



**HAL**  
open science

# Vieillissement thermique de la structure nanoporeuse de l'Ag fritté pour le report de puces des modules d'électronique de puissance : nanotomographie in situ, rôle d'une interface et simulation du comportement mécanique

Kokouvi Happy N'Tsouaglo

## ► To cite this version:

Kokouvi Happy N'Tsouaglo. Vieillissement thermique de la structure nanoporeuse de l'Ag fritté pour le report de puces des modules d'électronique de puissance : nanotomographie in situ, rôle d'une interface et simulation du comportement mécanique. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2022. Français. NNT : 2022ESMA0010 . tel-03813616

**HAL Id: tel-03813616**

**<https://theses.hal.science/tel-03813616>**

Submitted on 13 Oct 2022

**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.

# THESE

Pour l'obtention du Grade de  
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET  
D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :  
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique

Secteur de Recherche :  
Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

Présentée par :

**Kokouvi Happy N'TSOUAGLO**

\*\*\*\*\*

**Vieillessement thermique de la structure nanoporeuse de l'Ag fritté pour le report  
de puces des modules d'électronique de puissance : nanotomographie *in situ*,  
rôle d'une interface et simulation du comportement mécanique**

\*\*\*\*\*

Directeur de thèse : Xavier MILHET  
Co-encadrant : Loïc SIGNOR

\*\*\*\*\*

Soutenue le 20 Juillet 2022

devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

## JURY

**Président :**

LEFEBVRE Stéphane, Professeur des universités, CNAM Paris

**Rapporteurs :**

LIMODIN Nathalie, Directrice de Recherche CNRS, LaMcube

RICHARD Caroline, Professeure des universités, Université de Tours

**Membres du jury :**

DARTOIS Sophie, Maître de conférences, Sorbonne université

MILHET Xavier, Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers

SIGNOR Loïc, Maître de Conférences, ISAE-ENSMA



## **Remerciements**

Cette thèse s'est déroulée à l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (ENSMA). Les essais tomographiques ont été réalisés à SLAC National Laboratory (Menlo Park, CA, USA) et les calculs ont été réalisés sur le calculateur du Mésocentre de calcul SPIN Poitou-Charentes. Je tiens à témoigner ma gratitude aux personnes qui ont rendu possible la réalisation de ces travaux.

Mes remerciements vont à mes encadrants Xavier MILHET et Loïc SIGNOR pour la belle confiance qu'ils m'ont accordée depuis le début de cette thèse ainsi que pour leur soutien scientifique et humain tout au long de ces années.

Je remercie également chacun des membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mes travaux : à Nathalie LIMODIN et Caroline RICHARD pour avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteur du manuscrit, ainsi qu'à Stéphane LEFEBVRE et Sophie DARTOIS pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Un grand merci à Azdine NAIT-ALI, Jérôme COLIN, Juan CREUS, Mikael GUEGUEN, Pascal GADAUD et Marc LEGROS pour leur précieuse aide lors de la préparation des échantillons, de la réalisation des essais tomographiques et d'analyse d'images.

Je tiens à remercier tout le personnel de l'équipe ENDO de l'institut P' notamment les secrétaires, informaticiens, collègues doctorants pour les services rendus, pour le cadre de travail et pour avoir fait en sorte que cette aventure humaine soit agréable.

J'adresse également mes remerciements à tous mes amis ou proches qui ont, en quelque sorte, chacun dans leur mesure, contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Enfin, j'aimerais dire merci à ma famille : mon papa, ma maman, mes frères et mes sœurs pour leur soutien sans faille et leurs encouragements tout au long de mon parcours scolaire.

Merci à toutes et à tous !!!



## Sommaire

<b>Notations.....</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	4
<b>1 Contexte et état de l'art .....</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction .....	5
1.2 Electronique de puissance .....	5
1.2.1 Module de puissance .....	6
1.2.2 Différents alliages de brasage électronique .....	8
1.2.3 Mode de défaillance des assemblages par brasure .....	10
1.2.4 Solutions alternatives d'assemblage électronique .....	12
1.3 Frittage des particules d'Ag.....	19
1.3.1 Propriétés physiques et chimiques de l'Ag.....	19
1.3.2 Préparation de la pâte d'Ag .....	20
1.3.3 Frittage.....	23
1.3.4 Paramètres influençant le frittage des particules d'Ag.....	26
1.4 Propriétés mécaniques de la pâte d'Ag frittée .....	27
1.4.1 Propriétés élastiques de la pâte d'Ag frittée en fonction des conditions d'élaboration..	27
1.4.2 Influence du substrat sur les propriétés élastiques de l'Ag fritté .....	35
1.4.3 Evolution des propriétés mécaniques de l'Ag fritté lors du vieillissement en température.....	37
1.5 Caractérisation de la structure poreuse de l'Ag fritté .....	40
1.5.1 Caractérisation de la structure poreuse en 2D .....	40
1.5.2 Caractérisation de la structure poreuse en 3D .....	44
1.5.3 Influence du substrat sur la structure poreuse de l'Ag fritté.....	49
1.6 Conclusion .....	49

1.7	Références bibliographiques.....	51
<b>2</b>	<b>Matériau et techniques expérimentales .....</b>	<b>59</b>
2.1	Introduction .....	59
2.2	Matériau d'étude .....	59
2.2.1	Méthode d'élaboration .....	59
2.2.2	Analyse DSC et de la perte de masse .....	60
2.2.3	Protocole de frittage de la pâte d'Ag.....	62
2.3	Généralités sur la tomographie à rayons X.....	63
2.3.1	Principe de la tomographie RX .....	63
2.3.2	Génération du rayonnement X.....	64
2.3.3	Interaction des RX avec la matière.....	65
2.4	Paramètres tomographiques et de vieillissement utilisés.....	66
2.4.1	Techniques expérimentales .....	66
2.4.2	Conditions d'expérience choisies .....	68
2.5	Types d'échantillons.....	69
2.5.1	Réalisation des échantillons d'Ag fritté pour la tomographie .....	69
2.5.2	Réalisation des échantillons présentant une interface Ag/Cu.....	70
2.6	Reconstruction du volume 3D .....	74
2.6.1	Principales méthodes d'alignement existantes.....	75
2.6.2	Méthode d'alignement utilisée .....	76
2.7	Segmentation .....	78
2.7.1	Segmentation d'image 3D avec le logiciel Avizo .....	80
2.7.2	Qualité de la segmentation .....	84
2.8	Conclusion.....	86
2.9	Références bibliographiques.....	87
<b>3</b>	<b>Caractérisation 3D <i>in situ</i> de la microstructure au cours du vieillissement .....</b>	<b>93</b>

3.1	Introduction .....	93
3.2	Etude 3D préliminaire .....	93
3.3	Microstructure avant vieillissement de l'Ag fritté.....	96
3.3.1	Caractérisation 3D de la structure poreuse de l'Ag fritté.....	96
3.3.2	Discussion .....	101
3.4	Evolution générale de la microstructure au cours du vieillissement .....	102
3.4.1	Evolution de la densité au cours vieillissement.....	103
3.4.2	Evolution du volume moyen des pores.....	105
3.4.3	Evolution du nombre de pores.....	111
3.4.4	Evolution de la sphéricité des pores .....	115
3.5	Etudes par catégories de pores.....	117
3.5.1	Evolution des PP .....	118
3.5.2	Evolution des GP.....	124
3.6	Effet de l'interface Cu sur l'évolution de la microstructure .....	129
3.7	Discussion.....	131
3.7.1	Evolution de la microstructure poreuse à l'échelle des pores .....	131
3.7.2	Densité.....	134
3.7.3	Evolution des pores dans le système nu et revêtu/mixte .....	136
3.7.4	Estimation de l'énergie d'activation $Q_{E-nu}$ et $Q_{E-Cu}$ .....	142
3.7.5	Croissance de grains d'Ag .....	145
3.7.6	Flux atomiques locaux.....	146
3.8	Conclusion .....	150
3.9	Références bibliographiques.....	152
<b>4</b>	<b>Influence de la structure poreuse sur le comportement mécanique de l'Ag fritté : Simulation numérique .....</b>	<b>157</b>
4.1	Introduction .....	157
4.2	Etat de l'art : modélisation micromécanique des matériaux poreux .....	157



4.2.1	Généralités sur l'homogénéisation .....	158
4.2.2	Approches en champs moyens .....	161
4.2.3	Approches en champs complets .....	164
4.3	Description des simulations éléments finis .....	167
4.3.1	Définition des modèles EF .....	167
4.3.2	Procédure d'homogénéisation numérique .....	171
4.4	Microstructures expérimentales et virtuelles .....	174
4.4.1	Images 3D expérimentales .....	174
4.4.2	Génération des images virtuelles .....	175
4.5	Comportement élastique effectif .....	178
4.5.1	Résultats obtenus pour les deux images 3D expérimentales .....	178
4.5.2	Evolution du comportement élastique effectif en fonction de la porosité .....	182
4.5.3	Effet de la distribution et de la morphologie des pores sur les propriétés effectives ..	184
4.5.4	Synthèse et discussion .....	185
4.6	Analyse de la distribution des contraintes dans le matériau Ag .....	188
4.6.1	Moyennes et écarts types des contraintes .....	188
4.6.2	Distribution des contraintes dans Ag .....	189
4.6.3	Prévision de la limite d'élasticité macroscopique .....	193
4.7	Vers l'étude de configurations plus réalistes .....	195
4.7.1	Contraintes locales et évolution microstructurale ? .....	196
4.7.2	Simulation des contraintes thermiques sur un système Cu/Ag poreux/Cu .....	197
4.8	Conclusion .....	201
4.9	Références bibliographiques .....	202
	<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>209</b>
	<b>Annexe .....</b>	<b>213</b>

## Notations

CTE	: Coefficient de dilatation thermique
EF	: Élément fini
RX	: Rayon X
E-nu	: Échantillon d'Ag fritté non revêtu
E-Cu	: Échantillon d'Ag fritté revêtu du cuivre
E-mixte	: Échantillon d'Ag fritté mi-revêtu
$t_{crit}$	: Temps critique
PP	: Petit pore
GP	: Gros pore
$\bar{\sigma}, \bar{\Sigma}$	: Tenseur de contraintes locales, macroscopiques
$\bar{\varepsilon}, \bar{E}$	: Tenseur de déformations locales, macroscopiques
$\bar{\bar{C}}$	: Tenseur d'ordre 4 de modules élastiques
$\bar{\bar{S}}$	: Tenseur d'ordre 4 de complaisances élastiques
E	: Module de Young
$\mu$	: Module de cisaillement
$\nu$	: Coefficient de Poisson



## Introduction générale

Ces dernières années, grâce aux progrès connus par le domaine de l'électronique de puissance, on assiste à un essor des véhicules électriques et hybrides, des technologies de cinquième génération, et d'autres applications de conversion d'énergie. L'électronique de puissance, branche de l'électrotechnique traitant les puissances élevées, concerne les dispositifs permettant de convertir l'énergie électrique disponible sous une forme donnée en une autre. L'un de ses principaux composants qui lui assure cette fonction de conversion d'énergie est le module de puissance (Figure 1). Ce dernier est principalement constitué d'une puce semi-conductrice qui est reportée sur un substrat et le tout posé sur un support (semelle).

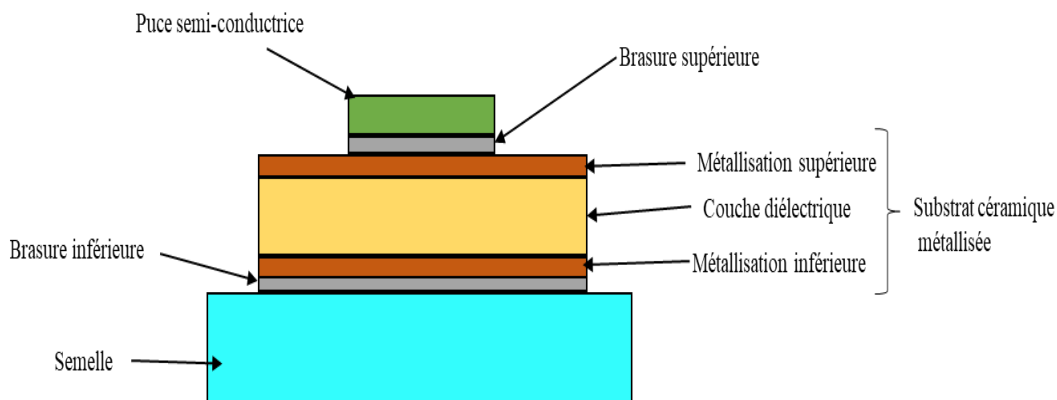


Figure 1 : Représentation simplifiée d'un module de puissance

Ce progrès rapide de l'électronique de puissance, dû au confort qu'offrent les nouveaux véhicules et appareils électroniques mais aussi à la nécessité de réduire les émissions de gaz responsables de l'effet de serre, impose des exigences élevées auxquelles peu de technologies électroniques classiques sont capables de résister et/ou de respecter. Par conséquent, l'industrie électronique est confrontée à deux grands verrous :

- i) En premier lieu, la norme RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), une directive européenne, vise à limiter l'utilisation des matériaux dangereux dont ceux à base de plomb (Pb), souvent utilisés dans l'industrie électronique pour la réalisation des brasures [1]-[3].
- ii) Le second problème est lié à l'environnement thermique sévère auquel sont exposés les systèmes électriques, notamment dans le domaine des transports compte tenu de l'arrivée sur le marché de nouveaux composants semi-conducteurs tels que les Carbures de Silicium (SiC), induisant des températures de fonctionnement très

élevées (pouvant atteindre 350°C), mais plus performants que les puces classiques en Silicium (Si) [4], [5].

La recherche de performance tend donc à remplacer les systèmes électroniques classiques par des nouveaux systèmes respectant les normes écologiques et sanitaires mais aussi fonctionnant à hautes températures. Ainsi, les alliages de report de puce par brasure - principalement l'alliage d'étain/plomb (SnPb) - ont été progressivement remplacés par d'autres alternatives, majoritairement les alliages d'étain/argent/cuivre (SnAgCu ou simplement SAC) dont les éléments ne posent pas de problèmes spécifiques à l'environnement. Cependant, ces alternatives ne sont pas compatibles avec les nouvelles puces en SiC car ils ne fonctionnent qu'à température modérée (généralement inférieure à 200°C). Il devient donc important de trouver de nouvelles solutions technologiques pour réaliser l'assemblage des composants électroniques avec des matériaux présentant de bonnes propriétés électriques et thermiques.

Parmi toutes les solutions émergentes, le frittage de pâte d'argent (Ag) apparait comme un candidat prometteur en raison des propriétés - très intéressantes - de l'Ag [6]–[8]. Cependant, compte tenu des contraintes industrielles exigeant une technique d'assemblage à basse température (inférieure à 300°C), à basse pression et dans un délai très court (production d'un maximum de pièces dans un temps donné), les conditions de frittage de la pâte d'Ag conduisent à une microstructure poreuse, connue pour altérer les propriétés du matériau et dont l'évolution au cours du vieillissement est assez peu connue.

L'objectif principal de cette thèse est ainsi d'étudier l'évolution de la microstructure de l'Ag fritté au cours du vieillissement thermique à différentes températures proches des conditions de fonctionnement (200°C-350°C). On s'intéresse particulièrement à l'influence du substrat (matériau en contact direct avec l'Ag fritté) sur l'évolution de la microstructure poreuse. Enfin, une démarche par simulation numérique en champs complets par éléments finis (EF) est proposée afin d'étudier l'influence de la structure poreuse sur le comportement mécanique de l'Ag fritté.

Afin de parvenir à ces objectifs, ce manuscrit sera organisé en quatre chapitres distincts.

Le premier chapitre propose un état de l'art sur l'électronique de puissance et portera principalement sur les différentes techniques d'assemblage classiques des modules de puissance. Nous présenterons également les nouvelles techniques d'assemblage alternatives aux solutions classiques en montrant en quoi la technique utilisant le frittage de pâte d'Ag est

l'une des plus prometteuses. Les résultats importants portant sur la structure et les propriétés de l'Ag fritté seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes techniques et méthodes expérimentales utilisées dans ces travaux. Toutes les étapes liées à l'élaboration des échantillons, aux essais de vieillissement (*in situ* en nanotomographie à rayons X), ainsi que les techniques de traitement et d'analyse d'images seront présentées. L'ensemble de ces moyens a permis une caractérisation quantitative de la structure nanoporeuse 3D du matériau et de son évolution au cours du vieillissement.

Les résultats obtenus durant les essais de vieillissement et les analyses portant sur la caractérisation microstructurale seront présentés et discutés dans le troisième chapitre. Un accent particulier sera mis sur le rôle de l'interface Cu/Ag sur l'évolution microstructurale (le cuivre étant l'un des constituants le plus utilisé comme substrat électronique).

Le quatrième chapitre sera consacré à la mise en place de simulations numériques en champs complets - en utilisant la méthode EF - pour étudier le comportement effectif linéaire des microstructures poreuses 3D d'Ag fritté identifiées expérimentalement ou générées numériquement.

Enfin, une conclusion générale reprend les principaux points marquants de cette étude. Un ensemble de perspectives soulevées par ces travaux seront proposées afin d'orienter les futures recherches sur le sujet.

## Références bibliographiques

- [1] A. Turner et M. Filella, « Lead in plastics – Recycling of legacy material and appropriateness of current regulations », *J. Hazard. Mater.*, vol. 404, p. 124131, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124131.
- [2] N. Alayli, A. Girard, F. Schoenstein, P.-R. Dahoo, K. L. Tan, et J. M. Morelle, « Etude du frittage de particules d'argent pour la connexion dans un système électronique de puissance », *Matériaux* 2010, oct 2010.
- [3] S. Menon, E. George, M. Osterman, et M. Pecht, « High lead solder (over 85 %) solder in the electronics industry: RoHS exemptions and alternatives », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no 6, p. 4021-4030, juin 2015, doi: 10.1007/s10854-015-2940-4.
- [4] L. F. S. Alves, P. Lefranc, P.-O. Jeannin, et B. Sarrazin, « Review on SiC-MOSFET devices and associated gate drivers », in *2018 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, févr. 2018, p. 824-829. doi: 10.1109/ICIT.2018.8352284.
- [5] J. Biela, M. Schweizer, S. Waffler, et J. W. Kolar, « SiC versus Si—Evaluation of Potentials for Performance Improvement of Inverter and DC–DC Converter Systems by SiC Power Semiconductors », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 58, n° 7, p. 2872-2882, juill. 2011, doi: 10.1109/TIE.2010.2072896.
- [6] K. S. Siow, « Are Sintered Silver Joints Ready for Use as Interconnect Material in Microelectronic Packaging? », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no 4, p. 947-961, avr. 2014, doi: 10.1007/s11664-013-2967-3.
- [7] G. Bai, « Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection », *Thèse de doctorat, Virginia State University*, oct. 2005.
- [8] V. R. Manikam et K. Y. Cheong, « Die Attach Materials for High Temperature Applications: A Review », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 1, no 4, p. 457-478, avr. 2011, doi: 10.1109/TCPMT.2010.2100432

# 1 Contexte et état de l'art

## 1.1 Introduction

Dans ce chapitre, après une brève description du contexte des modules de puissance et de leurs constituants, les différentes techniques d'assemblage classiques et alternatives des composants électroniques seront présentées. Les avantages et les limites de chacune de ces techniques seront également abordés. Enfin, on s'intéressera particulièrement à la technique de frittage de pâte d'Ag en présentant la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau fritté en fonction des conditions d'élaboration mais aussi leurs évolutions au cours du vieillissement.

## 1.2 Electronique de puissance

L'électronique de puissance est la partie du génie électrique qui concerne les dispositifs permettant de convertir l'énergie électrique disponible sous une forme donnée (continue, alternatif, basse ou haute etc.) en une autre. La Figure 1.1 représente un schéma synoptique d'un dispositif d'électronique de puissance.

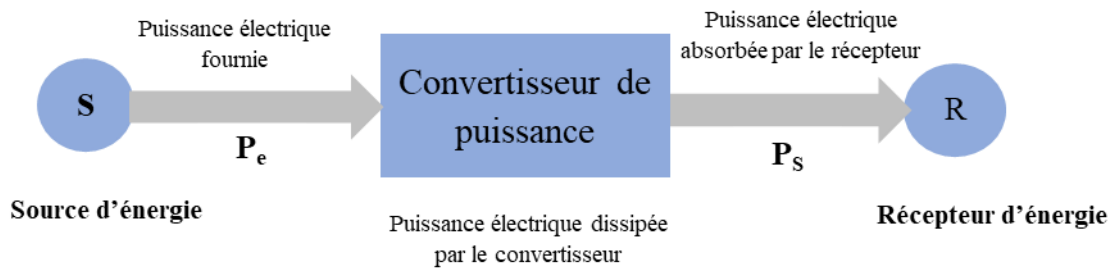


Figure 1.1 : Schéma synoptique d'un dispositif d'électronique de puissance

Apparus au XXe siècle, les composants d'électronique de puissance ont connu des progrès majeurs. Grâce à eux, l'électronique de puissance a pris une importance considérable dans tous les domaines de l'électricité industrielle. La Figure 1.2 donne quelques repères d'évènements principaux qui ont amené l'électronique de puissance vers des solutions innovantes ou renouvelées [1].



