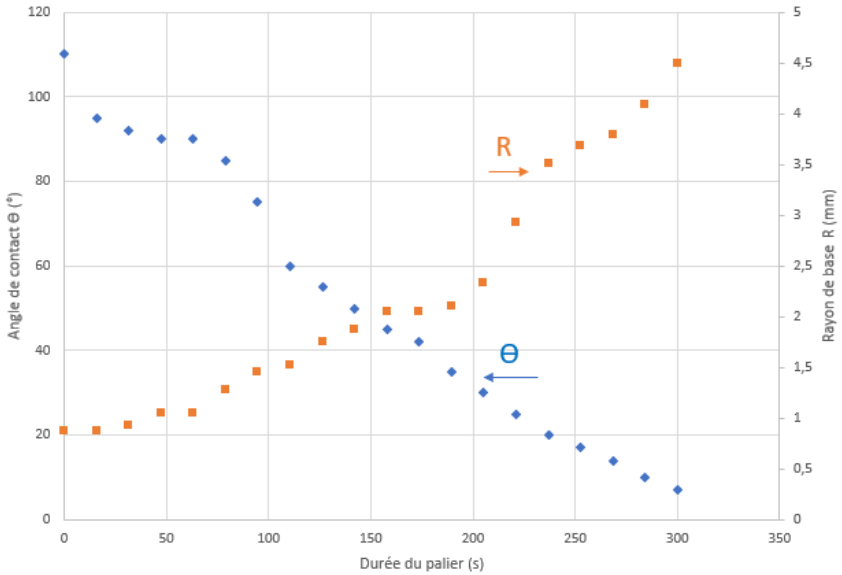


Figure 178 Variation de l'angle de contact Θ et du rayon de base de la goutte R en fonction du temps de maintien isotherme à 920°C (Incusil-ABA/carbone vitreux)

Le mouillage du carbone vitreux par cet alliage a également été examiné à plus basse température (750°C). Cette température correspond à la température de formation de la goutte d'alliage et du début de l'étalement.

Les courbes représentants l'angle de contact en fonction du temps de palier isotherme des eux expériences de mouillage à 920°C et 750°C sont présentés dans la Figure 179. On

remarque que pour ce système Incusil-ABA/carbone vitreux, le mouillage dépend de la température. En effet, au bout de 5 minutes de mouillage isotherme, l'angle de contact est d'environ 7° à 920°C et 70° à 750°C. Il faudra donc un palier beaucoup plus lent pour atteindre des valeurs d'angle faibles lors d'un palier isotherme à 750°C.

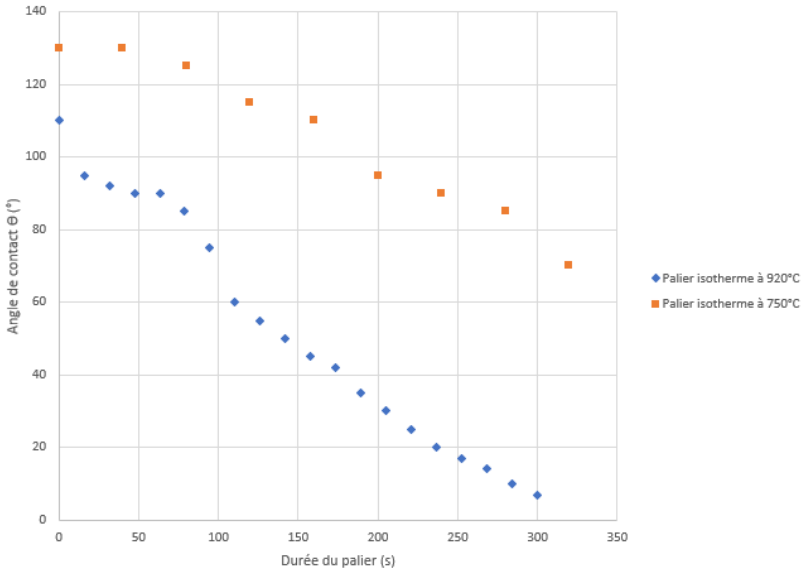


Figure 179 Evolution de l'angle de contact Θ de l'alliage Incusil-ABA/carbone vitreux lors des paliers isothermes de 5 minutes à 750°C et 920°C

2.2. Caractérisation de l'échantillon Incusil-ABA/carbone vitreux

Les échantillons obtenus à l'issue de ces expériences de mouillage préliminaires à 750°C et 920°C sont caractérisés. Les images des sections transversales de ces échantillons (Figure 180) montrent que la microstructure des alliages semble homogène.

L'image de l'échantillon issue de l'expérience de mouillage isotherme à 750°C (Figure 180-a) montre que des fissures sont présentes dans le carbone au niveau des lignes triples de la goutte d'alliage.

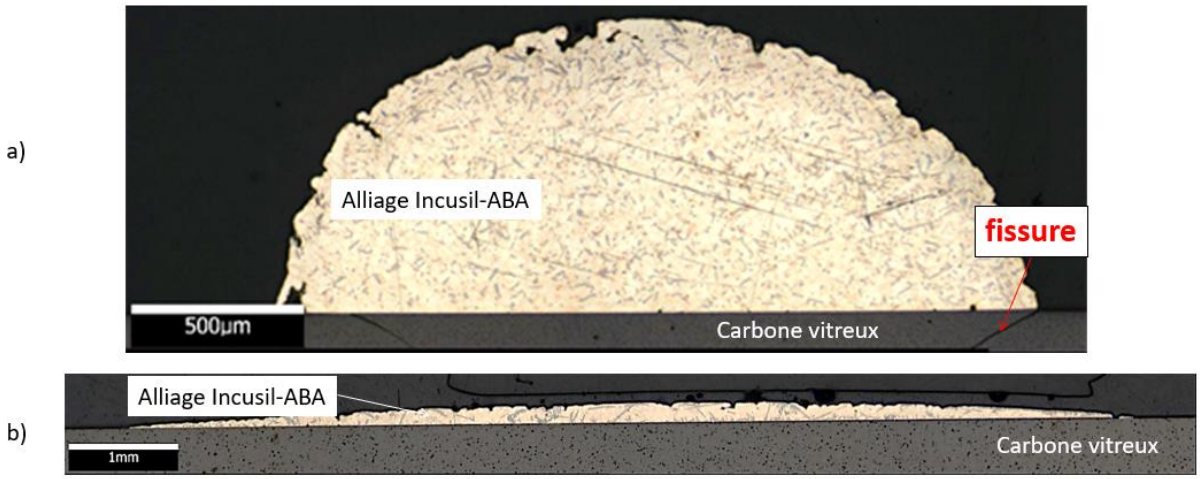


Figure 180 Images au microscope optique des coupes transversales des échantillons Incusil-ABA/carbone vitreux a) 750°C/5min et b) 920°C/5min

Cependant à plus haute température, une rupture interfaciale est présente le long de l'interface (Figure 181), seules certaines zones où l'infiltration du liquide dans la fissure a permis d'empêcher le décollement de la goutte du substrat sont présentes.

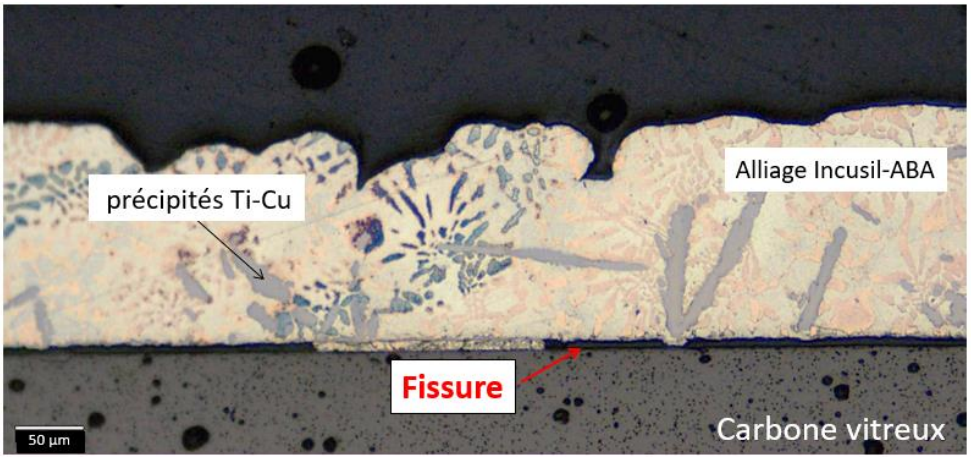


Figure 181 Image optique de la section transversale de l'échantillon Incusil-ABA (920°C - 5min)

Des plus, les images MEB de l'interface Incusil-ABA/carbone vitreux (Figure 182) ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'une couche de réaction interfaciale. Et ce, même à haute température (920°C).