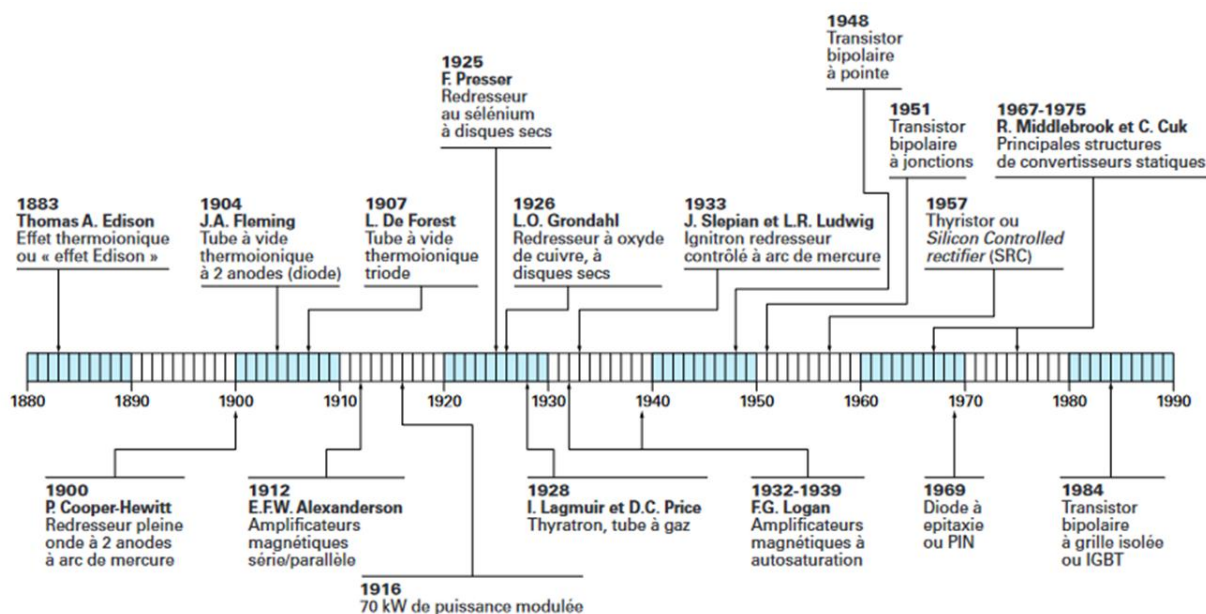


Figure 1.2 : Quelques repères forts du développement de l'électronique de puissance [1]

Ce progrès rapide de l'électronique de puissance dans les différents domaines industriels est dû fondamentalement à l'évolution de la performance de ses composants.

### 1.2.1 Module de puissance

Le module de puissance est régulièrement utilisé en électronique pour réaliser des circuits de conversion d'énergie. Il est principalement constitué de quatre éléments : la puce semi-conductrice, le matériau de report, le substrat et la semelle (cf. Figure 1). Chacun de ses éléments joue un rôle bien défini.

- **Les puces semi-conductrices** sont les éléments actifs qui réalisent la fonction électrique d'un module de puissance. Elles sont constituées, d'une part d'un matériau semi-conducteur dont l'épaisseur est de quelques centaines de micromètres, d'autre part de deux métallisations de quelques micromètres. Les matériaux semi-conducteurs utilisés pour les puces sont en grande majorité en Si mais d'autres matériaux ont fait leur arrivée sur le marché ces dernières années comme le SiC ou le nitrure de Gallium (GaN). Les propriétés de ces matériaux déterminent la performance électrique du module de puissance.
- **Le substrat** intègre les pistes conductrices et sert d'isolation électrique entre les puces semi-conductrices et la semelle sur laquelle le module de puissance est posé. D'un point de vue thermomécanique, il permet d'homogénéiser les coefficients de dilatation thermique ou *coefficient of thermal expansion* (CTE) entre la semelle et les puces [2].

Il faut noter qu'une différence entre les CTE engendre des contraintes entre les éléments au cours du fonctionnement du système. Il existe principalement trois formes de substrats : les substrats métalliques isolés, les substrats céramiques métallisés et les substrats céramiques brasés.

- **La semelle** assure le maintien mécanique de l'assemblage. Elle assure également l'épanouissement du flux de chaleur produit par les puces pour permettre une évacuation des calories plus efficacement. Par ailleurs, une semelle doit être choisie en prenant en compte ses propriétés mécaniques (un CTE proche des constituants de l'assemblage, une bonne rigidité et une masse faible...) et thermiques (une excellente conductivité thermique). Très souvent les semelles sont en cuivre pour leur faible coût, mais il existe des semelles en AlSiC (matrice d'aluminium renforcée de particules de carbure de silicium), en cuivre tungstène (CuW), en cuivre molybdène (CuMo) ou en kovar (Ni/Fe) [3].
- **Le matériau de report** permet d'assembler l'ensemble des éléments du module de puissance en assurant à la fois les interfaces électriques, thermiques et mécaniques. Il est donc l'un des éléments clés pour assurer une bonne fiabilité du module de puissance. Le matériau doit donc posséder une bonne tenue mécanique, une bonne conductivité thermique et électrique ainsi qu'un CTE proche des éléments assemblés. Il se présente généralement sous forme de pâte, de crème ou de préforme contenant des alliages et différents additifs. Il existe une grande variété de matériau de report avec chacun des avantages et des limites.

Le matériau de report étant l'un des éléments clés assurant une bonne fiabilité du module de puissance, il doit donc être choisi avec beaucoup de précautions. Avec l'expansion des domaines d'application de l'électronique de puissance et l'interdiction de plusieurs matériaux tels que le plomb, souvent utilisés pour le report classique, de nouveaux matériaux ainsi que de nouvelles techniques d'assemblage voient de plus en plus le jour.

Dans la section suivante, les différents matériaux classiques utilisés pour le report de puce en électronique de puissance ainsi que les problèmes auxquels ces derniers sont confrontés seront présentés.

## 1.2.2 Différents alliages de brasage électronique

Le brasage est une technique traditionnelle pour l'assemblage des modules de puissance. Elle consiste à faire un dépôt d'un alliage de brasure par sérigraphie entre les deux éléments à assembler puis solidariser l'ensemble suivant un profil de température adapté à l'alliage. La température d'élaboration doit dépasser celle du liquidus (pour créer une goutte liquide) puis redescendre sous cette température de transition afin de solidariser le joint. La Figure 1.3 montre un exemple de diagramme de phase et de profil de fusion d'un alliage SnPb. Le contrôle de profil de fusion a pour but de limiter la formation d'intermétalliques qui peuvent fragiliser la brasure [4]. Après la refusion de l'ensemble, vient ensuite l'étape de refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante [2].

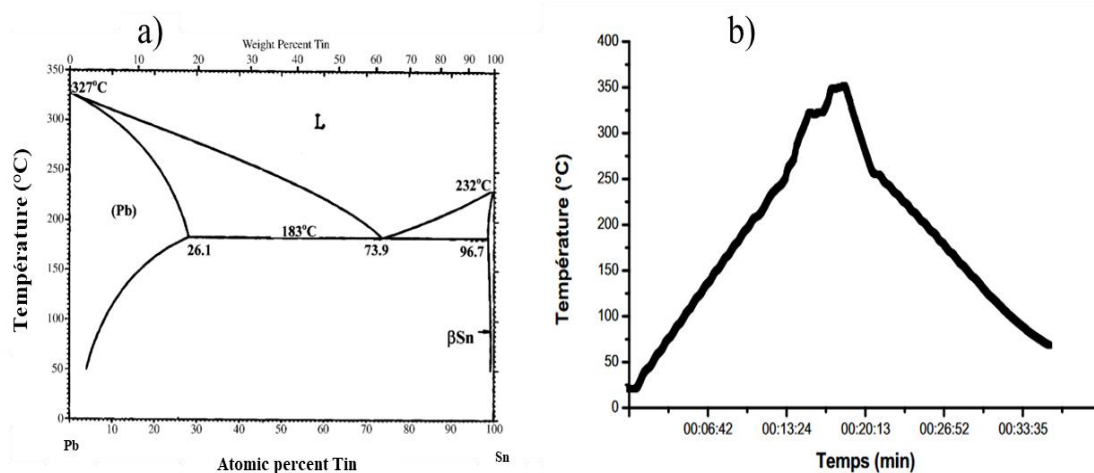


Figure 1.3 :a) Diagramme de phase d'un alliage SnPb, b) Exemple de profil de fusion d'un alliage Sn5Pb95 [4], [5]

Les différents types de brasures conventionnelles peuvent être regroupés en deux catégories : les brasures traditionnelles à base de plomb (basse et haute température) et les brasures sans plomb (basse et haute température).

### 1.2.2.1 Brasures traditionnelles à base de plomb (basse et haute température)

Dans le domaine électronique, l'alliage SnPb est le mélange le plus souvent utilisé pour l'assemblage. Le composé 63Sn/37Pb dont la température de fusion est modérée (cf. diagramme de phase : Figure 1.3) est le plus utilisé. Toutefois, il n'est pas adapté pour des applications à haute température car sa température de refusion n'excède pas 130°C [2]. Pour une utilisation à haute température (supérieure à 180°C), des alliages à très forte teneur en

plomb sont nécessaires. Le Tableau 1.1 regroupe les alliages à base de SnPb très souvent utilisés pour le brasage en électronique avec leurs différentes propriétés.

Tableau 1.1 : Propriétés des alliages de brasures à base d'étain et de plomb [2], [6]–[8]

Alliage	Température de fusion (°C)	CTE (ppm/°C)	Conductivité thermique ( $WM^{-1}K^{-1}$ )	Conductivité électrique (S/m)	Module d'Young (GPa)
63Sn/37Pb	183	25	51	6,80E+07	40
95Pb/5Sn	315	28,7	35	-	20
95,5Pb/2,5Ag/2Sn	300	25	23	4,35E+06	13,8

Le plomb étant une substance très dangereuse et toxique pouvant causer des dommages sur le système nerveux et sur le système cardio-vasculaire humain, une directive européenne nommée RoHS a été adoptée en juillet 2006. Cette directive oblige la limitation d'utilisation de six substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Ces six composants sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmuim (Cd), le Chrome hexavalent (CrVI), les Polybromobiphényles (PBB) et les Polybromodiphényléther (PBDE). Cette directive a ainsi contraint de nombreux industriels, notamment ceux du domaine des transports, à se tourner vers les alliages sans plomb pour la réalisation des assemblages électroniques.

### 1.2.2.2 Brasures sans plomb (basse et haute température)

Pour contourner l'utilisation du plomb dans les brasures conventionnelles, des nouvelles brasures sans plomb ont vu le jour. Elles sont majoritairement faites à base d'étain (Sn). La température de fusion de Sn étant 232°C, des éléments d'alliage tels que le bismuth (Bi), l'indium (In), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) ou l'argent (Ag) lui sont généralement rajoutés pour diminuer la température de fusion de l'alliage et ainsi limiter la température d'élaboration. Le Tableau 1.2 recense les principaux alliages de brasures sans plomb conventionnellement utilisés.

Tableau 1.2 : Propriétés des alliages de brasures sans plomb [6], [7], [9], [10]

Alliage	Température de fusion (°C)	CTE (ppm/°C)	Conductivité thermique ( $WM^{-1}K^{-1}$ )	Conductivité électrique (S/m)	Module d'Young (GPa)
95,5Sn/4Ag/0,5Cu	216	23	55	6,67E+06	30
96,5Sn/3,5Ag	221	20	30-40	6,67E+06	50
99,3Sn/0,7Cu	227	23	2	6,67E+06	-
58Bi/42Sn	195	15	19	2,86E+06	42
52In/48Sn	215	20	34	6,67E+06	23
77,2Sn/20In/2,8Ag	220	23	55	-	35-50
98,4Bi/2,6Ag	262	-	8	-	-
80Au/20Si	363	12,3	27	-	-

Parmi les alliages de brasures sans plomb, les alliages de type SAC (Sn/Ag/Cu) sont les plus utilisés car, malgré leur point de fusion faible comparativement aux autres alliages, leurs propriétés sont proches de celles des alliages SnPb. De plus, ils ont une bonne mouillabilité et leur approvisionnement est aisé comparativement aux autres alliages sans plomb.

### 1.2.3 Mode de défaillance des assemblages par brasure

Depuis quelques années, les assemblages réalisés avec des brasures classiques sont confrontés à de la fatigue thermomécanique.

#### 1.2.3.1 Fracture des brasures

Le mode de dégradation mécanique le plus classique des matériaux de report est lié aux cyclages thermiques des systèmes électriques au cours de leur vieillissement. En effet, lors du cyclage thermique des modules de puissance, la différence des CTE des matériaux en contact avec le matériau de report engendre des contraintes mécaniques d'origine thermique dans ce dernier. Ces contraintes entraînent la délamination voire la fissure de la brasure (Figure 1.4) [11], [12]. La fissure apparaît généralement dans les angles de la brasure car les sollicitations mécaniques y sont plus importantes [2]. Ces contraintes sont souvent la cause de la défaillance des appareils électriques et électroniques, en particulier lorsque ceux-ci fonctionnent en environnements sévères. Pour éviter ce problème de fissuration, il est préconisé d'utiliser des matériaux ayant des CTE proches les uns des autres.

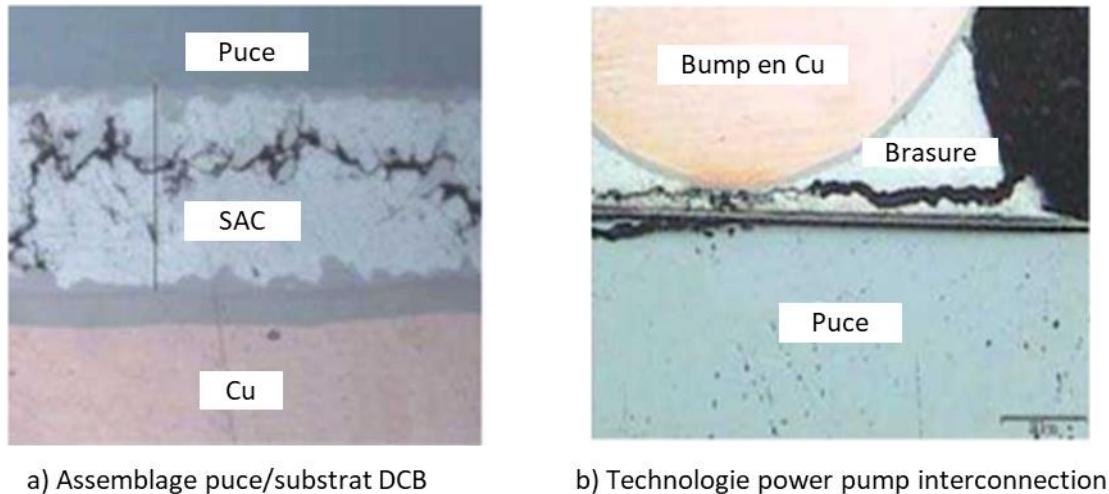


Figure 1.4: Exemple de fissures dans les joints de brasure durant des cyclages thermiques [2], [11], [12]

### 1.2.3.2 Limite de température maximale de fonctionnement des brasures

L'un des éléments fondamentaux impactant la durée de vie des composants d'un module de puissance est la température de fonctionnement. Ainsi, la criticité de l'environnement de fonctionnement des modules de puissance conduit les industriels à définir une limite de température d'emploi des modules de puissance (généralement entre 150°C et 175°C) [13]. Cette limitation est fixée en fonction des propriétés des matériaux constituant le module. La température seuil est souvent déterminée par le matériau possédant les plus faibles propriétés thermomécaniques. Dans le cas des modules de puissance, les semi-conducteurs en Si sont les composants qui limitent la température de fonctionnement entre 150°C et 175°C. Ces dernières années, avec l'arrivée sur le marché de l'électronique des puces en SiC, il est possible de concevoir des modules de puissance à haute fréquence de commutation qui entraînent en retour des températures de fonctionnement très élevées (jusqu'à 600°C environ). Au-delà de ces caractéristiques, les puces en SiC permettent aussi d'améliorer les performances des systèmes électriques notamment en termes d'efficacité énergétique, de réduction de la masse et du volume des convertisseurs des systèmes embarqués. Par conséquent, les brasures classiques ayant généralement une température maximale de fonctionnement limitée à 200°C deviennent les matériaux possédant les plus faibles propriétés du point de vue thermomécaniques dans les modules de puissance. La Figure 1.5 illustre la limite en température des semi-conducteurs en Si, en SiC et la brasure SAC qui est la brasure sans plomb la plus utilisée dans les modules.

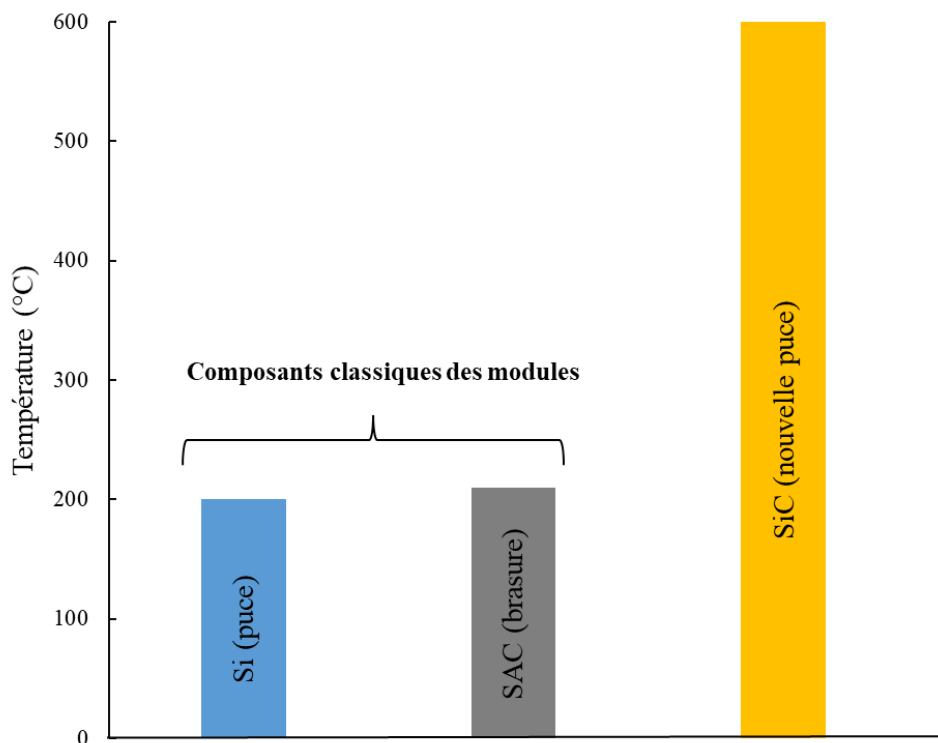


Figure 1.5 : Limites en température des semi-conducteurs et de la brasure SAC (d'après [14], [15])

Face à tous ces défis (augmentation de température de fonctionnement, défaillance thermomécanique, directive européenne RoHS), la recherche autour de nouvelles solutions pour le report de puce a été initiée. L'enjeu est de proposer une ou plusieurs solutions fiables aux industriels afin de continuer l'amélioration des performances.

#### 1.2.4 Solutions alternatives d'assemblage électronique

Pour pallier les différents problèmes décrits précédemment, des nouvelles technologies de report de puces résistantes à hautes températures, alternatives aux brasures classiques, ont été proposées et étudiées. Celles-ci doivent respecter plusieurs critères :

- Point de fusion beaucoup plus élevé que la température de service des composants électroniques
- Température d'élaboration proche de celles utilisées actuellement ( $\sim 240^{\circ}\text{C}$ )
- Faible toxicité pour l'homme et l'environnement
- Conductivités électriques et thermiques élevées
- Stabilité microstructurale au cours du vieillissement thermomécanique
- Bonnes propriétés mécaniques (résistance mécanique élevée, limite d'élasticité élevée, CTE proche de celle du substrat etc.).

Dans les sous-sections suivantes, les différentes techniques d'assemblage alternatives seront présentées ainsi que leurs avantages et limites.

#### 1.2.4.1 Soudage par phase liquide transitoire

Le soudage par diffusion en phase liquide transitoire (*transient liquid phase*) est un procédé d'assemblage qui consiste à faire diffuser une petite quantité d'un métal à bas point de fusion dans un métal à température de fusion élevée. Ce procédé, proche de celui de la brasure traditionnelle est souvent utilisé pour souder de nombreux systèmes métalliques et céramiques ne pouvant pas être soudés par les techniques de soudage par fusion conventionnelles. Cette technique est largement utilisée dans le secteur de la métallurgie depuis des décennies [16]. Comme pour le procédé de brasage, cette technique nécessite une préforme appelée *Transient Liquid Phase Bond*. Cette préforme est placée entre la puce semi-conductrice et le substrat pour ainsi réaliser l'attache des différents éléments. La Figure 1.6 indique les différents éléments mis en jeu dans cette technique d'assemblage [17].