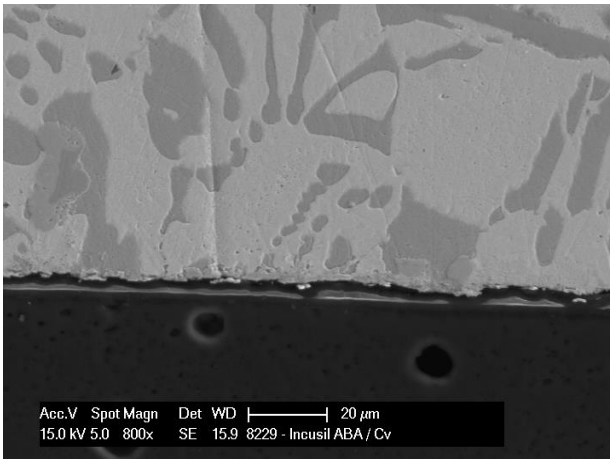


Figure 182 Image MEB de l'interface Incusil-ABA/carbone vitreux (920°C/5min)

Les interfaces ainsi formées ne sont donc pas assez fortes pour garantir les bonnes tenues des assemblages. De ce fait, l'alliage Incusil-ABA n'a pas non plus été retenu pour l'étude complète de mouillage et de brasage du carbone vitreux.

Annexe 4.2 : Cinétiques d'étalement de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux à 830°C et 920°C

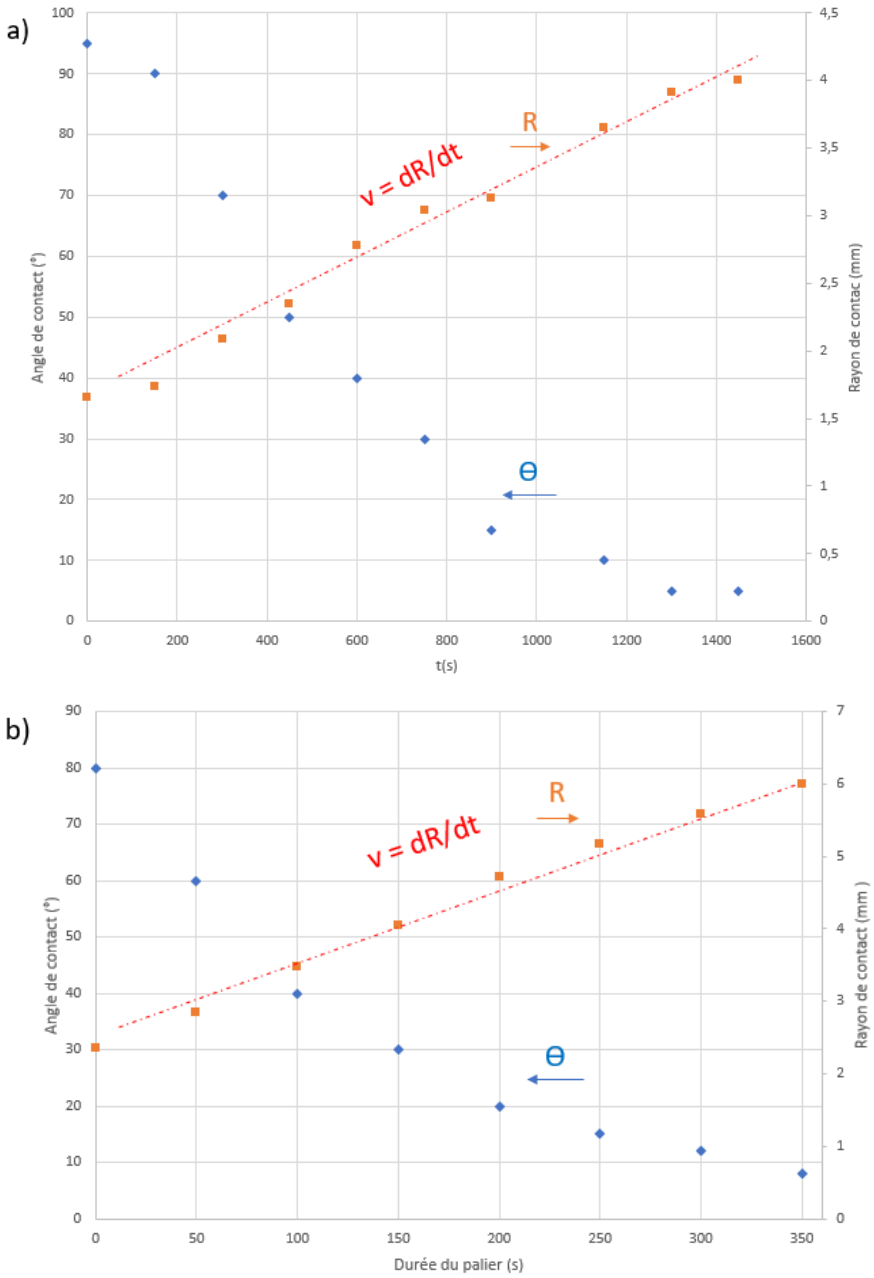


Figure 183 Variation de l'angle de contact Θ et du rayon de base de la goutte R en fonction du temps de maintien isotherme à a) 830°C, b) 920°C (Ag-Cu-In-Ti (L)/carbone vitreux)