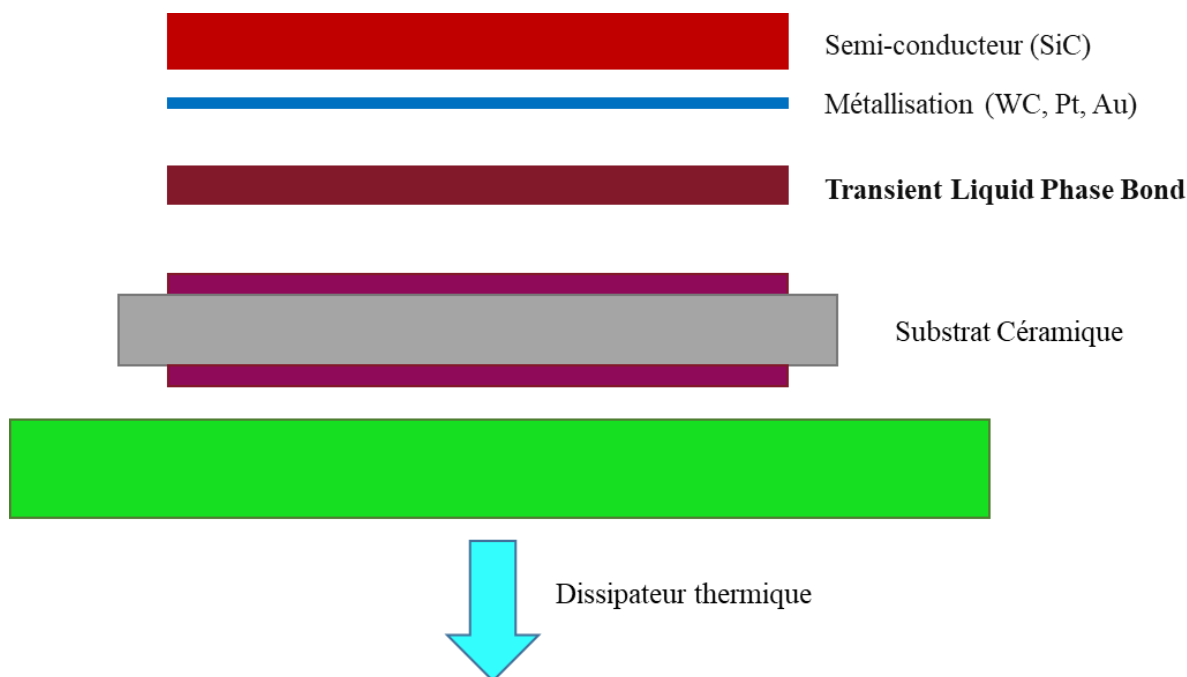


Figure 1.6: Soudure par phase liquide transitoire [17]

Le Tableau 1.3 regroupe les matériaux les plus utilisés pour le soudage par phase liquide transitoire ainsi que leurs températures de procédé d'assemblage et de fusion.



Tableau 1.3 : Température du procédé et de fusion des soudures par phase liquide transitoire [4], [17]

Matériau	Température du procédé d'assemblage (°C)	Température de fusion après procédé (°C)
Au/In	200	495
Au/Sn	450	900
Ag/In	175	880
Ag/Sn	250	600
Cu/In	180	307
Cu/Sn	280	415

Cette technique permet de se passer de l'utilisation du plomb et d'avoir un assemblage ayant une température de fusion très élevée (généralement supérieure à 400 °C). Cependant, les caractéristiques mécaniques de l'assemblage obtenu par ce procédé sont faibles. En effet, la présence d'intermétalliques fragilise mécaniquement l'assemblage, ce qui limite le champ de développement de cette technologie [17]. En outre, la durée du procédé est également assez longue comparativement aux assemblages réalisés avec les alliages traditionnels, ce qui constitue un frein à cette technologie.

#### 1.2.4.2 Collage par adhésifs conducteurs

Les adhésifs conducteurs d'électricité ou tout simplement ECA (*Electrically Conductive Adhesives*) font partie des solutions technologiques alternatives pour l'attache de puce de puissance sur un substrat ou pour l'assemblage d'un substrat sur une semelle. Ils sont composés d'un liant polymérique assurant les propriétés mécaniques du joint ainsi que l'adhérence avec les substrats et d'une charge métallique apportant les propriétés de conduction thermique et électrique. Les polymères thermodurcissables, tels que les résines époxy ou les silicones, sont les matrices les plus courantes tandis que les renforts les plus employés comme charge conductrice sont les particules d'Ag [18].

Il existe deux types d'adhésifs conducteurs suivant la quantité de charge métallique qu'ils contiennent [19] : les adhésifs conducteurs isotropes ou *isotropically conductive adhesives* (ICA) (Figure 1.7a) et les adhésifs conducteurs anisotropes ou *anisotropically conductive adhesives* (ACA) (Figure 1.7b).

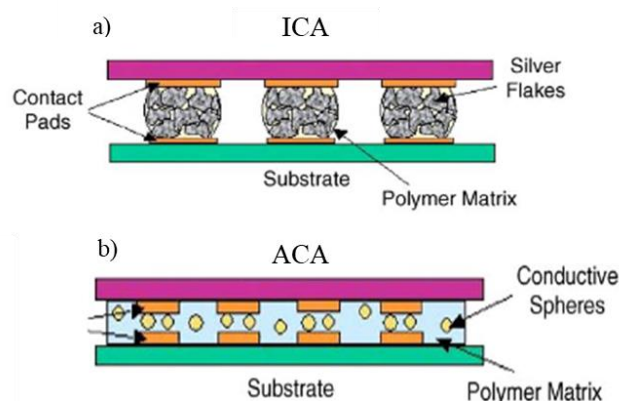


Figure 1.7 : a) Adhésifs conducteurs isotropes (ICA); b) Adhésifs conducteurs anisotropes (ACA)[19]

La différence entre les deux types d'adhésifs repose sur l'orientation des particules d'Ag. Celle-ci en effet, a une influence sur la conductivité électrique des joints dans l'assemblage. Les ICA ont une conductivité électrique identique quel que soit le sens alors que les ACA privilégient un sens de conduction (généralement l'axe Z qui est la normale au plan de collage X , Y) [20].

Le Tableau 1.4 illustre les propriétés moyennes des adhésifs conducteurs comparées à celles des brasures SAC (brasure classique sans plomb la plus utilisée).

Tableau 1.4 : Comparaison des propriétés des adhésifs conducteurs avec celles des brasures SAC [18], [19]

	Adhésif conducteur	Brasure SAC
Température max. de fonctionnement (°C)	200	175
Température d'assemblage (°C)	[150-200]	250
CTE (ppm/K)	50	22
Conductivité thermique (W/m.K)	<20	55
Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ )	<50	15
Module d'Young (GPa)	4	52
Tenue en cisaillement (MPa)	15	40

Les principaux avantages de cette technique d'assemblage sont la simplicité du procédé d'élaboration qui s'effectue dans des conditions moins sévères en termes de contraintes résiduelles par rapport aux brasures et l'utilisation de matériaux non nocifs pour l'environnement. Elle permet d'avoir aussi un matériau de report ductile, possédant une température de fonctionnement supérieure à sa température d'élaboration [18] et une meilleure adaptabilité aux différents types de surface contrairement aux alliages de brasure.

Cependant, cette technologie conduit à une faible conductivité thermique et électrique, une faible résistance thermomécanique, une faible capacité de transfert de courant, une faible force d'adhésion et l'apparition de migration métallique des particules d'Ag pouvant causer des court-circuits ou une réduction de la conductivité électrique localement [19]. Tous ces inconvénients constituent un frein pour cette technologie malgré ses avantages non négligeables.

#### **1.2.4.3 Assemblage auto-agrippant**

La technique d'assemblage auto-agrippant consiste à mettre en pression à température ambiante un ensemble d'éléments après dépôt des matériaux auto-agrippants sur les éléments de l'assemblage. C'est un petit animal, le gecko, qui est la source d'inspiration de cette technique. En effet, celui-ci possède des poils sur ses pattes lui permettant de s'accrocher ou d'escalader tout type de surface. Le mécanisme derrière cette capacité du gecko à s'accrocher partout, résulte du fait que chaque poil sur ses pattes produit une force minuscule d'environ  $10^{-7}$  N (en raison des forces de van der Waals et/ou d'interactions capillaires). Ainsi des millions de poils agissant ensemble créent une force importante d'environ  $10 \text{ N.cm}^{-2}$  [21]. Ceci lui permet de s'accrocher facilement sur toutes surfaces. Les travaux sur cette technologie n'apportent pas encore des performances espérées et sont encore aux balbutiements [6].

#### **1.2.4.4 Assemblage par nano-poteau de cuivre**

Le nano-poteau est un élément d'interconnexion électrique et mécanique qui peut être utilisé pour l'assemblage de deux ou plusieurs éléments. Le principe réside dans une nano-structure constituée de deux surfaces métalliques, sur lesquelles sont déposés des nano-poteaux de cuivre par croissance électrolytique à travers une membrane d'alumine poreuse. L'assemblage est ensuite réalisé par pressage des surfaces l'une contre l'autre. Le pressage entraîne l'interpénétration et l'enchevêtrement des nano-poteaux créant ainsi une liaison électronique [22].

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et est économique. Il peut supporter des températures très élevées car la température de fusion du cuivre est  $1084^\circ\text{C}$ . L'inconvénient majeur de cette technique est l'oxydation rapide du cuivre au cours du fonctionnement.

#### **1.2.4.5 Frittage des particules d'argent**

Une autre solution alternative au brasage est le frittage des particules d'Ag. Il s'agit d'une technique d'assemblage à basse température basée sur le même principe que le frittage en phase

solide. Cette technique a été développée par Schwarzbauer et Khunert au début des années 1990 dans le cadre de recherches pour le report de puces en électronique de puissance [23]. En effet, l'Ag est un métal qui présente de très bonnes propriétés thermiques, électriques et mécaniques, ce qui fait de lui un candidat prometteur pour remplacer les brasures classiques. En plus de toutes ces caractéristiques, l'Ag possède une température de fusion très élevée (961°C), ce qui lui permet de réaliser des assemblages pour une utilisation à haute température. Afin de simplifier le procédé et de pouvoir appliquer la poudre d'Ag comme une pâte à braser, la poudre est transformée en pâte par ajout de deux principaux additifs organiques : un liant permettant de disperser les particules d'Ag et un diluant permettant de contrôler la viscosité de la pâte.

Deux types de pâte d'Ag sont actuellement disponibles sur le marché pour cette technique d'assemblage : la pâte d'Ag micrométrique et la pâte d'Ag nanométrique. Pour les microparticules, le frittage s'effectue dans une atmosphère contrôlée, à une température d'environ 250°C et sous une pression comprise entre 10 et 40 MPa [24] [25]. La Figure 1.8 montre la technologie d'assemblage par le frittage des microparticules d'Ag. L'épaisseur du joint obtenu après frittage varie généralement entre 10 et 20 µm. L'utilisation de la pression a pour but d'augmenter la densité du matériau fritté. Par contre, l'utilisation des nanoparticules ne nécessite pas forcément l'application d'une pression [26].

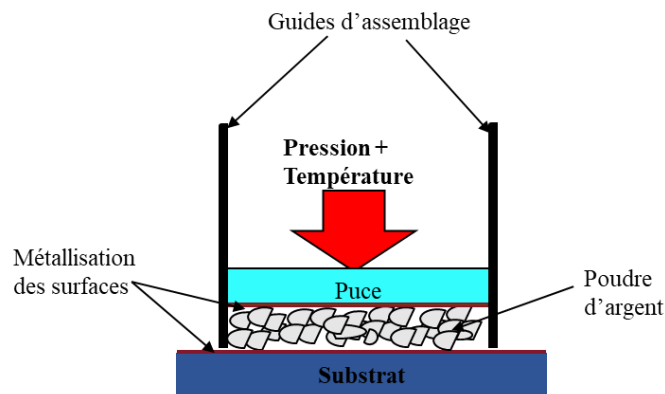


Figure 1.8 : Technologie d'assemblage par frittage des particules d'Ag

La Figure 1.9 illustre un exemple le profil de température utilisé dans le cadre des assemblages par frittage de pâte d'Ag. La rampe de chauffage au début du profil a pour but d'évacuer les solvants de la pâte d'Ag afin d'éviter la formation de grosses cavités ou vide ("voids"), pouvant atteindre des centaines de micromètres.

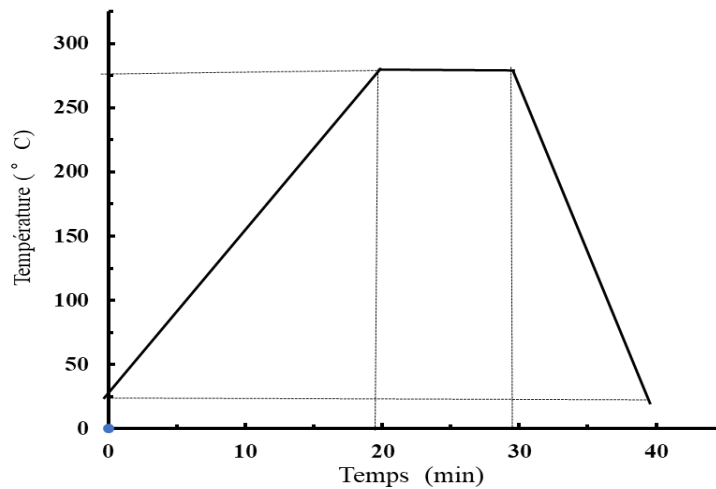


Figure 1.9 : Exemple de profil de température pour le frittage des particules d'Ag [4], [26]

Pour cette technique, la température de frittage, la pression et la taille des particules sont les principaux facteurs qui influent sur les propriétés du matériau obtenu après frittage [27]. Un exemple des propriétés des particules d'Ag fritté comparées aux différents alliages des brasures est présenté au Tableau 1.5. Il est important de souligner que les propriétés de l'Ag fritté dépendent de la densité (liée à la porosité) du matériau obtenue après frittage, non indiquée dans les études [6], [28].

Tableau 1.5 : Propriétés des différents alliages de brasures et de l'Ag fritté [6], [28]

Matériau	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique (W/m.K)	Conductivité électrique (mS/m)	Epaisseur du joint ( $\mu\text{m}$ )	CTE (ppm/°C)	Limite d'élasticité (MPa)
Sn-37Pb	183	51	6,8	200	25	40
Sn-3Ag	221	70	6,67	200	28	30
Pb-5Sn	315	35	17	200	28,7	20
<b>Ag fritté</b>	<b>961</b>	<b>240</b>	<b>41</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>55</b>

Cette technique d'assemblage à basse température présente des propriétés très supérieures du point de vue thermique, électrique et mécanique par rapport aux brasures classiques. L'absence de la phase liquide lors du frittage permet un meilleur maintien de la position de la puce sur le substrat. De plus, des tests de vieillissement réalisés sur l'Ag fritté ont aussi montré une tenue en fatigue thermomécanique supérieure à celle des alliages de brasures traditionnels [6]. Les différents avantages que possède le frittage d'Ag à basse température comparativement aux autres solutions font de cette technologie de report une alternative aux brasures classiques pour

les applications à hautes températures. Cependant, la fiabilité de cette technologie au cours du vieillissement à relativement long terme est encore assez peu connue.

Dans les sections précédentes, nous avons abordé les problèmes que rencontrent les brasures conventionnelles dans le domaine de l'électronique de puissance. Ces problèmes sont principalement d'ordre sanitaire, écologique (interdiction de plomb) et thermomécanique (rupture et fissuration, température maximale de fonctionnement limitée). Pour ces raisons, de nombreux axes de recherches se sont concentrés sur le développement de nouveaux alliages et de technologies alternatives d'assemblage capables de remplacer efficacement les brasures classiques. De nombreuses solutions ont été trouvées telles que l'assemblage auto-agrippant, le soudage par phase liquide transitoire, le collage par adhésifs conducteurs, l'assemblage par nano-poteau de cuivre et le frittage des particules d'Ag. L'étude comparative des avantages et des limites des différentes solutions émergentes présentées indique que le frittage de pâte d'Ag constitue le candidat le plus prometteur, en combinant les bonnes propriétés physiques de l'Ag et la mise en œuvre relativement simple et rapide du procédé.

Nous apporterons dans les sections suivantes quelques détails sur le processus de préparation de la pâte d'Ag ainsi que les propriétés de cette dernière après le frittage et au cours du vieillissement.

### **1.3 Frittage des particules d'Ag**

L'utilisation de la technologie de frittage d'Ag comme matériau d'attache dans les systèmes électriques nécessite dans un premier temps de transformer les particules d'Ag en pâte. Avant d'aborder la technique de préparation de la pâte, il est nécessaire de présenter les propriétés intrinsèques de l'Ag.

#### **1.3.1 Propriétés physiques et chimiques de l'Ag**

L'Ag est un métal de transition avec un numéro atomique de 47. Il est situé dans le onzième groupe et la cinquième période du tableau périodique. C'est un matériau mou, ductile, malléable (ce qui fait qu'il est facile à polir) ayant un aspect extérieur brillant (cf. Figure 1.10). Son module de Young est de 83 GPa avec une densité de 10,49 g/cm<sup>3</sup> à température et pression ambiantes [29].



Figure 1.10 : Cristal d'Ag [30]

Grâce à sa configuration électronique, il possède la plus grande conductivité électrique de tous les matériaux. Il possède également une conductivité thermique très élevée ainsi que la plus grande réflectivité. En outre, il est particulièrement adapté aux applications à haute température grâce à son point de fusion très élevé (961°C) et est considéré comme une substance peu toxique.

### 1.3.2 Préparation de la pâte d'Ag

Afin de pouvoir être utilisée de la même manière comme une pâte à braser ou une colle pour l'assemblage, la poudre d'Ag doit être transformée en pâte. Pour cela, la poudre d'Ag initiale est mélangée avec des composants organiques. Ces composants permettent de transformer la poudre en pâte mais aussi d'éviter la présence d'agglomérats et/ou d'agrégats dans la pâte [31], [32] (Figure 1.11). En effet, à cause de la taille très réduite (nanométrique et/ou micrométrique) de la poudre d'Ag utilisée pour cette technologie, il existe deux configurations pour lesquelles les particules s'attirent entre elles : l'agglomération et l'agrégation. L'agglomération correspond à l'attraction des particules les unes par les autres lors de la préparation de la pâte par des faibles forces de type Van der Waals ou forces électrostatiques. L'agrégation correspond à l'attraction des particules les unes par les autres par une force importante de type métallique, ce qui provoque une formation des cous (*strong bonding*) entre les particules. Elles entraînent toutes les deux une distribution hétérogène des particules. L'une des principales différences entre l'agglomération et l'agrégation est que les liaisons formées dans une agglomération peuvent généralement être redispersées par une énergie externe telle que des forces mécaniques ou ultrasoniques, ce qui n'est pas le cas pour les agrégats [27]. Il est donc indispensable de

trouver une solution pour empêcher la formation d'agrégats et d'agglomérats dans une moindre mesure. En effet, ces phénomènes sont très communs mais difficilement prédictibles et sont néfastes pour cette technologie d'assemblage.

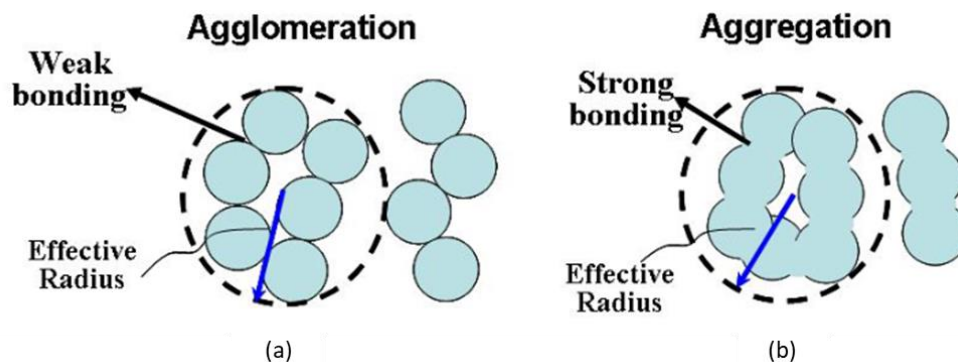


Figure 1.11 : a) Agglomération des particules - b) Agrégation des particules [27]

Pour éviter la formation d'agglomérats et d'agrégats et transformer la poudre en pâte à braser ou en une colle, la poudre est mélangée avec des composants organiques spécifiques qui sont : le dispersant, le liant (*binder*) et le diluant (*thinner*). Ils jouent chacun des rôles spécifiques et facilitent l'imprimabilité et la fluidité de la pâte [27].

Le dispersant a une double fonction, celle d'acide polaire d'un côté et d'une chaîne hydro-carbonée de l'autre côté. De cette façon, durant la dispersion, l'acide polaire a la possibilité de s'agripper à la particule d'Ag, tandis que, la chaîne hydro-carbonée, en tournant autour de la particule, réussit à prévenir la formation d'agglomérats et d'agrégats. Les candidats possibles pour jouer le rôle d'un dispersant sont les acides gras, l'huile de poisson (une combinaison naturelle d'acides gras), le chlorure de diallyldiméthylammonium, l'acide acrylique et le polystyrène de sulfonate [27].