Annexe 4.3 : Calcul de la consommation du titane de l'alliage Ag-Cu-In-Ti par la formation de la couche réactionnelle Ti_2InC

La Figure 184 représente schématiquement la configuration du système alliage Ag-Cu-In-Ti/substrat de carbone vitreux à la fin d'une expérience de mouillage isotherme à une température donnée et un temps de maintien donné. Comme on l'a déjà vue à la section 6 du chapitre 4, deux couches réactionnelles se forment à l'interface : une couche d'épaisseur nanométrique de TiC_x et une couche micrométrique du composé Ti_2InC.

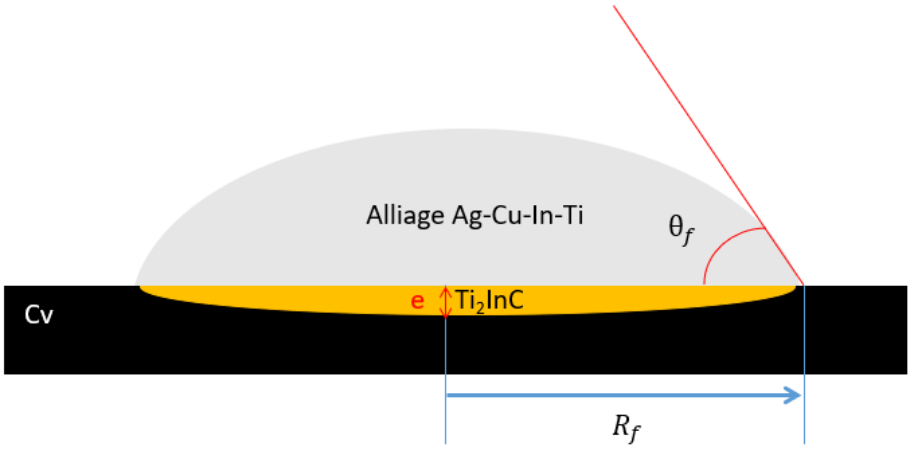


Figure 184 Configuration schématique du système alliage Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux après une expérience de mouillage isotherme. e est l'épaisseur du produit réactionnel Ti_2InC , R_f le rayon de base de la goutte et Θ_f l'angle de contact final

Dans cette annexe nous présentons un calcul de consommation relative du Ti dans l'alliage due à la formation de la couche de Ti_2InC (on néglige la couche de TiC_x), pour cela on calcule le rapport ε, entre le nombre de moles de Ti dans la couche de Ti_2InC (n_{Ti}^{C}) et le nombre de moles initial de Ti dans l'alliage liquide (n_{Ti}^{0}) :

$$\varepsilon = \frac{n_{Ti}^{C}}{n_{Ti}^{0}} \qquad (1)$$

Le calcul de n_{Ti}^{0}et n_{Ti}^{C} nécessite la connaissance de paramètres géométriques (e, θ et R – voir Figure 184) et des paramètres physico-chimiques de l'alliage et du composé Ti_2InC. Le Tableau 34 regroupe les données relatives à l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) et la couche de réaction Ti_2InC.

Comme les volumes molaires de l'alliage Ag-Cu-In-Ti ($V_{alliage}^{m}$) est du composé (V_{couche}^{m}) ne sont pas connus, nous les calculons à partir de la loi de Végard ($V_{alliage}^{m}$= $\sum x_i V_i^m$) , où x_i et V_i^m sont la fraction molaire et le volume molaire du constituant i en solution. En utilisant les données du Tableau 34, on obtient :

$V^m_{alliage}$= 9,97 cm^3/mol d'atomes

V^m_{couche}= 10,34 cm^3/mol d'atomes

Le nombre de moles initiales de Ti dans l'alliage (n^0_{Ti}) et dans la couche de Ti_2InC (n^C_{Ti}) sont données par :

n^0_{Ti}= $\frac{V_{alliage}}{V^m_{alliage}}$. x^0_{Ti}

n^C_{Ti}= $\frac{V_{couche}}{V^m_{couche}}$. $x_{Ti\ (TiC)}$

x^0_{Ti} = 0,05 et $x_{Ti\ (TiC)}$ = 0,5 sont les fractions molaires du Ti dans l'alliage initial et dans la couche de Ti_2InC. A partir des relations ci-dessus on obtient :

ε = $\frac{n^C_{Ti}}{n^0_{Ti}}$ = 9,6. $\frac{V_{couche}}{V_{alliage}}$

avec $V_{couche} < \pi R_f^2$e (car l'épaisseur de la couche dans la zone proche de la ligne triple est plus faible qu'au centre de la goutte) et $V_{alliage} = \pi R_f^3 f(\theta)$ avec $(\theta) = \frac{(2-3\ cos\theta+cos^3\theta)}{sin^3\theta}$, R_f est le rayon de base final de la goutte.

Nous avons évalué la valeur de $V_{alliage}$ lorsque θ = 90° ce qui donne $V_{alliage}$ = $\frac{2}{3}\pi R^3_{90°}$, où $R_{90°}$ est le rayon de la goutte correspondant à θ = 90°. Le Tableau 35 Données relatives à 3 échantillons (770°C/5h, 830°C/10min et 830°C/50min)

résume quelques valeurs de R_f, e, V_{goutte}, V_{couche}, n^0_{Ti},n^C_{Ti}et ε pour trois expériences de mouillage.

A partir de ces résultats on constate que lorsque l'on forme une couche de Ti_2InC d'épaisseur variant de 6 à 14 µm, on consomme environ 30 % à 73 % de Ti contenu dans la goutte.

Remarque : A partir de la masse (m) des gouttes d'alliages Ag-Cu-In-Ti et du volume V de liquide calculé lorsque θ = 90°, on peut évaluer la densité du liquide Ag-Cu-In-Ti ($\rho = m/V$). Les masses d'alliage pour les expériences 1, 2 et 3 (Tableau 35) sont 96,1 ; 45 et 46 mg respectivement ce qui donne des valeurs calculées de densité 9,33 ; 9,78 et 9,7 g/cm^3 respectivement.

Ces valeurs sont relativement proches de la densité du liquide calculée à partir de la loi de Végard $\rho = 9{,}12$ g/cm^3.

$\rho = \sum_i \rho_i \frac{(wt\%\ i)}{100}$, où ρ_i et wt% i sont la densité et le pourcentage massique du constituant i en solution (voir Tableau 34).

On peut donc conclure que le volume molaire de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) peut être évalué correctement à partir de la loi de Végard.

		Ag	Cu	In	Ti	C
Densité volumique $\boldsymbol{\rho}$ **(g/cm^3)**		10,5	8,96	7,31	4,54	2,62
Masse molaire **M (g/mol)**		107,9	63,5	114,8	47,8	12
Volume molaire $\boldsymbol{V_m}$ **(cm^3/mol)**		10,28	7,09	15,70	10,53	4,58
% at	**Alliage (L)**	36,4	40,6	18	5	
	Couche Ti_2InC			25	50	25
% wt	**Alliage (L)**	44,4	29,2	23,5	2,7	

Tableau 34 Données relatives à l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) et la couche de réaction Ti_2InC

N° d'échantillon	**R (mm)**	**e (µm)**	**$R_{\theta=90°}$ (mm)**	**V_{Goutte} (mm^3)**	**V_{Couche} (mm^3)**	n_{Ti}^0	n_{Ti}^C	ε = n_{Ti}^C/n_{Ti}^0
1 (770/5h)	4,2	14	1,7	10,3	0,77	$5{,}12.10^{-5}$	$3{,}75.10^{-5}$	0,73
2 (830/10min)	3,15	6	1,3	4,6	0,19	$3{,}03.10^{-5}$	$9{,}05.10^{-6}$	0,3
3 (830°C/50min)	3,5	9	1,47	6,7	0,38	$2{,}96.10^{-5}$	$1{,}67.10^{-5}$	0,56

Tableau 35 Données relatives à 3 échantillons (770°C/5h, 830°C/10min et 830°C/50min)

Annexe 4.4 : Scénario de la dynamique de mouillage de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux poli

Dans cette annexe nous décrivons de façon qualitative la dynamique de mouillage de l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) sur le carbone vitreux (i) poli et (ii) le carbone vitreux non poli (Figure 185) :

(i) Dans le cas du mouillage du carbone vitreux non poli par l'alliage Ag-Cu-In-Ti (L) (Figure 185-a et 185-c-i), le liquide L_2 (moins riche en précipités) est formé en premier (comme nous l'avions vu dans la section 4, chapitre 4), tandis qu'une partie de l'alliage reste solide. Comme ce solide riche en Ti est plus léger que le liquide, il reste en haut de la goutte. Comme en plus l'étalement sur le carbone vitreux non poli est très lent (voir section 5.2, chapitre 4) seul le liquide L_2 reste en contact avec le carbone. La formation du liquide L_1 se fera à plus haute température et restera tout de même en haut de la goutte, loin de l'interface durant le processus d'étalement et de solidification.