Le liant (*binder*) est généralement composé d'un polymère à longues chaînes hydro-carbonées qui maintient les particules d'Ag dispersées pour éviter les fissures lors du traitement de la pâte et lors du traitement thermique ultérieur. Il existe plusieurs composants qui peuvent jouer le rôle de liant tels que l'alcool polyvinylique (PVA), le butyral polyvinylique (PVB) et la cire [27].

Enfin le diluant est un composant avec des chaînes hydro-carbonées courtes, souvent utilisé pour maîtriser la viscosité de la pâte frittée.



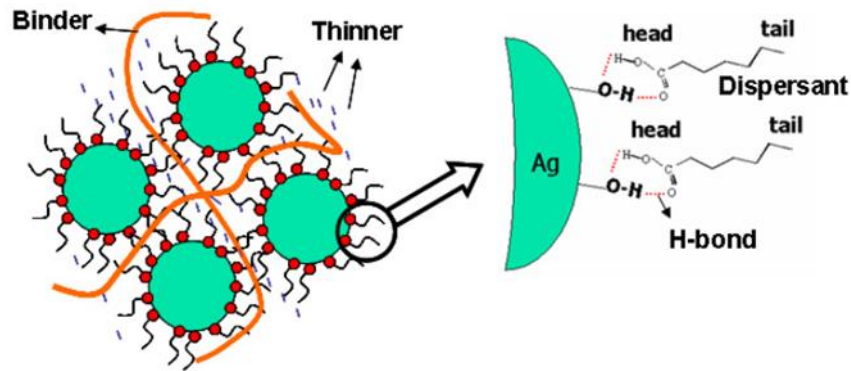


Figure 1.12 : Fonctions des différents composants organiques dans la formulation de la pâte d'Ag [27]

Pour la préparation de la pâte, les composants organiques (dispersant, liant et diluant) sont d'abord ajoutés dans un solvant organique pour obtenir une solution uniforme. Ensuite, les particules d'Ag sous forme de poudre sont ajoutées à la solution uniforme tout en agitant la solution. Cette agitation a pour but d'assurer la dispersion complète et uniforme des particules d'Ag dans la solution. Enfin, pour obtenir la pâte d'Ag, une opération consistant à faire évaporer le solvant organique est nécessaire. La Figure 1.13 illustre les différentes étapes de préparation de la pâte.

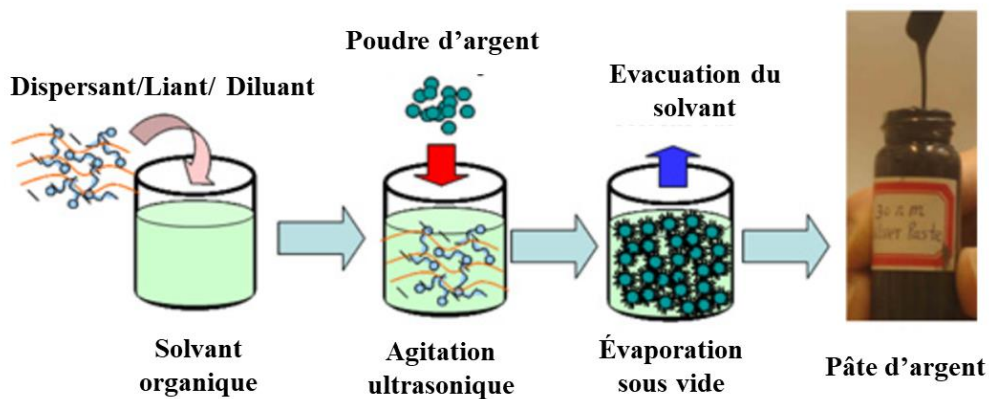


Figure 1.13 : Etapes de préparation de la pâte d'Ag [27]

Avant le frittage de la pâte d'Ag, il est nécessaire d'éliminer les composants organiques (dispersant, binder, thinner). En effet, comme mentionné précédemment, la présence des composants organiques dans la pâte entraîne la formation des grosses cavités dans le matériau et empêche son frittage [33]. La méthode industrielle recommandée pour éliminer les solvants

est le chauffage très progressif (cinétique de montée faible) [32], comme illustré sur la Figure 1.14.

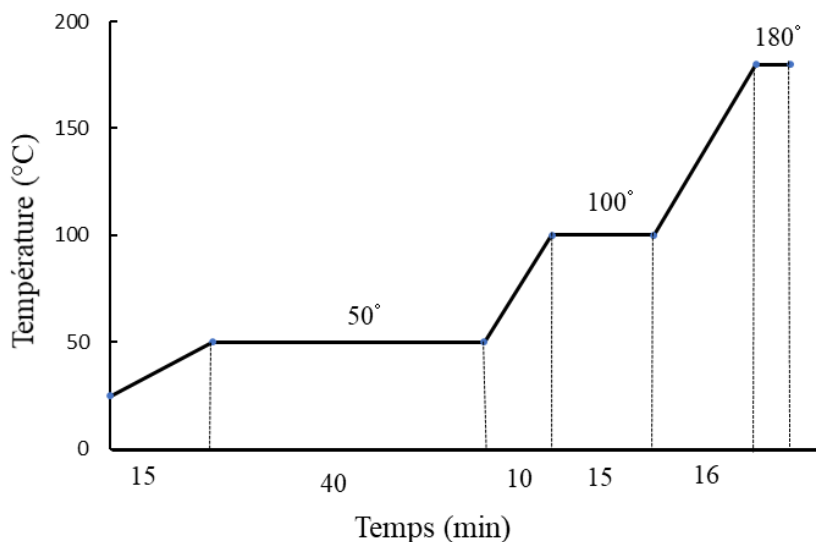


Figure 1.14 : Profil de température employé pour le dégazage [32]

### 1.3.3 Frittage

Après avoir éliminé les solvants, l'étape de frittage est effectuée. Dans les lignes à suivre, nous allons introduire quelques généralités sur les mécanismes mis en jeu lors du frittage.

Le frittage peut être décrit comme un procédé de consolidation d'un matériau (par exemple une poudre), par apport d'énergie (thermique, mécanique...), sans fusion d'au moins l'un des constituants. Il est souvent utilisé comme un procédé de fabrication de pièces dans une gamme variée de produits tels que les tuyères de fusée, les transducteurs à ultra-sons, les moteurs d'automobiles, les semi-conducteurs, les implants dentaires etc. Les pièces obtenues après le frittage ont généralement comme caractéristiques d'être dures, fragiles, inertes chimiquement et à porosité contrôlée.

D'un point de vue technologique, il existe deux types de frittage : le frittage dit naturel (ou libre) et le frittage sous charge (Figure 1.15). Le frittage naturel est un procédé économique consistant à chauffer la pièce à la température de frittage sans contrainte mécanique sous air ou sous une atmosphère contrôlée. Les pièces obtenues possèdent généralement une porosité importante. Le frittage sous charge est effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage. Il permet de diminuer la porosité du matériau en comparaison au

frittage naturel. Il est particulièrement utilisé pour certains matériaux en raison de leur faible cinétique de diffusion ou encore en raison de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains.

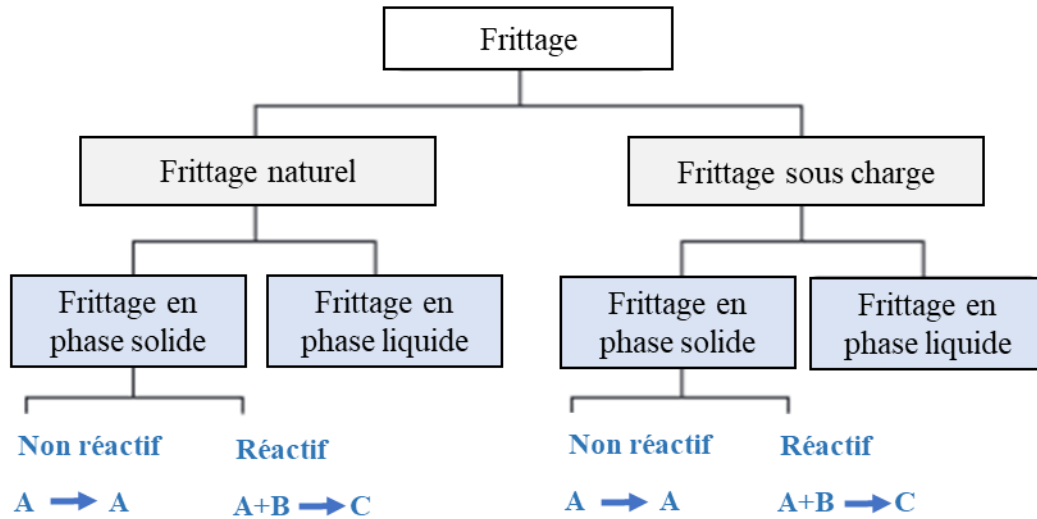


Figure 1.15: Les différents types de frittage [34]

Du point de vue physico-chimique, il existe trois types de frittage [34]. Le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide et le frittage visqueux ou vitrification. On parle du frittage en phase solide lorsque les constituants restent à l'état solide lors du frittage. Ainsi la pièce est obtenue par la formation de liaisons entre les grains. Pour le frittage en phase liquide, les constituants sont sous forme liquide, ce qui permet de rapprocher les grains et de créer des liaisons lors du frittage. Le frittage en phase liquide a pour but d'accélérer le frittage : la diffusion en phase liquide est  $10^4$  fois plus rapide que la diffusion en phase solide [32]. Enfin, le frittage visqueux ou la vitrification correspond à l'apparition d'une phase visqueuse lors du frittage qui bouche les pores entre les grains. Lorsque la composition du matériau après frittage est identique à la composition initiale, on parle de frittage non réactif. Dans le cas contraire, on parle de frittage réactif.

Il est à noter que le frittage des particules d'Ag est un frittage en phase solide non réactif.

Pour le frittage en phase solide, l'ensemble du processus se déroule généralement en trois phases sans distinction nette entre chacune d'entre elles : elles ont tendance à se chevaucher. Toutefois, certaines généralisations peuvent être faites pour distinguer une phase d'une autre.

La Figure 1.16 illustre les trois phases du frittage. A l'étape initiale, des liaisons commencent à se former entre les grains de poudre. Ces liaisons sont communément appelées des cous et vont connaître une croissance assez rapide. Par la suite, la matière va diffuser vers ces cous, ce qui conduit à la densification du matériau. Les mécanismes de déplacement des atomes sont multiples [35]–[37] (Figure 1.17).

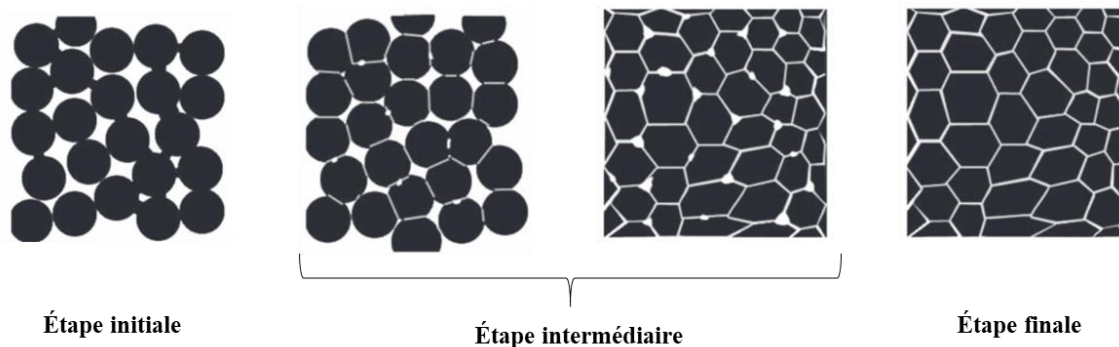


Figure 1.16 : Différents stades d'évolution de la microstructure au cours du frittage [36]

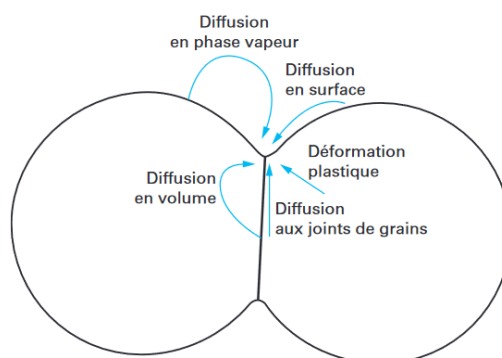


Figure 1.17 : Mécanismes de transport de matière vers les cous [36]

Lors de cette étape initiale, l'ensemble des grains forme un squelette solide traversé par une phase poreuse continue ouverte sur l'extérieur. L'étape intermédiaire débute lorsque les pores atteignent leur forme d'équilibre déterminée par les tensions de surface. Au cours de cette étape, le volume des pores diminue peu à peu. La densité reste faible à ce stade et les pores sont toujours interconnectés. L'étape intermédiaire se termine lorsque le compact atteint une densité relative d'environ 0,9. Enfin, l'étape finale conduit à l'élimination des pores pour atteindre une densité proche de la densité théorique du matériau. Cette dernière étape est également caractérisée par la croissance des particules de poudre, au cours de laquelle les plus gros ont tendance à augmenter en taille au détriment des plus petits. L'ampleur de la croissance dépend à la fois du matériau et des conditions de frittage.

En général, l'évolution de la densité relative au cours des différentes étapes du frittage suit une courbe analogue à la Figure 1.18. Dans le cas du frittage des particules d'Ag, la densité relative obtenue après frittage est généralement comprise entre 0,65 et 0,95.

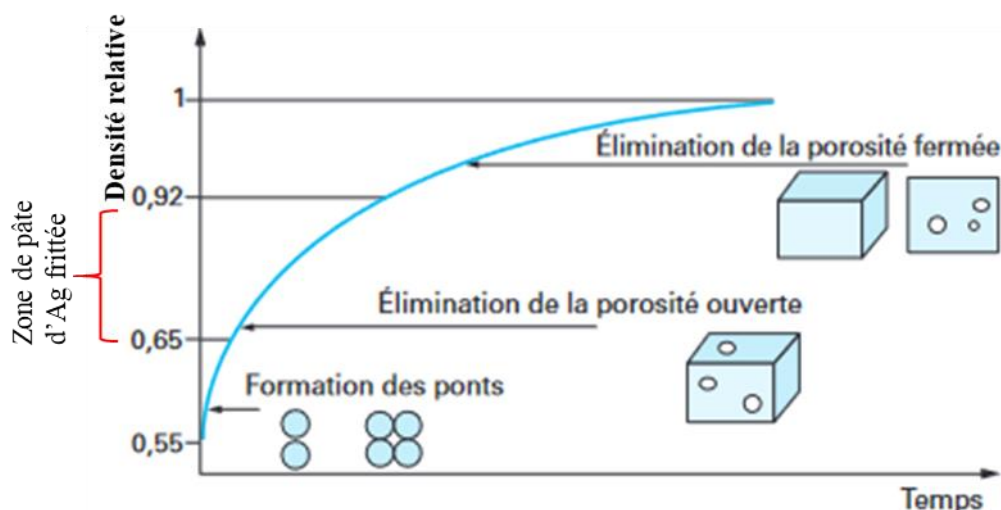


Figure 1.18 : Évolution de la densité relative au cours des étapes du frittage [36]

### 1.3.4 Paramètres influençant le frittage des particules d'Ag

Plusieurs paramètres peuvent influencer le frittage des particules d'Ag. En effet, au cours du frittage d'une poudre, l'avancement des différentes réactions est contrôlé par plusieurs paramètres tels que la granulométrie (taille des particules), la température, la pression et la durée de frittage.

**La taille des particules :** lors du frittage, la granulométrie des particules influence la cinétique du frittage en suivant la loi de similitude de Hering. Cette dernière est une loi qui relie les temps de frittage  $t_1$  et  $t_2$  mis pour atteindre un même avancement avec deux systèmes ayant des tailles de particules initiales  $r_1$  et  $r_2$  différentes, avec un exposant  $m$  qui dépend du type de déplacement de matière (Figure 1.19).

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad 1.1$$

La valeur de  $m$  varie entre 1 et 4. Compte tenu de la valeur de  $m$ , l'influence de la granulométrie initiale des poudres est très importante. Par exemple si l'on considère deux tailles

de particules  $r_1$  et  $r_2$  telles que  $r_1$  est dix fois plus petite que  $r_2$  ( $\frac{r_2}{r_1} = 10$ ) et que  $m$  vaut 3, on obtient donc un temps  $t_1$  mille fois plus court que  $t_2$ , c'est-à-dire  $t_1 = 10^{-3} t_2$ .

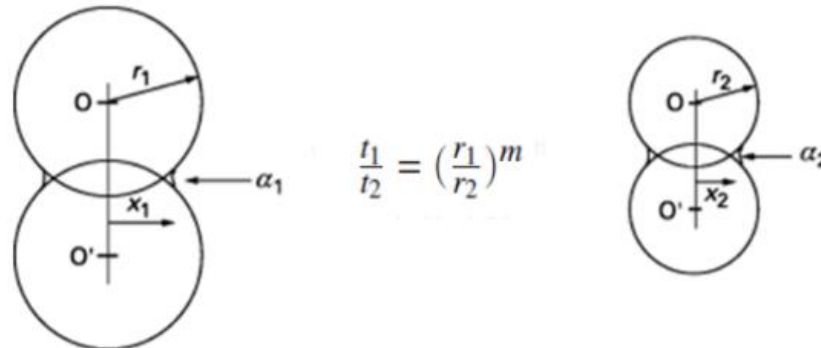


Figure 1.19 : Illustration de la loi de Hering mettant en évidence l'influence du rayon des particules lors du frittage : la vitesse du frittage est d'autant plus rapide que le diamètre des grains est petit [34] [38]

**La température de frittage** : la température influence considérablement le frittage des particules. En effet, lors du frittage, plusieurs mécanismes de diffusion sont activés. Ces mécanismes sont dus principalement à la température qui joue un rôle important lors du transport de la matière.

**La pression de frittage** : l'application d'une pression lors du frittage permet d'accélérer la cinétique de diffusion du matériau en favorisant le rapprochement des particules entre elles, et permet d'assurer la continuité de la cohésion lors du frittage. En outre, l'utilisation d'une pression lors du frittage permet aussi de diminuer la température de ce dernier.

## 1.4 Propriétés mécaniques de la pâte d'Ag frittée

### 1.4.1 Propriétés élastiques de la pâte d'Ag frittée en fonction des conditions d'élaboration

Le matériau obtenu après le frittage doit avoir de très bonnes propriétés mécaniques pour répondre aux exigences du domaine de l'électronique de puissance. Cependant, ces propriétés dépendent fortement des conditions d'élaboration des échantillons (nature de la pâte, paramètres de frittage).

Comme mentionné précédemment, l'utilisation de la pression lors du frittage améliore le degré de densification de la pâte et influence particulièrement les propriétés du matériau obtenu. Plus

la pression est élevée, plus la densité relative du matériau est proche de 1. Dans leurs travaux, Lu *et al.* [39] ont mis en exergue la différence de densification de la pâte d'Ag en fonction de la pression externe utilisée pour un frittage à 275°C des nanopoudres d'Ag (Figure 1.20). Il est à noter que selon des propriétés mécaniques que l'on souhaite obtenir, la valeur de pression à choisir pour le frittage doit dépendre fortement de la taille de la poudre d'Ag et de la température du frittage.

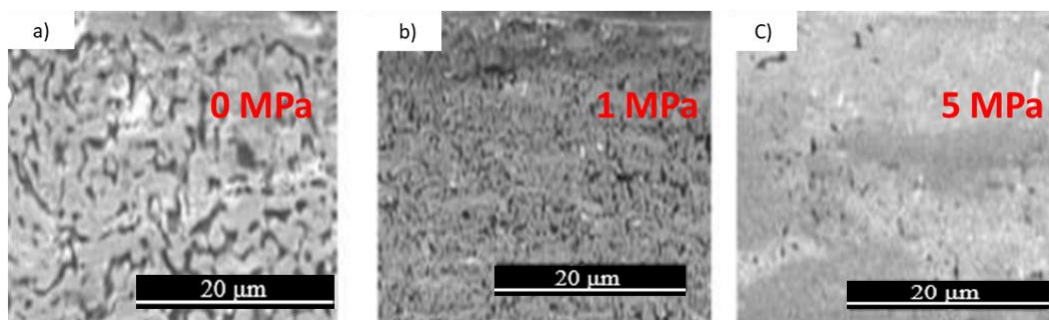


Figure 1.20 : Densification de la pâte en fonction d'une pression externe de a) 0 MPa, b) 1 MPa et c) 5 MPa [39]

Bai a mené des essais sur la nano pâte d'Ag fritté afin d'en déterminer les caractéristiques mécaniques [27]. Dans le but d'obtenir d'échantillon "massif" d'épaisseur suffisante pour en caractériser le comportement intrinsèque via des essais de traction, ce dernier a adopté une méthode de préparation de l'échantillon consistant à empiler plusieurs couches successives de pâte d'Ag. Après les essais, les courbes de traction obtenues ont donné des valeurs du module de Young d'environ 9 GPa et celles de la contrainte à la rupture et de la limite d'élasticité étaient toutes les deux très proches de 43 MPa. Ces très faibles valeurs sont très probablement dues à une porosité importante présente dans le matériau. Cependant, celle-ci n'ayant pas été mesurée, l'interprétation quantitative de ces résultats est impossible.