(ii) Dans le cas du mouillage du carbone vitreux poli par le même alliage (Figure 185-b et 185-c-ii), dès que le liquide L_2 est formé à basse température, l'étalement a lieu et est très rapide. Le solide riche en précipités se retrouve ainsi très vite très proche de l'interface. Ainsi, dès la formation du liquide L_1 à plus haute température, ce dernier peut se mettre en contact avec le substrat et s'étale de façon indépendante du liquide L_2. On aura donc deux cinétiques d'étalements différentes des liquides L_1 et L_2 ce qui est confirmé par la forme asymétrique de l'alliage (Figure 185-b).

- L'épaisseur de la couche de réaction dans la zone de l'interface en contact avec le liquide L_2, étant plus élevée que celle dans la zone en contact avec L_1 (voir section 5.3, chapitre 4) confirme que le liquide L_2 était plus longtemps en contact avec le substrat que le liquide L_1.

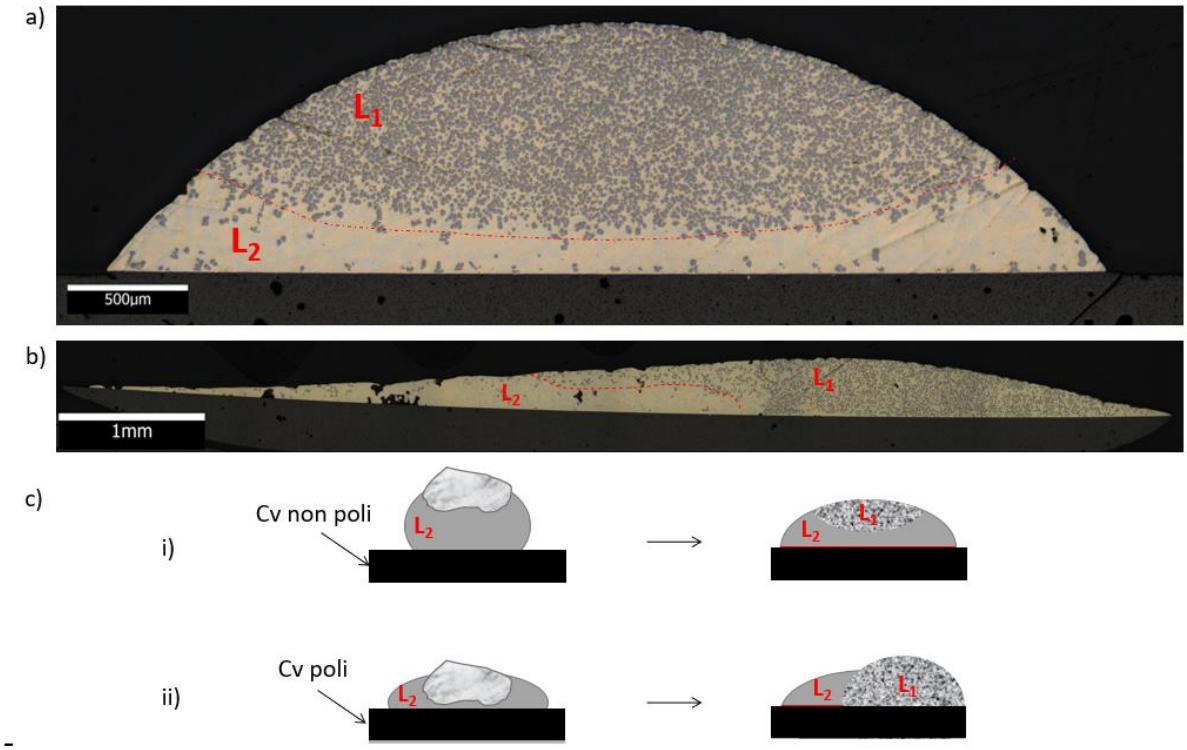


Figure 185 Configuration du système alliage Ag-Cu-In-Ti/carbone vitreux, a) dans le cas du carbone vitreux non poli, 830°C-2min, b) dans le cas du carbone vitreux poli, 740°C/30min et c) Evolution schématique du système Ag-Cu-In-Ti/Cv lors du mouillage i) sur le Cv non poli et ii) sur le Cv poli

Références des annexes du chapitre 4

Ali, M., Knowles, K.M., Mallinson, P.M., Fernie, J.A., 2016. Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active braze alloys. Acta Mater. 103, 859–869. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.019

Andrieux, J., Dezellus, O., Bosselet, F., Sacerdote-Peronnet, M., Sigala, C., Chiriac, R., Viala, J.C., 2008. Details on the Formation of Ti2Cu3 in the Ag-Cu-Ti System in the Temperature Range 790 to 860 °C. J. Phase Equilibria Diffus. 29, 156–162. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9247-6

Asthana, R., Singh, M., Sobczak, N., 2010. Wetting behavior and interfacial microstructure of palladium- and silver-based braze alloys with C–C and SiC–SiC composites. J. Mater. Sci. 45, 4276–4290. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4647-5

Bahari, Z., Elgadi, M., Rivet, J., Dugué, J., 2009. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram. J. Alloys Compd. 477, 152–165. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030

Barsoum, M.W., Yaroschuk, G., Tyagi, S., 1997. FABRICATION AND CHARACTERIZATION (M = Ti, Zr, Hf AND Nb) 37, 9.

Berbecaru, A., Schuster, J.C., 2005. The Liquidus Surface of the Ternary System Cu-In-Ti. Mater. Sci. Forum 502, 95–98. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.502.95

Bortolozo, A.D., Sant'Anna, O.H., dos Santos, C.A.M., Machado, A.J.S., 2007. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti2InC compound. Solid State Commun. 144, 419–421. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028

Bougiouri, V., Voytovych, R., Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2007. Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions. J. Mater. Sci. 42, 2016–2023. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1483-8

Chen, Y.-Y., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., 2000. The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 11, 279–283. https://doi.org/10.1023/A:1008917530144

Dezellus, O., 2000. Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif (Material Chemistry). Institut National Polytechnique de Grenoble.

Dezellus, O., Arroyave, R., Fries, S.G., 2011. Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system. Int. J. Mater. Res. 102, 286–297. https://doi.org/10.3139/146.110472

Dezellus, O., Eustathopoulos, N., 2010. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. J. Mater. Sci. 45, 4256–4264. https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at high temperatures, 1st ed. ed, Pergamon materials series. Pergamon, Amsterdam ; New York.

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

Fu, W., Hu, S.P., Song, X.G., Li, J.X., Cao, J., Feng, J.C., Wang, G.D., 2017. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. Carbon 121, 536–543. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.030

Ganguly, A., Barsoum, M.W., Schuster, J., 2005. The 1300oC Isothermal Section in the Ti-In-C Ternary Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88, 1290–1296. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00240.x

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., Cleaves, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (Eds.), 2011. Encyclopedia of Astrobiology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Harris, P.J.F., 2013. Fullerene-like models for microporous carbon. J. Mater. Sci. 48, 565–577. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1

Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., 1996. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. Metall. Mater. Trans. B 27, 810–828. https://doi.org/10.1007/BF02915611

Hula, R.C., Edtmaier, C., Holzweber, M., Hutter, H., Eisenmenger-Sittner, C., 2010. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. Appl. Surf. Sci. 256, 4697–4701. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.075

Ikeshoji, T.-T., 2013. Brazing of carbon–carbon (C/C) composites to metals, in: Advances in Brazing. Elsevier, pp. 394–420. https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.394

Li, Y., Bai, P., 2011. The microstructural evolution of Ti2SnC from Sn–Ti–C system by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29, 751–754. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.007

Li, Y., Bai, P., Liu, B., 2011. Effect of C/Ti ratio on self-propagating high-temperature synthesis reaction of Sn–Ti–C system for fabricating Ti2SnC ternary compounds. J. Alloys Compd. 509, L328–L330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.062

Liu, C., Klotz, U.E., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F., 2005. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System. Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 136, 1921–1930. https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x

Mehrer, H., 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer series in solid state science. Springer, Berlin ; New York.

Moon, K.-W., Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Biancaniello, F.S., Handwerker, C.A., 2000. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. J. Electron. Mater. 29, 1122–1136. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x

Mortimer, D.A., Nicholas, M., 1970. The wetting of carbon by copper and copper alloys. J. Mater. Sci. 5, 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633

Nalagatla, D.R., 2007. INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS OF COPPER SUBSTRATE ON WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN SOLDER ALLOYS 126.