Plusieurs études ont montré que les paramètres tels que le temps, la pression, et la température de frittage ont une influence non négligeable sur la résistance en cisaillement et en traction de l'Ag fritté [40]–[44]. La Figure 1.21 et la Figure 1.22 présentent la revue de certains importants travaux portant sur les propriétés des nanopoudres d'Ag frittées en fonction des paramètres du frittage [40]. D'une manière générale, l'on peut observer qu'une augmentation du temps de frittage, de la pression, et de la température de frittage fait augmenter la résistance au cisaillement et la résistance à la traction du matériau. En effet, l'augmentation de ces propriétés mécaniques est due à une meilleure densification de l'Ag fritté. Cependant aucune de ces études n'a réussi à établir une corrélation claire entre les propriétés obtenues et la densité du matériau.

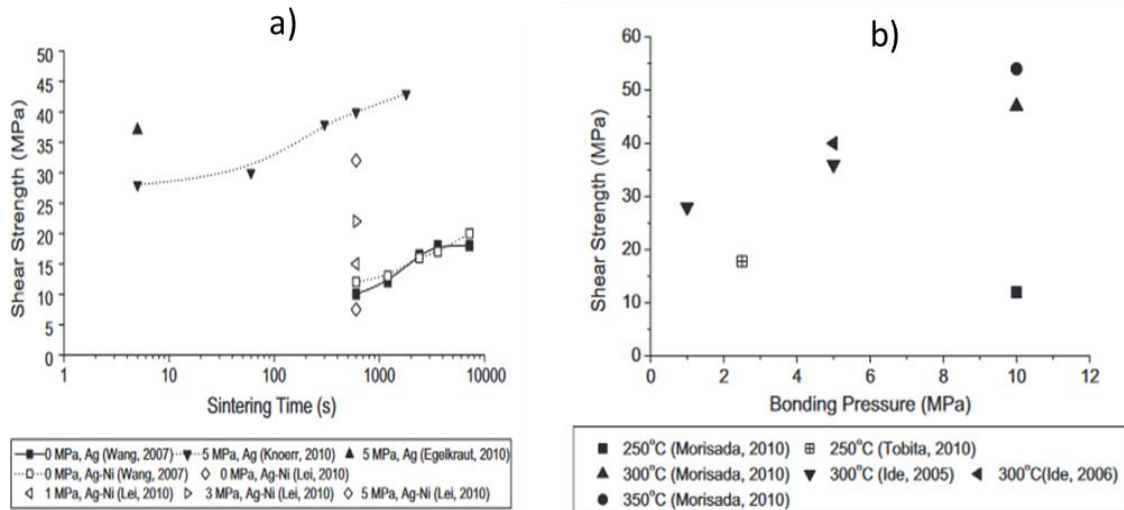


Figure 1.21 : a) Influence du temps de frittage sur la résistance au cisaillement, b) Influence de la pression de frittage sur la résistance au cisaillement [40]

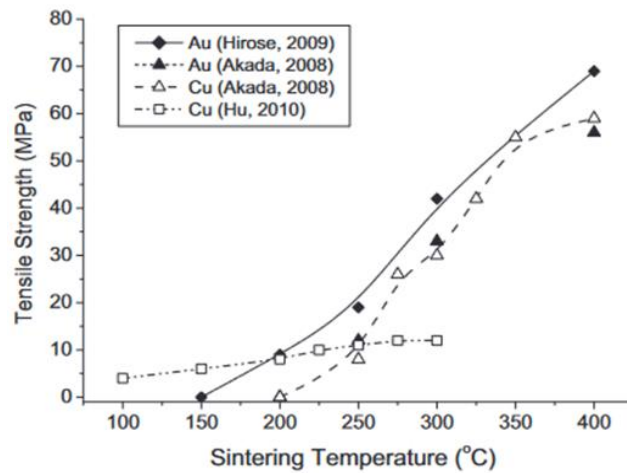


Figure 1.22 : Influence de la température du frittage sur la résistance à la traction de l'Ag sur différents substrats [40]

Lei *et al.* ont obtenu des résultats similaires à ceux déjà présentés en soulignant l'influence de la pression de frittage sur les propriétés de la pâte d'Ag nanométrique [45] (Figure 1.23).



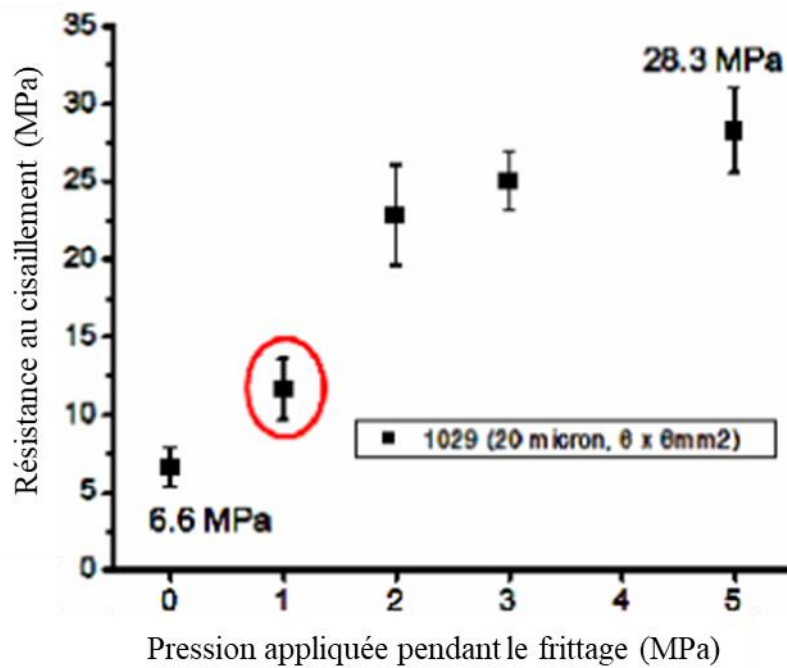


Figure 1.23 : Résistance au cisaillement par rapport à différentes pressions de frittage [45]

La comparaison des résultats rapportés dans les travaux [40] et [45] montre une évolution presque similaire de la résistance au cisaillement en fonction de la pression de frittage (Figure 1.24). Cependant, les valeurs trouvées dans chacune de ces études sont différentes car les conditions d'élaboration du matériau ne sont pas les mêmes.

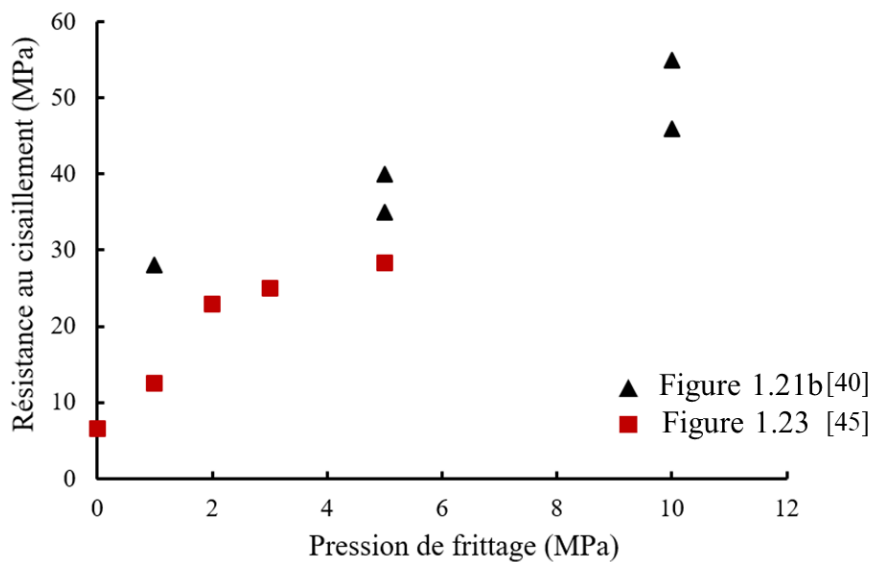


Figure 1.24 : Comparaison des résultats entre les études [40], [45]

De nombreuses études ont montré que les propriétés élastiques de l'Ag fritté dépendent principalement de sa densité [32], [46]–[48]. Caccuri [32], en suivant un protocole inspiré de

celui de Bai [27] pour élaborer des échantillons massifs, a investigué l'influence de la densité sur les propriétés élastiques grâce à des essais de traction. Les échantillons ont été obtenus après une l'étape d'évaporation des solvants sous vide et avaient une densité variant entre  $7 \text{ g/cm}^3$  et  $9 \text{ g/cm}^3$ , correspondant à un frittage sous une pression comprise entre 6 MPa et 15 MPa. Le Tableau 1.6 montre les valeurs des modules de Young et des limites d'élasticité obtenues dans cette étude. On peut noter que ces valeurs sont bien corrélées entre elles, et dépendent principalement de la densité. Plus la densité du matériau est importante, plus il est rigide (Figure 1.25).

Tableau 1.6 : Résultats issus des essais de tractions à température ambiante [32]

Echantillon	Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosité (%)	E (GPa)	Re (MPa)
1	7,04	32,9	25,2	12,0
2	7,33	30,2	27,7	15,0
3	7,36	29,9	28,3	15,3
4	8,04	23,4	33,8	26,0
5	8,8	16,2	52,0	35,0
Ag dense	10,5	0,0	70,0	150,0

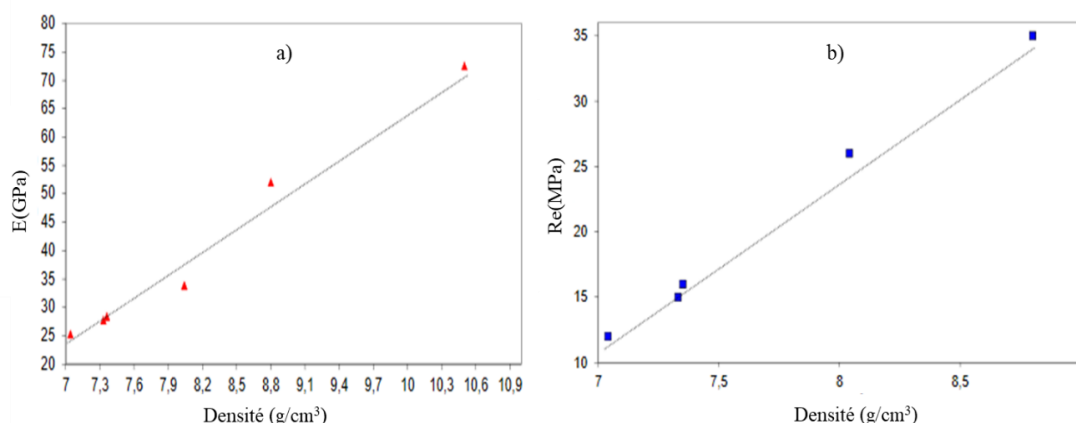


Figure 1.25 : Evolution des propriétés mécaniques de l'Ag fritté en fonction de la densité a) Module de Young - b) Limite d'élasticité [32]

Dans ses travaux, Caccuri a également montré que la densité de l'Ag fritté ne change pas après vieillissement à  $125^\circ\text{C}$  (vieillissement isotherme et cyclique) (Tableau 1.7). Ainsi, les propriétés mécaniques obtenues (module de Young et la limite d'élasticité) ne dépendent que de la densité du matériau et non pas du temps de vieillissement dans les conditions d'étude [32].

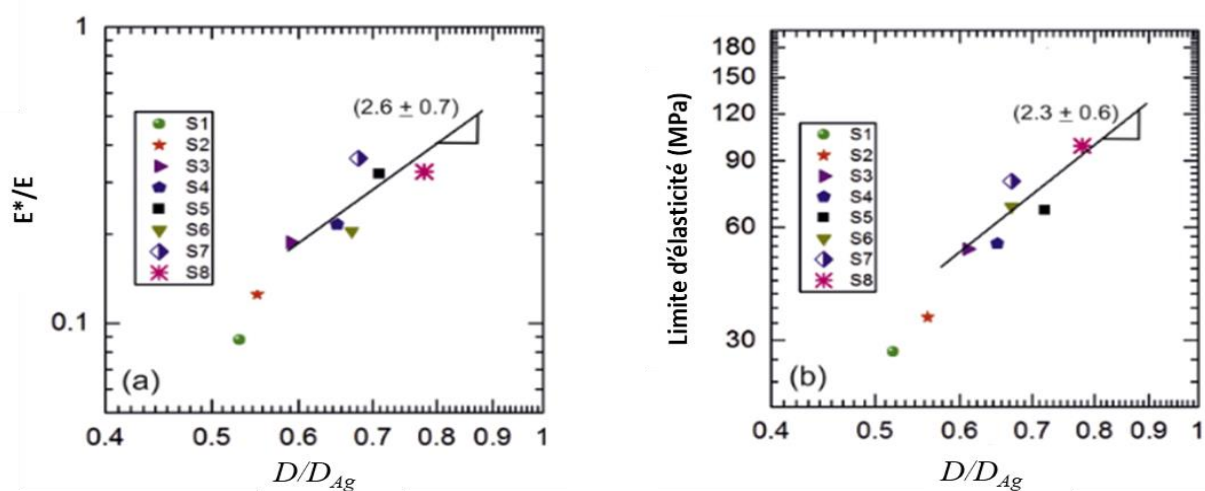
Tableau 1.7 : Comparaison de la densité avant et après vieillissement [32]

Echantillon	Type de vieill.	Temps de vieill. (h)	Densité avant vieilli. (g/cm <sup>3</sup> )	Densité après vieilli. (g/cm <sup>3</sup> )
1	isotherme	360	7,7	7,72
2	isotherme	720	7,57	7,57
3	isotherme	1080	7,73	7,76
4	isotherme	1500	7,54	7,53
5	isotherme	1500	8,44	8,45
6	isotherme	1500	8,52	8,54
7	cyclique	1200 cycles à chaud (125°C) et 1200 cycles à froid (-40°C)	7,4	7,42
8	cyclique	1200 cycles à chaud (125°C) et 1200 cycles à froid (-40°C)	7,96	7,97
9	cyclique	1200 cycles à chaud (125°C) et 1200 cycles à froid (-40°C)	8,21	8,21

Dans la même optique, Zabihzadeh *et al.* [49] ont étudié les propriétés mécaniques de la pâte d'Ag frittée en fonction de différents paramètres (température, pression, durée de frittage). Dans cette étude, huit échantillons obtenus avec des conditions de frittage différentes ont été utilisés pour les essais (Tableau 1.8). Les propriétés mécaniques ont ensuite été obtenues à partir des essais de traction à vitesse de déformation constante et étaient toutes différentes. Celles-ci dépendent principalement du taux de porosité présent dans chacun des échantillons après frittage. La Figure 1.26 montre l'évolution du module de Young normalisé et de la limite d'élasticité des 8 échantillons en fonction de la densité relative. Cette densité relative a été calculée en faisant le rapport entre la densité  $D$  du matériau poreux et la densité  $D_{Ag}$  de l'Ag massif.  $D$  a été déterminée par l'analyse d'images avec le logiciel Fiji. La Figure 1.26 semble indiquer une dépendance linéaire (en échelle logarithmique) pour la densité relative comprise entre 0,6 et 0,9 - ce qui n'est pas le cas pour la densité relative comprise entre 0,5 et 0,6.

Tableau 1.8 : Conditions de frittage des huit échantillons [49]

Echantillon	Température (°C)	Pression (MPa)	Durée du frittage (min)
S1	210	4	3
S2	250	4	10
S4	250	8	3
S4	300	8	3
S5	250	8	10
S6	210	12	10
S7	250	12	10
S8	300	12	10

Figure 1.26 : Variation (a) du module élastique normalisé et (b) de la limite d'élasticité en fonction de la densité relative ( $D/D_{Ag}$ ) [49]

Les résultats portant sur les modules de Young obtenus dans les travaux de Caccuri [32] et Zabihzadeh *et al.* [49] sont comparés à la Figure 1.27. Il ressort que même si l'évolution des modules obtenus dans les travaux de Zabihzadeh *et al.* [49] est plus faible que dans ceux de Caccuri [32], la variation en fonction de la densité relative reste presque similaire.

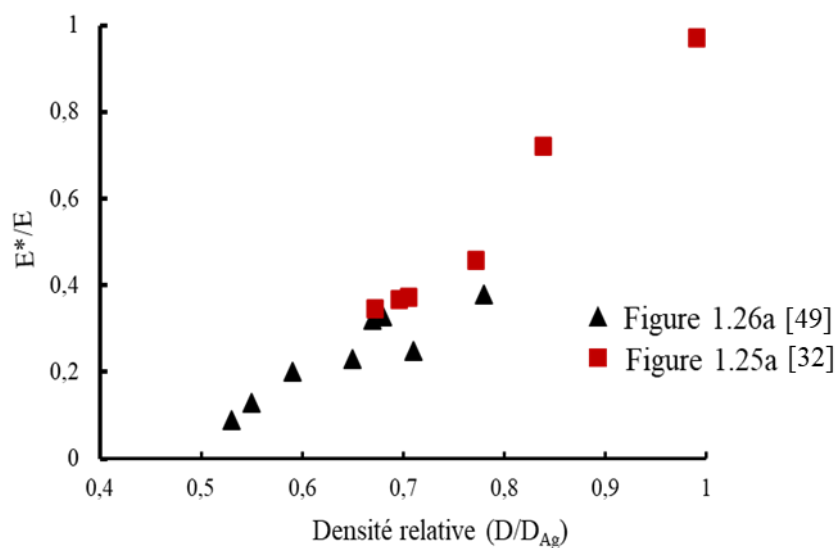


Figure 1.27 : Comparaison des résultats de [32] et [49]

Mentionnons, pour terminer cette section, les travaux notables portant sur les propriétés de l'Ag fritté à différentes températures.

Pour étudier les propriétés mécaniques des nanoparticules d'Ag frittées sur une large gamme de température, Chen *et al.* [50] ont aussi adopté la méthode de préparation d'éprouvette spéciale comme dans les travaux de Bai [27]. Cette méthode leur a permis d'obtenir des échantillons avec des épaisseurs souhaitées. Le comportement en traction a été ensuite étudié à des températures comprises entre 60°C et 300°C à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique. Le module d'élasticité et la résistance à la traction de l'Ag fritté diminuent lorsque la température augmente. Pour la gamme de température étudiée, le module est compris entre 2 GPa et 12 GPa. Ces faibles valeurs du module comparativement aux propriétés de l'Ag "dense" sont dues probablement aux fortes porosités présentes dans le matériau fritté (qui n'a pas été précisé par les auteurs).

Dans une autre étude, Chen *et al.* ont également étudié le comportement mécanique de la pâte d'Ag frittée à différentes températures allant de 25°C à 300°C correspondant à la plage de température de fonctionnement cible des dispositifs semi-conducteurs dans le domaine de l'électronique de puissance [51]. Il a été trouvé que les valeurs du module de Young diminuent lorsque la température augmente. La Figure 1.28a montre la relation entre la contrainte et la déformation telle que déterminée dans les essais de traction à différentes températures. Avec l'augmentation de la température, la contrainte de traction présente une augmentation linéaire avec une déformation croissante dans la phase initiale (régime élastique linéaire), puis

progressivement une augmentation non linéaire, traduisant la déformation plastique du matériau. La Figure 1.28b montre la relation entre la contrainte et la déformation obtenues avec des essais de cisaillement. La pâte d'Ag frittée présente une déformation quasi élastique à 25°C, mais une déformation plastique plus importante à 200°C. La tendance dans le changement du comportement de déformation avec la température est presque la même que celle observée dans les essais de traction. Comme dans nombreux travaux présentés, la porosité du matériau n'a pas été mesurée dans cette étude pour quantifier son effet sur les propriétés mécaniques obtenues.

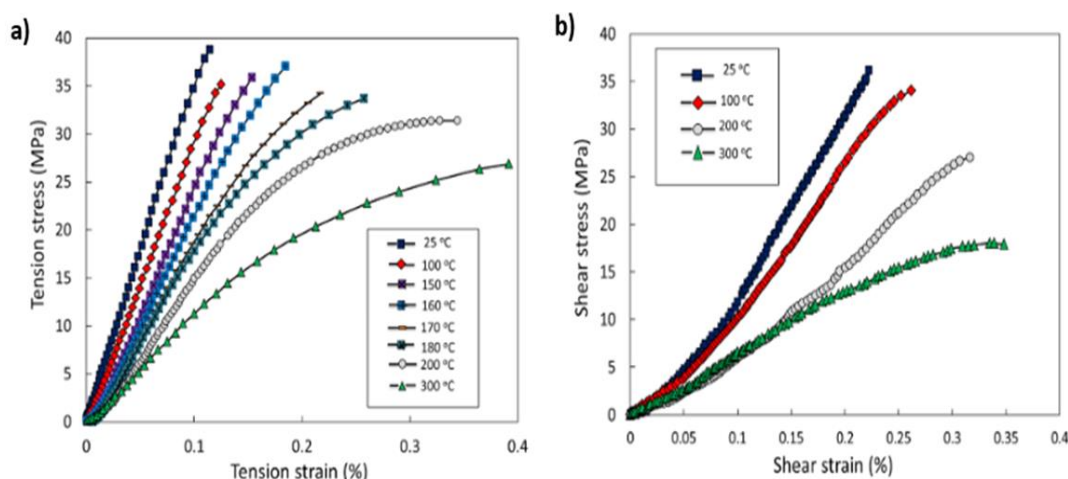


Figure 1.28 : a) Courbe contrainte-déformation en traction obtenue à différentes températures; b) Courbe contrainte-déformation en essai de cisaillement [51]

On pourra également faire mention aux travaux plus récents d'essai de relaxation [52], de fluage [53] et de fatigue [54] donnant des résultats similaires à ceux déjà présentés.