Okamoto, H., 2010. Sn-Ti (Tin-Titanium). J. Phase Equilibria Diffus. 31, 202–203. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2

Ouabadi, N., Gauthier-Brunet, V., Cabioc'h, T., Bei, G.-P., Dubois, S., 2013. Formation Mechanisms of Ti_3SnC_2 Nanolaminate Carbide Using Fe as Additive. J. Am. Ceram. Soc. n/a-n/a. https://doi.org/10.1111/jace.12427

Philibert, J., 1985a. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Philibert, J., 1985b. Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographies de physique. Editions de Physique, Les Ulis, France.

Rado, C., Drevet, B., Eustathopoulos, N., 2000. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system. Acta Mater. 48, 4483–4491. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00235-4

Shein, I.R., Ivanovskiĭ, A.L., 2009. Electronic and elastic properties of the superconducting nanolaminate Ti2InC. Phys. Solid State 51, 1608–1612. https://doi.org/10.1134/S1063783409080149

Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K.N., Lucas, J.P., 2000. The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints. J. Electron. Mater. 29, 1307–1311. https://doi.org/10.1007/s11664-000-0130-4

Sun, H.-Y., Kong, X., Sen, W., Yi, Z.-Z., Wang, B.-S., Liu, G.-Y., 2014. Effects of different Sn contents on formation of Ti2SnC by self-propagating high-temperature synthesis method in Ti-Sn-C and Ti-Sn-C-TiC systems. Mater. Sci.-Pol. 32, 696–701. https://doi.org/10.2478/s13536-014-0252-7

Tang, Y., Li, G., 2012. Thermodynamic Study of Sn-Ag-Ti Active Filler Metals. Phys. Procedia 25, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.045

Venkatraman, M., Neumann, J.P., 1988. The Cr−Sn (Chromium-Tin) system. J. Phase Equilibria 9, 159–162. https://doi.org/10.1007/BF02890556

Voytovych, R., Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., 2007. Reactive vs non-reactive wetting of ZrB2 by azeotropic Au–Ni. Acta Mater. 55, 6316–6321. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.037

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006a. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006b. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Voytovych, R., Robaut, F., Eustathopoulos, N., 2006c. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. Acta Mater. 54, 2205–2214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048

Yin, F., Tedenac, J.-C., Gascoin, F., 2007. Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system. Calphad 31, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003

Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., 2009. Low-temperature instability of Ti_2SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. J. Mater. Res. 24, 39–49. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012

Résumé

Dans ce travail nous avons réalisé une étude expérimentale du mouillage réactif du carbone vitreux par des alliages réactifs dans l'objectif d'approfondir la compréhension des phénomènes de mouillage et de réactivité interfaciale pour des applications en brasage du carbone vitreux. Les systèmes choisis pour cette l'étude sont composés d'un substrat de carbone vitreux et deux types d'alliages liquides : des alliages à basse température de fusion et des alliages à moyenne température de fusion. Ces alliages sont constitués d'une matrice non-réactive (essentiellement Sn pour les alliages à basse température de fusion et Ag-Cu-In pour les alliages à moyenne température de fusion) et d'un soluté réactif formant un carbure mouillable (Ti ou Cr). La cinétique d'étalement de ces alliages sur le carbone vitreux est étudiée en fonction de différents paramètres ; température, état de surface du substrat et teneur de l'alliage en élément réactif. Les produits réactionnels formées sont caractérisées par MEB, MET/ASTAR et DRX et les mécanismes de formation de ces produits sont proposés. Des expériences d'optimisation de brasage homogène du carbone par les alliages à moyenne température de fusion sont présentées et d'autres expériences préliminaires pour le brasage homogène et hétérogène par les alliages à basse température de fusion sont proposées ouvrant sur les perspectives de ce travail de thèse.

Summary

In this work we performed an experimental study of the reactive wetting of vitreous carbon by reactive alloys in order to deepen the understanding of the wetting and interfacial reactivity phenomena for brazing applications. The systems chosen for this study are composed of a vitreous carbon substrate and two types of liquid alloys: low melting point alloys and medium melting point alloys. These alloys are composed of a non-reactive matrix (essentially Sn for low-melting point alloys and Ag-Cu-In for medium-melting point alloys) and a reactive solute forming a wettable carbide (Ti or Cr). The kinetics of the spreading of these alloys on the vitreous carbon is studied according to different parameters; temperature, surface finish of the substrate and reactive element content. The reaction products formed are characterized by SEM, TEM/ASTAR and XRD and the formation mechanisms of these products are proposed. Experiments on the optimization of homogeneous carbon brazing by medium melting point alloys are presented and other preliminary experiments for homogeneous and heterogeneous brazing by low melting point alloys are proposed, opening on the prospects of this thesis work.