#### 1.4.2 Influence du substrat sur les propriétés élastiques de l'Ag fritté

Comme présenté à la Figure 1, l'environnement du matériau de report d'un module de puissance est très complexe (substrat - matériau de report - puce). Pour étudier l'influence du substrat sur les propriétés élastiques de l'Ag fritté, Milhet *et al.* [55] ont réalisé des tests sur deux types d'échantillons (Ag massif fritté et Ag fritté sur un substrat de Cu (joint)) de densité très proche ( $8,7 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$  et  $8,5 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$  respectivement) (Figure 1.29).

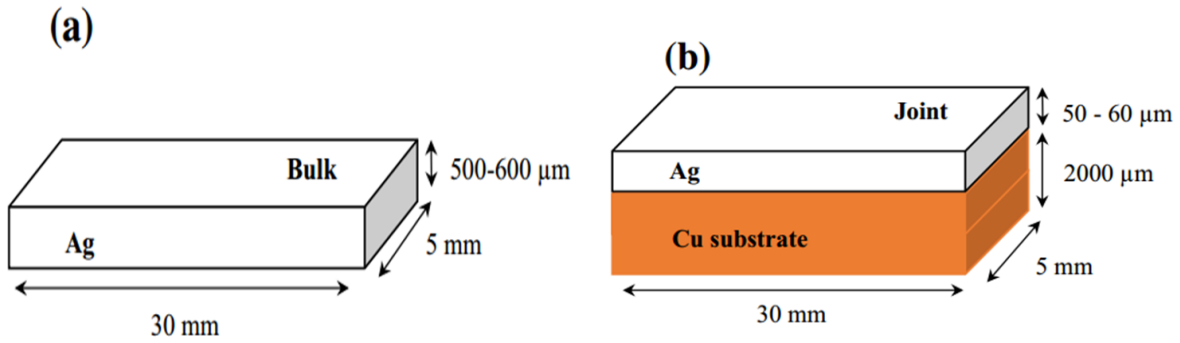


Figure 1.29: Représentation schématique des deux échantillons a) Ag massif et b) joint

Les tests ont été réalisés avant et après traitement de recuit à 200°C pendant 4 heures pour déterminer les constantes d'élasticité en fonction de la température en utilisant une méthode de résonance dynamique. La Figure 1.30 montre les résultats de ces études.

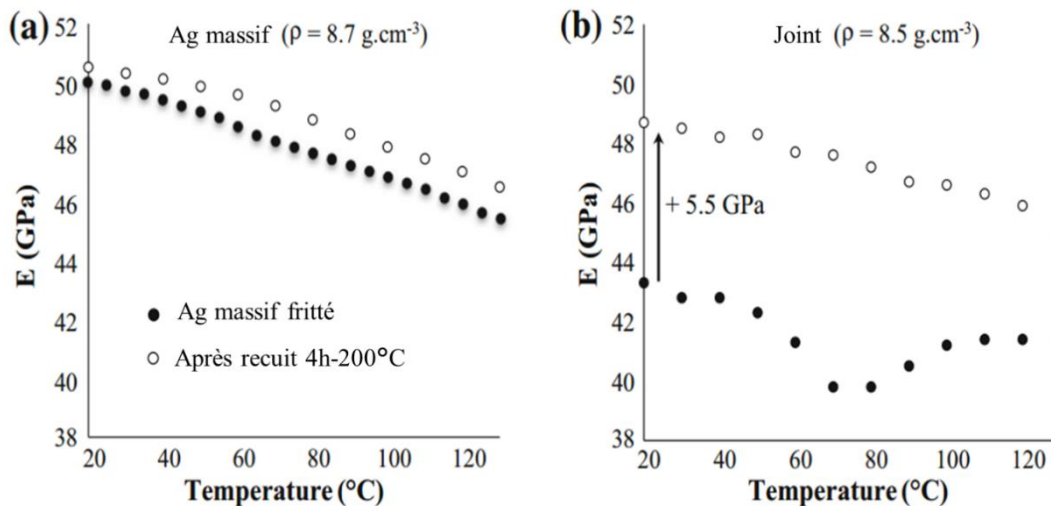


Figure 1.30 : Évolution du module de Young en fonction de la température : (a) Ag massif - (b) joint. Les symboles pleins représentent l'état fritté, les symboles ouverts l'état recuit (4 h à 200°C) [55].

Dans les deux cas, le module de Young diminue évidemment avec l'augmentation de la température. Cependant, un comportement relativement différent a été observé entre les deux types d'échantillons avant le recuit. En effet, alors que le module de Young de l'échantillon Ag massif fritté a diminué de façon linéaire avec la température, la diminution n'a pas été linéaire dans le cas du joint. Une déviation a été observée à partir de 70°C pour ce dernier. Il faut noter que, malgré des densités très proches, les modules de Young des deux types d'échantillons sont très différents (à température ambiante, E est d'environ 50 GPa pour l'échantillon Ag massif fritté et 43 GPa pour le joint fritté).

Après le recuit à 200°C, rien n'a quasiment changé pour l'échantillon massif fritté : seule une légère augmentation du module de Young (environ 0,5 GPa à la température ambiante) a été observée (Figure 1.30a). Ceci est en accord avec le fait que la densité mesurée n'a pas changé après le recuit dans les conditions étudiées.

En revanche, alors que la densité du joint reste constante après le recuit, le module de Young du joint fritté mesuré a évolué de manière drastique : cette fois-ci, la diminution du module de Young en fonction de la température devient linéaire, c'est-à-dire que la déviation n'est plus observée comme c'était le cas avant le recuit. De plus, le module de Young du joint a considérablement évolué par rapport à l'état fritté (5,5 GPa à la température ambiante). Les auteurs ont attribué cette différence observée entre le comportement du joint fritté avant et après le recuit aux relâchements des contraintes thermiques, développées dans le joint pendant son élaboration. En effet, ces contraintes ont été estimées par la méthode de résonance dynamique entre 25 MPa et 55 MPa en fonction de la densité du matériau. Par ailleurs, dans des études précédentes, il a été montré que la limite d'élasticité de l'Ag massif fritté à température ambiante est comprise entre 12 MPa et 35 MPa en fonction de la densité du matériau [32], [56] (Tableau 1.6). Celle-ci est inférieure aux contraintes thermiques estimées.

### **1.4.3 Evolution des propriétés mécaniques de l'Ag fritté lors du vieillissement en température**

L'effet du vieillissement à haute température dans différents environnements sur les propriétés de l'Ag fritté a été très peu abordé dans la littérature [26], [41], [57]–[63]. La Figure 1.31 présente la revue de certains travaux portant sur les propriétés de l'Ag fritté dans différentes conditions de vieillissement. Il est à noter que, un vieillissement à 85°C (dans les conditions hygrothermiques noté RH sur la Figure 1.31) semble affecter légèrement la résistance au cisaillement du matériau [60]. L'effet du vieillissement à 250°C et 300°C dans l'air sur la résistance au cisaillement de l'Ag fritté a également été étudié et aucune variation significative de la résistance au cisaillement n'a été observée [26], [58]. Ceci nous permet de considérer que le vieillissement à des températures inférieures à 300°C n'a pas entraîné de problèmes de fiabilité. Cependant, certains auteurs ont testé l'effet du vieillissement à 500°C dans l'air sur la résistance au cisaillement et une diminution d'environ 50% a été observée après 400 heures pour l'Ag fritté mince (épaisseur : 15  $\mu\text{m}$ ), alors que celle de l'Ag fritté épais reste constante [59]. Dans le cas de l'Ag fritté mince, la diminution de la résistance au cisaillement a été mise en relation avec le gonflement observé du joint au cours du vieillissement.



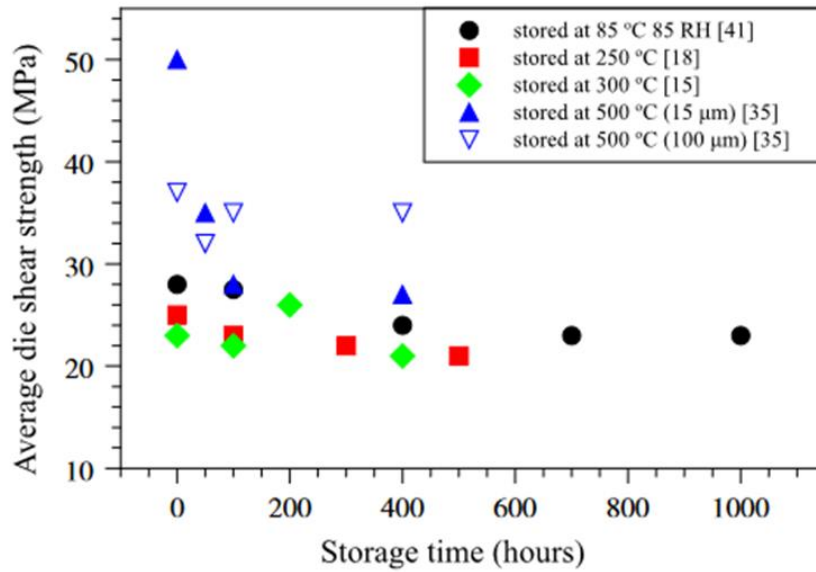


Figure 1.31 : Variation de la résistance au cisaillement en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures [41]

La fiabilité de l'Ag fritté a aussi été évaluée par Zhang *et al.* [62] au cours du vieillissement (à 350°C) dans l'air et sous vide pendant 1500 heures. Les résultats obtenus par ces derniers sont différents de ceux présentés sur la Figure 1.31. En effet, dans les deux conditions de vieillissement (dans l'air et sous vide), après une augmentation de la résistance au cisaillement au début du vieillissement, cette dernière diminue ensuite avec le temps (Figure 1.32). Au début du vieillissement, la résistance au cisaillement était environ de 30 MPa pour les échantillons. Après 1500 heures de vieillissement à 350°C, elle devient inférieure à 12 MPa pour l'environnement dans l'air et inférieure à 5 MPa pour l'environnement sous vide. Les résultats obtenus par Yang *et al.* [61] en étudiant la résistance au cisaillement de nanoparticules d'Ag fritté au cours du vieillissement thermique (à 200°C et à 300°C) sur des temps relativement longs (500 heures) sont très similaires à ceux de [62].

Il est important de souligner que, dans tous ces travaux portant sur l'évolution des propriétés de l'Ag fritté au cours du vieillissement, aucune précision claire n'est indiquée sur la densité du matériau, ce qui rend difficile l'analyse et la comparaison des différents résultats entre eux.

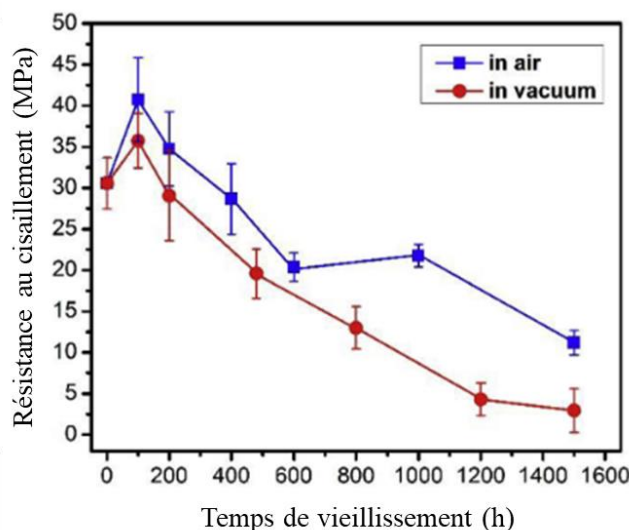


Figure 1.32 : L'évolution de la résistance au cisaillement à 350°C dans l'air et sous vide [62]

Le frittage de pâte d'Ag donne un matériau poreux possédant des caractéristiques mécaniques dépendant des paramètres de frittage choisis lors de l'élaboration de l'échantillon. Par exemple, l'utilisation d'une pression élevée lors du frittage fait augmenter la densité du matériau, et se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques de ce dernier. En outre, un temps de frittage important et une température élevée de frittage densifie aussi davantage le matériau. En choisissant bien les paramètres de frittage, on peut obtenir un matériau poreux possédant des caractéristiques intéressantes du point de vue thermomécanique et électrique pour remplacer les brasures classiques. Il faut aussi noter que l'environnement du matériau de report peut avoir une influence non négligeable sur les propriétés de l'Ag fritté.

L'une des problématiques clés qui reste à élucider sur ce matériau afin de garantir son adéquation pour le remplacement des brasures classiques, est l'évolution de ses propriétés au cours de son utilisation. Les travaux sur ce point sont très peu abordés dans la littérature [26], [57]–[63]. En effet, l'efficacité d'un composant ou d'un matériau dans un système est mesurée par rapport à la capacité de ce dernier à résister dans son environnement de fonctionnement. Les brasures étant des composants évoluant dans un environnement thermiquement sévère, il est nécessaire de vérifier l'efficacité de l'Ag fritté dans cet environnement. Cependant, comme mentionné dans les sections précédentes, les propriétés mécaniques dépendent principalement du taux de porosité présent dans le matériau après frittage. Ainsi, comprendre l'évolution des propriétés du matériau au cours du vieillissement thermique, nécessite de caractériser l'évolution du taux de porosité de ce dernier pour mieux comparer les différentes études qui évaluent les propriétés en fonction des paramètres du frittage et du vieillissement.

## 1.5 Caractérisation de la structure poreuse de l'Ag fritté

La majorité des études portant sur la caractérisation de la microstructure poreuse de l'Ag fritté rapportée dans la littérature ont été faites en deux dimensions (2D) [62]–[65]. Seulement quelques-unes sont réalisées en trois dimensions (3D) [29], [66], [67]. Nous présenterons dans un premier temps les travaux portant sur l'évolution de la structure poreuse en 2D et ensuite celle en 3D au cours du vieillissement.

### 1.5.1 Caractérisation de la structure poreuse en 2D

La caractérisation 2D consiste à faire une analyse surfacique de la microstructure afin d'estimer certaines propriétés du matériau et comprendre son évolution au cours du temps. De nombreuses études 2D ont été réalisées sur la microstructure de l'Ag fritté pour comprendre son évolution au cours du vieillissement [62]–[65]. Afin d'obtenir une microstructure vieillie de l'Ag fritté, ces auteurs ont réalisé des vieillissements isothermes ou cycliques allant de quelques minutes à plusieurs centaines d'heures. L'évolution de la microstructure 2D du matériau est ensuite obtenue par l'observation de plusieurs états de vieillissement sur différents échantillons ou différentes zones d'un même échantillon à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Il faut noter que toutes les études en 2D ont montré qu'au cours du vieillissement, le nombre de pores présents dans l'échantillon diminue avec le temps et la taille des pores augmente [62]–[65]. La Figure 1.33 illustre bien ce phénomène. Elle présente un exemple d'observation de deux échantillons obtenus par MEB (un non vieilli et le deuxième vieilli pendant 1500 heures à 125°C) [64]. L'échantillon non vieilli présente plus de pores que celui vieilli. Dans ce cas, le diamètre moyen des pores est d'environ 80 nm dans le matériau non vieilli (Figure 1.33a) et d'environ 150 nm dans celui vieilli à 125°C (Figure 1.33b).

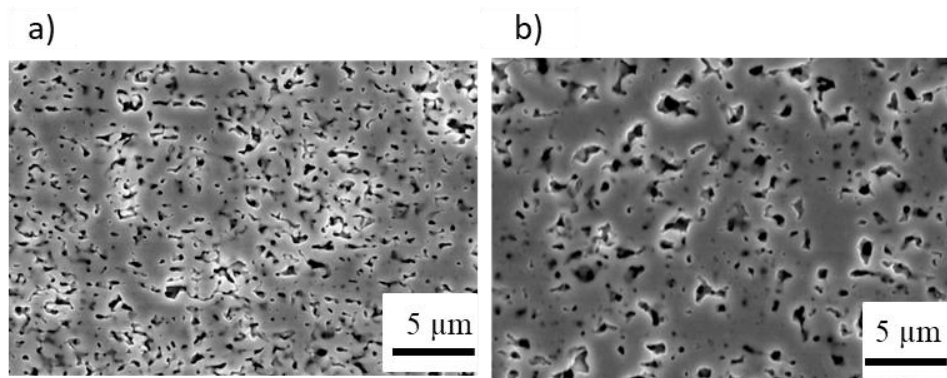


Figure 1.33 : La structure poreuse de l'Ag fritté : a) non vieilli, b) vieilli à 125°C pendant 1500h [64]

Le Tableau 1.9 présente la synthèse de quelques récents travaux concernant la différence entre les diamètres moyens des pores des microstructures d'Ag fritté non vieillis et vieillis [62]–[64]. On peut noter que la taille des pores est toujours plus importante dans les cas vieillis que non vieillis. La différence remarquable entre les diamètres moyens des pores à  $t = 0$  des différents travaux est liée aux paramètres d'élaboration des échantillons (condition de frittage, taille des particules...).

Tableau 1.9 : Diamètre moyen des pores (cas non vieilli et cas vieilli) [62]–[64]

	Température de vieillissement (°C)	Temps de vieillissement (h)	Diamètre moyen des pores ( $\mu\text{m}$ )
Microstructure 1 [64]	125	0	0,08
		1500	0,15
Microstructure 2 [63]	250	0	1,59
		1000	1,9
Microstructure 3 [62]	350	0	2
		1200	8

Ce même type d'évolution a été obtenu par [64] (Figure 1.34) et [63] (Figure 1.35). On peut observer clairement sur ces deux figures que le diamètre moyen des pores augmente et le nombre de pore diminue lorsque le temps de vieillissement augmente.

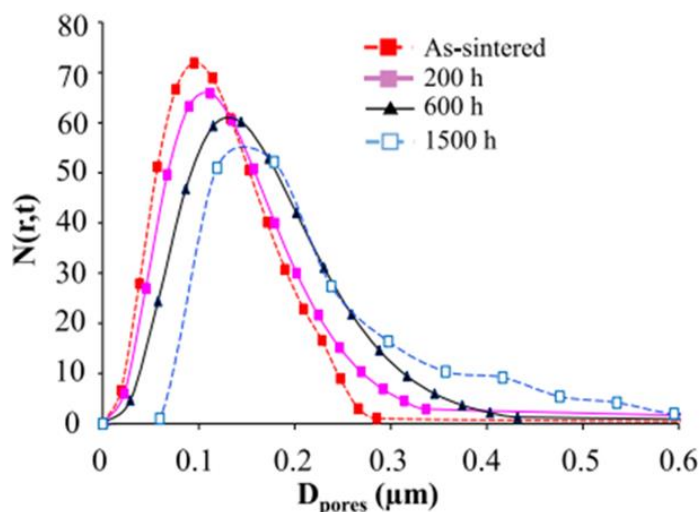


Figure 1.34 : Nombre de pores en fonction du diamètre pour différents temps de vieillissement [64]

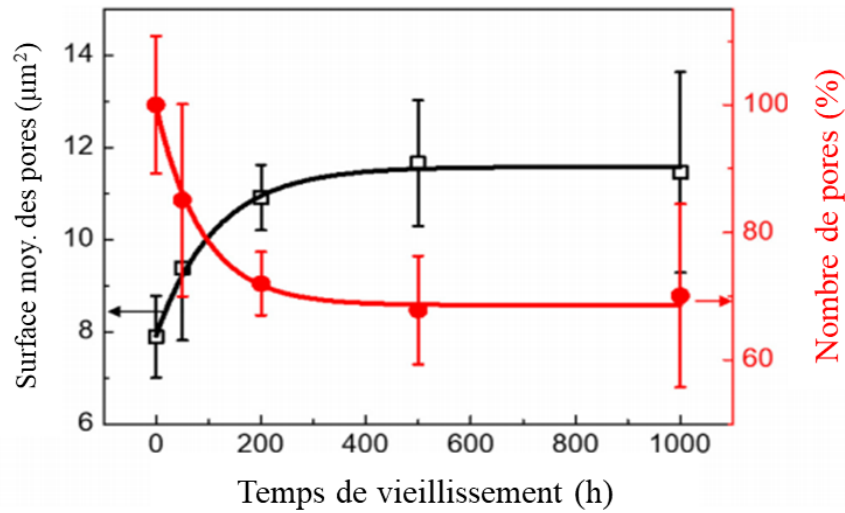


Figure 1.35 : Variation de la surface moyenne et du nombre de pores en fonction du temps d'exposition thermique [63]

Dans les travaux de Gadaud *et al.* [64], il a aussi été montré que l'évolution du diamètre moyen des pores dans l'Ag fritté au cours du vieillissement suit la loi classique de l'évolution thermique des précipités connue sous le nom de mûrissement d'Ostwald [68], où le diamètre moyen des particules (dans ce cas précis : les pores) augmente en fonction du temps et de la température suivant l'équation :

$$R^3 - R_0^3 = Kt \quad 1.2$$

avec  $R$  le rayon moyen équivalent déduit du volume des pores,  $R_0$  le rayon moyen équivalent initial déduit du volume des pores à l'instant  $t = 0$  et  $t$  le temps de vieillissement. La constante  $K$  s'exprime :

$$K = \frac{8\gamma C_\infty v^2 D}{9R_g T} \quad 1.3$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface,  $C_\infty$  la solubilité des particules,  $v$  le volume molaire,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce chimique,  $R_g$  la constante du gaz parfait et  $T$  la température.

Ce mécanisme de mûrissement d'Ostwald se traduit par la diminution du diamètre des petites particules, allant parfois jusqu'à leur disparition complète, et par une augmentation du diamètre des plus grosses particules (Figure 1.36). Ce processus thermodynamique spontané se produit parce que les grandes particules sont plus favorisées sur le plan énergétique que les petites au cours du vieillissement [69].

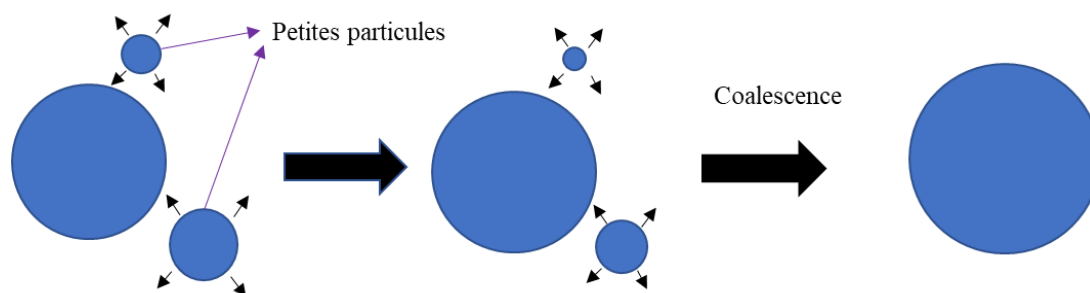


Figure 1.36 : Schéma du principe du mûrissement d'Ostwald. Disparition des petites particules au profit des grosses particules

L'évolution de la densité du matériau au cours du vieillissement a aussi été étudiée par de nombreux auteurs via la méthode de caractérisation 2D [62]–[64]. Le calcul de la densité par cette approche 2D passe généralement par trois étapes :

- i) Détermination du taux de porosité surfacique (TPS) par l'analyse d'images 2D
- ii) Dédution (et/ou corrélation) de la fraction volume des pores à partir du TPS
- iii) Calcul de la densité avec la fraction volumique des pores déduite

Les résultats en 2D rapportés dans la littérature sur l'évolution de la densité ne sont pas tous similaires. On note deux cas d'évolution. Dans le premier cas, une variation aléatoire de la densité au cours du vieillissement [62], [63]. Dans le second cas, une évolution relativement constante au cours du temps [64], [70], [71]. La Figure 1.37 montre un exemple des évolutions de la densité au cours du vieillissement calculée à partir du taux de porosité surfacique pour les deux cas. Sur la Figure 1.37a, l'évolution de la densité de l'Ag fritté au cours du vieillissement à 350°C dans l'air est présentée [62]. On note une densification dans un premier temps puis de façon surprenante, une dé-densification pour retourner à son niveau d'origine. Sur la Figure 1.37b, l'évolution de la densité au cours du vieillissement à 300°C est présentée [70]. La densité reste relativement constante en fonction du temps. On peut noter que ce dernier cas (densité constante pendant le vieillissement) semble cohérent à l'évolution décrite précédemment où le diamètre moyen des pores augmente mais le nombre de pores diminue.

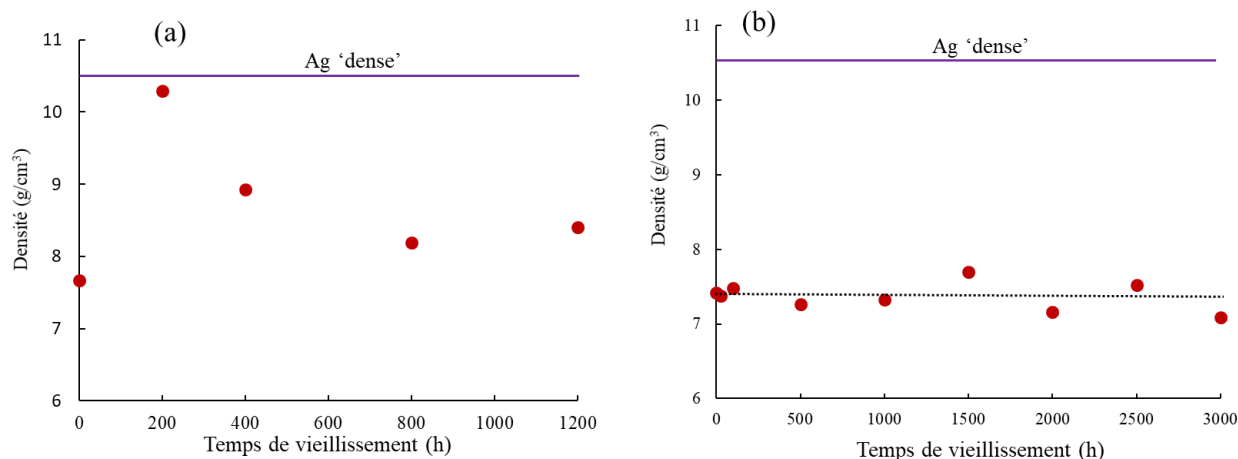


Figure 1.37 : Evolution de la densité au cours du vieillissement (a) 350°C, variable [62]– (b) 300°C, relativement constante [70]

## 1.5.2 Caractérisation de la structure poreuse en 3D

La caractérisation 3D de la structure poreuse peut s'effectuer à l'aide de techniques destructives via des coupes sériées sous MEB [29], [67], [72] ou non destructives en tomographie à rayon X [49], [66], [73]–[75]. Cette dernière permet alors un suivi temporel (on parle de caractérisation 3D/4D).

### 1.5.2.1 Caractérisation de la structure poreuse en 3D destructive

Dans leurs travaux, Carr *et al.* [29] ont réalisé des études en 3D pour quantifier la caractérisation des structures poreuses avant et après vieillissement des microparticules d'Ag fritté. Ces derniers ont utilisé un processus de microscopie à balayage appelé SBF-SEM (*Serial Block Face-Scanning Electron Microscopy*) qui est une méthode destructive permettant de générer des images tridimensionnelles à haute résolution à partir de petits échantillons. Cette technique a été développée initialement pour les tissus cérébraux [76], mais elle est largement applicable à tout type d'échantillon. Comme la méthode SBF-SEM est destructive, deux échantillons massifs différents avec une densité initiale aussi proche que possible ( $7,8 \pm 0,2$  g/cm<sup>3</sup> et  $8,0 \pm 0,2$  g/cm<sup>3</sup>) ont été testés. L'un des échantillons massifs a été vieilli à 125°C. Il a été remarqué que la densité ne change pas avant et après vieillissement comme mentionné précédemment. Après le test, une petite zone de volume de  $7,5 \times 7,5 \times 7,5$  μm<sup>3</sup> a ensuite été extraite des deux échantillons massifs puis analysée. Le taux de porosité est d'environ 16% pour la zone extraite de l'échantillon vieilli et d'environ 11% pour celle de l'échantillon non vieilli, correspondant respectivement à une densité de 8,8 g/cm<sup>3</sup> et 9,3 g/cm<sup>3</sup>. La différence entre les densités des

zones extraites et les échantillons de départ, s'explique par la variation de la structure poreuse à l'échelle locale de ces derniers. La Figure 1.38 donne un aperçu de la structure poreuse dans ces zones extraites. Sur ces images, les pores représentés en rouge correspondent à des pores isolés (de taille sub-micrométrique) et les pores en bleu représentent des pores connectés (de taille micrométrique). Le matériau (Ag) est mis en transparent pour faciliter la visualisation. On peut remarquer que les couleurs sont plus condensées à des endroits précis dans le cas de l'échantillon vieilli que le cas non vieilli, ceci indique que la structure est plus hétérogène dans le cas vieilli. La fraction surfacique des pores tracée en fonction de la profondeur (Figure 1.39), corrobore cette hétérogénéité plus prononcée dans le cas vieilli traduisant la fluctuation plus remarquée pour l'échantillon vieilli (Aged) que le non vieilli (As-sintered). Ces fluctuations du taux de porosité surfacique ont aussi été observées dans les travaux de Youssef et al [67], au sein de volume caractérisé à l'aide d'un FIB-SEM.

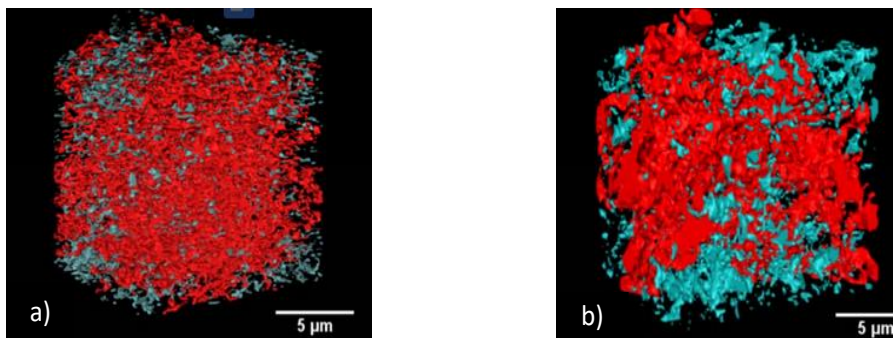


Figure 1.38 : La structure poreuse des microparticules d'Ag fritté a) état non vieilli et b) état vieilli à 125°C pendant 1500h [29]

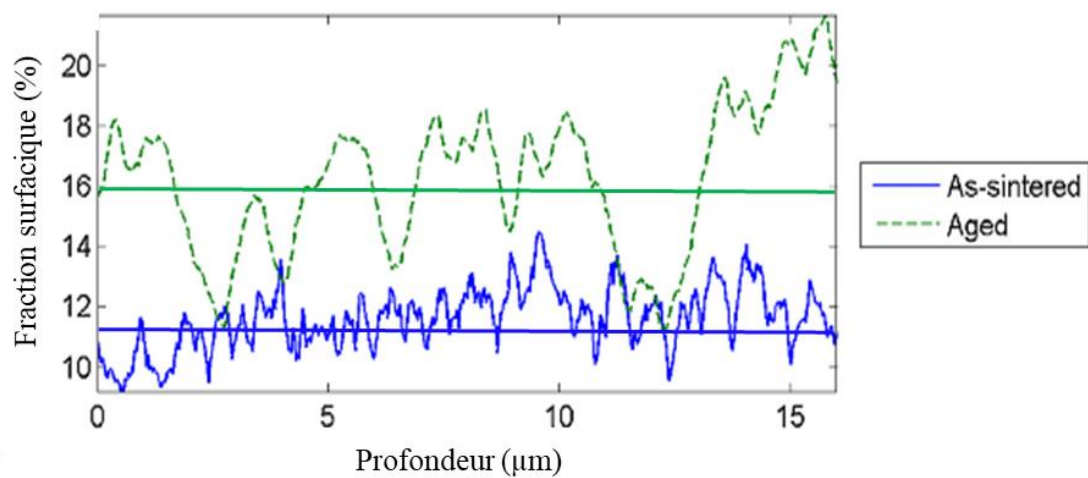


Figure 1.39 : Fraction surfacique des pores en fonction de la profondeur des échantillons (non vieilli et vieilli à 125°C pendant 1500h) [29]



### 1.5.2.2 Caractérisation de la structure poreuse en 3D non destructive

La caractérisation 3D non destructive de la structure poreuse de l'Ag fritté est très peu étudiée dans la littérature. Il s'agit d'un sujet assez nouveau. Cependant, les quelques études réalisées en 3D non destructive ont montré la complexité de la structure du matériau [49], [66], [77]. En effet, en utilisant la tomographie à rayons X ptychographique à haute résolution et le MEB, Zabihzadeh *et al.* [49] ont réalisé une étude sur la caractérisation microstructurale 3D de la pâte d'Ag fritté en fonction des différents paramètres de frittage. Le Tableau 1.10 résume les résultats obtenus par ces derniers. Les microstructures obtenues dépendent des paramètres de frittage comme déjà mentionné. Dans toutes les microstructures, plus de 90% du volume poreux est interconnecté. Les pores isolés ne représentent qu'une petite partie du volume poreux.

Tableau 1.10 : Taux de porosités et connectivités en fonction des différents paramètres du frittage [49]

Echantillon	Température (°C)	Pression (MPa)	Durée du frittage (min)	Taux de porosité (%)	Connectivités des pores (%)
S1	210	4	3	47	99,4
S2	250	4	10	45	99
S4	250	8	3	41	99
S4	300	8	3	35	98
S5	250	8	10	29	98
S6	210	12	10	33	97
S7	250	12	10	32	97
S8	300	12	10	22	91

Grâce à la nanotomographie aux rayons X, Milhet *et al.* [66] ont suivi l'évolution de la structure poreuse en 3D de l'Ag fritté au cours du vieillissement sur une plage de température comprise entre 180°C et 300°C. Il a été remarqué qu'au cours du vieillissement, la densité reste constante et seule la microstructure du matériau évolue (Figure 1.40 et Figure 1.41). En ce qui concerne le volume moyen des pores au cours du vieillissement en 3D, ce dernier augmente globalement avec le temps et la température (en accord avec les études en 2D [62]–[64]). Le nombre de pores diminue relativement au début du vieillissement pour chaque saut de température, ensuite il augmente légèrement avec le temps.

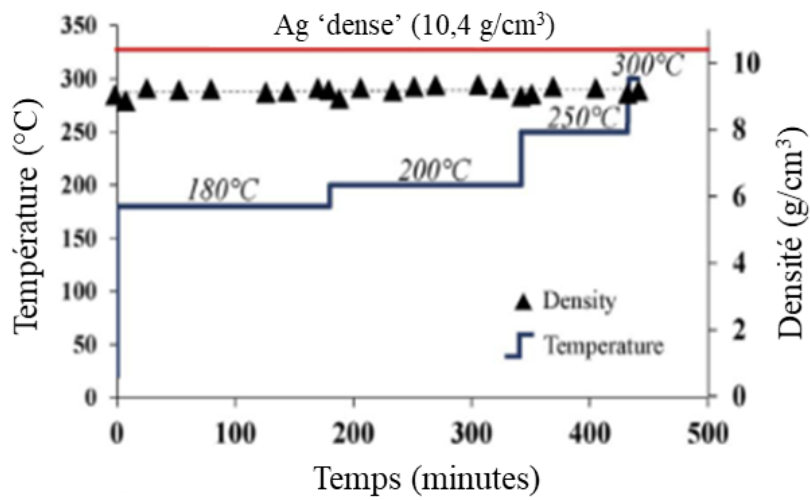


Figure 1.40 : Evolution de la densité au cours du temps de vieillissement [66]

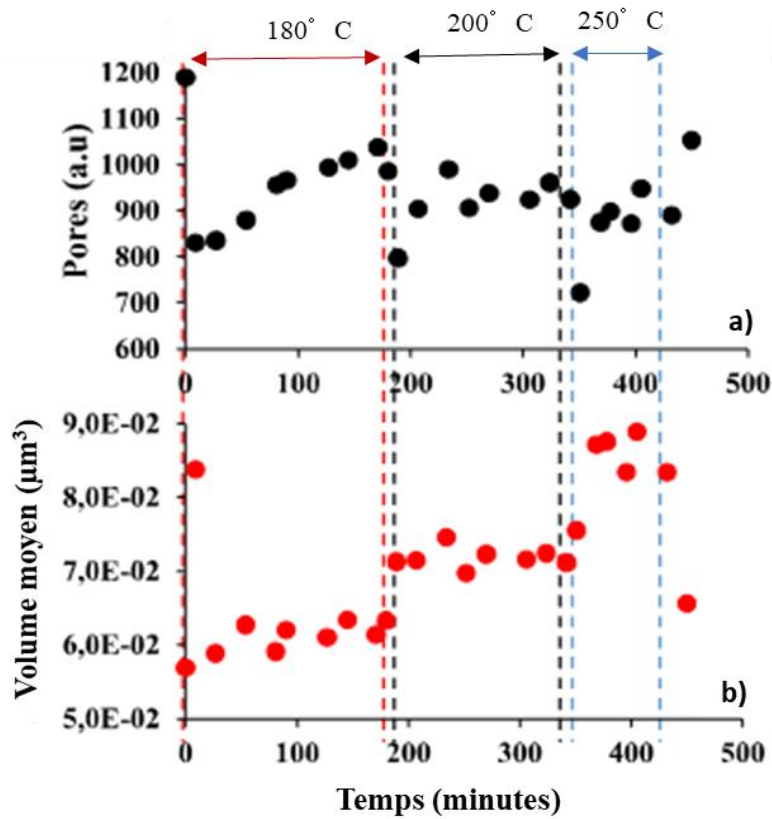


Figure 1.41 : a) Evolution du nombre de pores en fonction de la température, b) Evolution du volume moyen des pores en fonction de la température [66]

Comme déjà observé en 2D, l'étude réalisée par Milhet *et al.* [66] sur l'évolution du volume moyen en 3D au cours du vieillissement suit aussi la loi classique du mûrissement d'Ostwald (Figure 1.42).

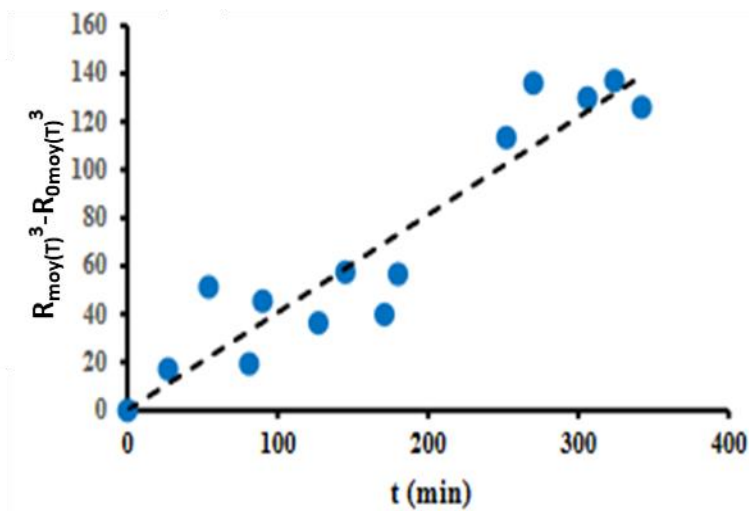


Figure 1.42 : Evolution du rayon moyen du volume poreux en fonction du temps pour une température de vieillissement de 180°C et 200°C suivant le mûrissement d'Ostwald [66]

La majorité des études portant sur la caractérisation de la microstructure poreuse de l'Ag fritté sont réalisées en 2D et ont montré que la taille des pores est d'ordre nanométrique et/ou micrométrique. Bien que les observations 2D fournissent des informations intéressantes pour caractériser la microstructure nanoporeuse (porosité surfacique, nombre et taille des pores...), les résultats obtenus sont parfois difficiles à interpréter, en particulier lorsqu'il s'agit de l'évolution de la structure poreuse au cours du vieillissement en température. En effet, l'étude en 2D ne permet pas d'avoir des informations sur l'interconnectivité des pores (distribution spatiale des réseaux de pores connectés). De plus, il est rarement possible en pratique de suivre la même surface (d'un même échantillon) au cours du temps. Cependant très peu de données sur l'évolution (*in situ*) de la structure poreuse 3D sont disponibles dans la littérature. Les quelques données disponibles le sont seulement pour des températures dépassant à peine 250°C pour des temps de vieillissement relativement courts (180 minutes maximum) [66]. Dans ces conditions, la structure poreuse de l'Ag fritté a été rapportée comme évoluant selon le mûrissement d'Ostwald et aucune densification n'a été observée. Le nombre de pores diminue et leur taille augmente en moyenne au cours du vieillissement, de telle sorte que la densité reste constante.

### 1.5.3 Influence du substrat sur la structure poreuse de l'Ag fritté

Les modules de puissance électronique sont constitués de plusieurs composants, donc des réseaux complexes d'interfaces (Figure 1). De nombreuses études ont montré qu'en présence du substrat (par exemple du Cu), l'oxydation et surtout les contraintes thermiques se développent dans l'Ag fritté en raison de ces interfaces [55], [61] (Figure 1.43). Ces contraintes thermiques résultent de la différence des CTE des matériaux. Des récents travaux ont aussi signalé que la présence de ces interfaces peut influencer de façon notable l'évolution de la structure poreuse au cours du vieillissement [61], [62], [65], [78]–[80], sans pour autant apporter assez d'éléments pour quantifier cet effet alors qu'il pourrait s'agir d'une question critique pour la fiabilité des modules de puissance.

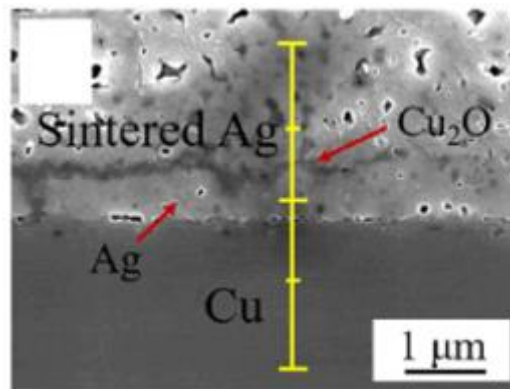


Figure 1.43 : Oxydation de l'interface Ag/Cu [61]

## 1.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les problèmes que rencontrent les brasures classiques dans les systèmes électroniques ces dernières années ont été présentés. Ces problèmes sont souvent d'ordre thermique, mécanique (compte tenu de l'environnement sévère dans lequel évoluent les systèmes électroniques) et d'ordre écologique (avec l'utilisation du plomb qui est très polluant et dangereux pour la santé humaine). Parmi les différentes alternatives aux brasures classiques, le frittage de pâte d'Ag apparaît comme un compromis très prometteur compte tenu des propriétés thermiques et électriques de l'Ag. De plus, l'Ag a une température de fusion très élevée (961°C), permettant de réaliser des assemblages pour une utilisation à haute température. Cependant, les conditions de frittage de la pâte d'Ag conduisent à une microstructure poreuse, connue pour altérer les propriétés du matériau.

Le manque de données sur l'évolution de la microstructure et des propriétés de l'Ag fritté au cours de son vieillissement constitue un frein à l'utilisation de cette solution technologique. Les quelques études réalisées sur l'évolution de la microstructure de l'Ag fritté au cours du vieillissement thermique ont montré que cette dernière peut être très complexe. Il apparaît que la majorité des pores a une taille d'ordre nanométrique et/ou micrométrique et leur évolution au cours du vieillissement thermique semble suivre un comportement de type mûrissement d'Ostwald. Ces études sont principalement réalisées en 2D et ne permettent pas de suivre quantitativement la structure poreuse au cours du vieillissement. Les quelques données disponibles en 3D, ont été obtenues pour des températures limitées à 250°C et pour des temps de vieillissement relativement courts.

**L'objectif principal de cette thèse est la caractérisation quantitative et tridimensionnelle de l'évolution de la microstructure poreuse de l'Ag fritté au cours du vieillissement isotherme par nanotomographie à rayons X *in situ*. Les températures de vieillissement ont été choisies très proches des conditions de fonctionnement des modules de puissance (200°C-350°C). On s'intéressera particulièrement à l'influence de l'interface du substrat sur l'évolution la microstructure poreuse de l'Ag fritté. Enfin, l'effet de la structure poreuse sur les propriétés mécaniques du matériau sera aussi étudié en adoptant une démarche numérique en champs complets.**

## 1.7 Références bibliographiques

- [1] B. Allard, « Électronique de puissance – Bases, perspectives, guide de lecture », *Tech. Ing.*, p. 14, 2016.
- [2] L. Ménager, B. Allard, et V. Bley, « Conditionnement des modules de puissance », *Tech. Ing.*, p. 21, 2010.
- [3] R. Riva, « Conditionnement des modules de puissance », *Tech. Ing.*, p. 27, 2020.
- [4] Luan Quoc Hung., « Etude et mise en oeuvre de techniques d'assemblages hybrides pour l'intégration tridimensionnelle en électronique de puissance », *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2010.
- [5] R. A. Islam, B. Y. Wu, M. O. Alam, Y. C. Chan, et W. Jillek, « Investigations on microhardness of Sn–Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn–Pb solder », *J. Alloys Compd.*, vol. 392, n° 1, p. 149-158, avr. 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.08.079.
- [6] F. L. Henaff, « Contribution à l'étude, la mise en oeuvre et à l'évaluation d'une solution de report de puce de puissance par procédé de frittage de pâte d'argent à haute pression et basse température », *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.*, p. 177, 2014.
- [7] Z. Guo, N. Saunders, P. Miodownik, et J.-P. Schillé, « Modeling Material Properties of Lead-Free Solder Alloys », *J. Electron. Mater.*, vol. 37, n° 1, p. 23-31, janv. 2008, doi: 10.1007/s11664-007-0218-1.
- [8] J. N. Lalena, N. F. Dean, et M. W. Weiser, « Experimental investigation of Ge-doped Bi-11Ag as a new Pb-free solder alloy for power die attachment », *J. Electron. Mater.*, vol. 31, n° 11, p. 1244-1249, nov. 2002, doi: 10.1007/s11664-002-0016-8.
- [9] M. Abtew et G. Selvaduray, « Lead-free Solders in Microelectronics », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 27, n° 5-6, p. 95-141, juin 2000, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00010-3.
- [10] D. T. Siewert *et al.*, « Properties of Lead-Free Solders », *National Institute of Standards and Technology*, p. 77, févr. 2002.
- [11] B. Boursat, « Comprendre les problèmes de procédé de l'électronique de puissance », *Présentation Alstom PEARL*, janv. 2006.
- [12] P. Hansen et P. McCluskey, « Failure models in power device interconnects », in *2007 European Conference on Power Electronics and Applications*, sept. 2007, p. 1-9. doi: 10.1109/EPE.2007.4417406.

- [13] W. Wondrak, « Physical Limits and Lifetime Limitations of Semiconductor Devices at High Temperatures », *Microelectronics Reliability* 39 (1999) 1113-1120, 1999.
- [14] C. Chen, F. Luo, et Y. Kang, « A review of SiC power module packaging: Layout, material system and integration », *CPSS Trans. Power Electron. Appl.*, vol. 2, n° 3, p. 170-186, sept. 2017, doi: 10.24295/CPSSTPEA.2017.00017.
- [15] C. Buttay, C. Raynaud, H. Morel, G. Civrac, M.-L. Locatelli, et F. Morel, « Thermal Stability of Silicon Carbide Power Diodes », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 59, n° 3, p. 761-769, mars 2012, doi: 10.1109/TED.2011.2181390.
- [16] D. S. Duvall, W. A. Owczarski, et D. F. Paulonis, « TLP bonding: a new method for joining heat resistant alloys », *Weld J N*, vol. 53, n° 4, p. 203-214, 1974.
- [17] H. A. Mustain, W. D. Brown, et S. S. Ang, « Transient Liquid Phase Die Attach for High-Temperature Silicon Carbide Power Devices », *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 33, n° 3, p. 563-570, sept. 2010, doi: 10.1109/TCAPT.2010.2046901.
- [18] E. Feuillet, « Le procédé de report intermétallique en Phase Liquide Transitoire (TLPB) : du développement du procédé à la caractérisation des assemblages intermétalliques », *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux*, 2016.
- [19] Y. Li et C. P. Wong, « Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 51, n° 1-3, p. 1-35, janv. 2006, doi: 10.1016/j.mser.2006.01.001.
- [20] Z. Zhang, « Processing and Characterization of Micro-scale and Nanscale Silver Paste for Power Semiconductor Device Attachment », *Thèse de doctorat, Virginia State University.*, 2005.
- [21] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, et S. Yu. Shapoval, « Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair », *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 7, p. 461-463, juill. 2003, doi: 10.1038/nmat917.
- [22] L. Zhang, « Etude de fiabilité des modules d'électronique de puissance à base de composant SiC pour applications hautes températures », *Thèse de doctorat, Université Bordeaux*, p. 177, 2014.
- [23] H. Schwarzbauer et R. Kuhnert, « Novel large area joining technique for improved power device performance », in *Conference Record of the IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, oct. 1989, p. 1348-1351 vol.2. doi: 10.1109/IAS.1989.96818.

- [24] L. Dupont, « Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans des environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude », *Thèse de doctorat, Ecole Norm. Supérieure Cachan*, p. 193, 2006.
- [25] A. Baazaoui, « Optimisation thermomécanique du packaging haute température d'un composant diamant pour l'électronique de puissance », *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2015.
- [26] G.-Q. Lu, J. N. Calata, G. Lei, et X. Chen, « Low-temperature and Pressureless Sintering Technology for High-performance and High-temperature Interconnection of Semiconductor Devices », in *2007 International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation Experiments in Microelectronics and Micro-Systems. EuroSime 2007*, avr. 2007, p. 1-5. doi: 10.1109/ESIME.2007.360066.
- [27] G. Bai, « Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection », *Thèse de doctorat, Virginia State University*, oct. 2005.
- [28] U. Scheuermann, « Power Module Design without Solder Interfaces - an Ideal Solution for Hybrid Vehicle Traction Applications », in *2009 Twenty-Fourth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition*, févr. 2009, p. 472-478. doi: 10.1109/APEC.2009.4802700.
- [29] J. Carr, X. Milhet, P. Gadaud, S. A. E. Boyer, G. E. Thompson, et P. Lee, « Quantitative characterization of porosity and determination of elastic modulus for sintered micro-silver joints », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 225, p. 19-23, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.03.037.
- [30] Alchemist-hp, *Un cristal artificiel d'argent pur.2009.*  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silver\\_crystal.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silver_crystal.jpg)
- [31] S. M. Heard, F. Grieser, C. G. Barraclough, et J. V. Sanders, « The characterization of ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, n° 2, p. 545-555, juin 1983, doi: 10.1016/0021-9797(83)90439-3.
- [32] V. Caccuri, « Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance: influence du vieillissement. », *Thèse de Doctorat., ISAE-ENSMA*, 2014.
- [33] V. Caccuri, X. Milhet, P. Gadaud, D. Bertheau, et M. Gerland, « Mechanical Properties of Sintered Ag as a New Material for Die Bonding: Influence of the Density », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 12, p. 4510-4514, déc. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3458-x.



- [34] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide », *Tech. Ing.*, p. 25, 2005.
- [35] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. Paris: Hermès, 1993.
- [36] D. Moinard et C. Rigollet, « Procédés de frittage PIM », *Tech. Ing.*, p. 28, 2011.
- [37] M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2007.
- [38] A. Masson, « Mise en oeuvre de techniques d'attaches de puces alternatives aux brasures pour des applications haute température », *Thèse de doctorat, Lyon, INSA*, 2012.
- [39] G.-Q. Lu, M. Zhao, G. Lei, J. N. Calata, X. Chen, et S. Luo, « Emerging lead-free, high-temperature die-attach technology enabled by low-temperature sintering of nanoscale silver pastes », in *2009 International Conference on Electronic Packaging Technology High Density Packaging*, août 2009, p. 461-466. doi: 10.1109/ICEPT.2009.5270709.
- [40] K. S. Siow, « Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials », *J. Alloys Compd.*, vol. 514, p. 6-19, févr. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.10.092.
- [41] R. Khazaka, L. Mendizabal, et D. Henry, « Review on Joint Shear Strength of Nano-Silver Paste and Its Long-Term High Temperature Reliability », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 7, p. 2459-2466, juill. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3202-6.
- [42] E. Ide, S. Angata, A. Hirose, et K. F. Kobayashi, « Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles », *Acta Mater.*, vol. 53, n° 8, p. 2385-2393, mai 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.01.047.
- [43] Y. Morisada, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, et M. Nakamoto, « A Low-Temperature Bonding Process Using Mixed Cu-Ag Nanoparticles », *J. Electron. Mater.*, vol. 39, n° 8, p. 1283-1288, août 2010, doi: 10.1007/s11664-010-1195-3.
- [44] G. Zou, J. Yan, F. Mu, A. Wu, J. Ren, et A. Hu, « Low Temperature Bonding of Cu Metal through Sintering of Ag Nanoparticles for High Temperature Electronic Application », *Open Surf. Sci. J.*, vol. 3, n° 1, mai 2011, [
- [45] T. Lei, J. Calata, K. Ngo, et G. Lu, « Pressure-Assisted Sintering of Nanoscale Silver Paste », *Conference CPEM*, 2010.
- [46] G. Lu, G. Q. (Max) Lu, et Z. M. Xiao, « Mechanical Properties of Porous Materials », *J. Porous Mater.*, vol. 6, n° 4, p. 359-368, nov. 1999, doi: 10.1023/A:1009669730778.

- [47] K. Miled, K. Sab, et R. Le Roy, « Effective elastic properties of porous materials: Homogenization schemes vs experimental data », *Mech. Res. Commun.*, vol. 38, n° 2, p. 131-135, mars 2011, doi: 10.1016/j.mechrescom.2011.01.009.
- [48] I. Sevostianov et V. Kushch, « Effect of pore distribution on the statistics of peak stress and overall properties of porous material », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 46, n° 25, p. 4419-4429, déc. 2009, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2009.09.002.
- [49] S. Zabihzadeh, S. Van Petegem, M. Holler, A. Diaz, L. I. Duarte, et H. Van Swygenhoven, « Deformation behavior of nanoporous polycrystalline silver. Part I: Microstructure and mechanical properties », *Acta Mater.*, vol. 131, p. 467-474, juin 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.04.021.
- [50] X. Chen, R. Li, K. Qi, et G.-Q. Lu, « Tensile Behaviors and Ratcheting Effects of Partially Sintered Chip-Attachment Films of a Nanoscale Silver Paste », *J. Electron. Mater.*, vol. 37, n° 10, p. 1574, juill. 2008, doi: 10.1007/s11664-008-0516-2.
- [51] C. Chen *et al.*, « Mechanical Deformation of Sintered Porous Ag Die Attach at High Temperature and Its Size Effect for Wide-Bandgap Power Device Design », *J. Electron. Mater.*, vol. 46, n° 3, p. 1576-1586, mars 2017, doi: 10.1007/s11664-016-5200-3.
- [52] M. Lederer, Z. Gökdeniz, G. Khatibi, et J. Nicolics, « Constitutive equations for strain rate and temperature dependent mechanical behaviour of porous Ag-sintered joints in electronic packages », *Microelectron. Reliab.*, vol. 126, p. 114209, nov. 2021, doi: 10.1016/j.microrel.2021.114209.
- [53] S. A. Letz, A. Farooghian, F. B. Simon, et A. Schletz, « Modeling the rate-dependent inelastic deformation behavior of porous polycrystalline silver films », *Microelectron. Reliab.*, vol. 88-90, p. 1113-1117, sept. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.07.084.
- [54] G. Chen et X. Zhao, « Constitutive modelling on the whole-life uniaxial ratcheting behavior of sintered nano-scale silver paste at room and high temperatures », *Microelectron. Reliab.*, vol. 80, p. 47-54, janv. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2017.11.010.
- [55] X. Milhet, P. Gadaud, V. Caccuri, D. Bertheau, D. Mellier, et M. Gerland, « Influence of the Porous Microstructure on the Elastic Properties of Sintered Ag Paste as Replacement Material for Die Attachment », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n° 10, p. 3948-3956, oct. 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3791-8.

- [56] V. Caccuri, X. Milhet, P. Gadaud, D. Bertheau, et M. Gerland, « Mechanical Properties of Sintered Ag as a New Material for Die Bonding: Influence of the Density », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 12, p. 4510-4514, déc. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3458-x.
- [57] W.-S. Loh, M. Corfield, H. Lu, S. Hogg, T. Tilford, et C. M. Johnson, « Wire Bond Reliability for Power Electronic Modules - Effect of Bonding Temperature », in *2007 International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation Experiments in Microelectronics and Micro-Systems. EuroSime 2007*, avr. 2007, p. 1-6. doi: 10.1109/ESIME.2007.360057.
- [58] P. Ning, « Design and Development of High Density High Temperature Power Module with Cooling System », *Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute*, mai 2010,
- [59] N. Heuck, S. Müller, G. Palm, A. Bakin, et A. Waag, « Swelling Phenomena in Sintered Silver Die Attach Structures at High Temperatures: Reliability Problems and Solutions for an Operation above 350°C », *Addit. Conf. Device Packag. HiTEC HiTEN CICMT*, vol. 2010, n° HITEC, p. 000018-000025, janv. 2010, doi: 10.4071/HITEC-NHeuck-TA14.
- [60] X. Li, X. Chen, D.-J. Yu, et G.-Q. Lu, « Study on adhesive reliability of low-temperature sintered high power LED modules », in *2010 11th International Conference on Electronic Packaging Technology High Density Packaging*, août 2010, p. 1371-1376. doi: 10.1109/ICEPT.2010.5582818.
- [61] F. Yang, W. Zhu, W. Wu, H. Ji, C. Hang, et M. Li, « Microstructural evolution and degradation mechanism of SiC–Cu chip attachment using sintered nano-Ag paste during high-temperature ageing », *J. Alloys Compd.*, vol. 846, p. 156442, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156442.
- [62] H. Zhang *et al.*, « Microstructural and mechanical evolution of silver sintering die attach for SiC power devices during high temperature applications », *J. Alloys Compd.*, vol. 774, p. 487-494, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.067.
- [63] C. Choe, S. Noh, C. Chen, D. Kim, et K. Suganuma, « Influence of thermal exposure upon mechanical/electrical properties and microstructure of sintered micro-porous silver », *Microelectron. Reliab.*, vol. 88-90, p. 695-700, sept. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.07.048.

- [64] P. Gadaud, V. Caccuri, D. Bertheau, J. Carr, et X. Milhet, « Ageing sintered silver: Relationship between tensile behavior, mechanical properties and the nanoporous structure evolution », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 669, p. 379-386, juill. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.05.108.
- [65] S. A. Paknejad, G. Dumas, G. West, G. Lewis, et S. H. Mannan, « Microstructure evolution during 300°C storage of sintered Ag nanoparticles on Ag and Au substrates », *J. Alloys Compd.*, vol. 617, p. 994-1001, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.062.
- [66] X. Milhet *et al.*, « Evolution of the nanoporous microstructure of sintered Ag at high temperature using in-situ X-ray nanotomography », *Acta Mater.*, vol. 156, p. 310-317, sept. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.06.047.
- [67] T. Youssef *et al.*, « Power modules die attach: A comprehensive evolution of the nanosilver sintering physical properties versus its porosity », *Microelectron. Reliab.*, vol. 55, n° 9, p. 1997-2002, août 2015, doi: 10.1016/j.microrel.2015.06.085.
- [68] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, n° 1, p. 35-50, avr. 1961, doi: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [69] L. Ratke et P. W. Voorhees, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. doi: 10.1007/978-3-662-04884-9.
- [70] F. Yu, R. W. Johnson, et M. Hamilton, « Pressureless, Low Temperature Sintering of Micro-scale Silver Paste for Die Attach for 300°C Applications », *Addit. Conf. Device Packag. HiTEC HiTEN CICMT*, vol. 2014, n° HITEC, p. 000165-000171, janv. 2014, doi: 10.4071/HITEC-WA21.
- [71] R. Dou, B. Xu, et B. Derby, « High-strength nanoporous silver produced by inkjet printing », *Scr. Mater.*, vol. 63, n° 3, p. 308-311, août 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.04.021.
- [72] M. Ziehmer, K. Hu, K. Wang, et E. T. Lilleodden, « A principle curvatures analysis of the isothermal evolution of nanoporous gold: Quantifying the characteristic length-scales », *Acta Mater.*, vol. 120, p. 24-31, nov. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.028.
- [73] Y. K. Chen-Wiegart *et al.*, « Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 12, p. 4972-4981, juill. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.05.012.

- [74] A. J. Shahani, X. Xiao, E. M. Lauridsen, et P. W. Voorhees, « Characterization of metals in four dimensions », *Mater. Res. Lett.*, vol. 8, n° 12, p. 462-476, déc. 2020, doi: 10.1080/21663831.2020.1809544.
- [75] L. Wang *et al.*, « Influence of pores on crack initiation in monotonic tensile and cyclic loadings in lost foam casting A319 alloy by using 3D in-situ analysis », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 673, p. 362-372, sept. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.07.036.
- [76] W. Denk et H. Horstmann, « Serial Block-Face Scanning Electron Microscopy to Reconstruct Three-Dimensional Tissue Nanostructure », *PLOS Biol.*, vol. 2, n° 11, p. e329, oct. 2004, doi: 10.1371/journal.pbio.0020329.
- [77] W. Rmili, N. Vivet, S. Chupin, T. Le Bihan, G. Le Quilliec, et C. Richard, « Quantitative Analysis of Porosity and Transport Properties by FIB-SEM 3D Imaging of a Solder Based Sintered Silver for a New Microelectronic Component », *J. Electron. Mater.*, vol. 45, n° 4, p. 2242-2251, avr. 2016, doi: 10.1007/s11664-015-4288-1.
- [78] Y.-C. Lin *et al.*, « Unveiling 3D Morphology of Multiscale Micro-Nanosilver Sintering for Advanced Electronics Manufacturing by Ptychographic X-ray Nanotomography », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, n° 4, p. 1901250, 2020, doi: 10.1002/adem.201901250.
- [79] I. L. Regalado, J. J. Williams, S. Joshi, E. M. Dede, Y. Liu, et N. Chawla, « X-Ray Microtomography of Thermal Cycling Damage in Sintered Nano-Silver Solder Joints », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 21, n° 3, p. 1801029, 2019, doi: 10.1002/adem.201801029.
- [80] P. Agyakwa *et al.*, « Three-dimensional damage morphologies of thermomechanically deformed sintered nanosilver die attachments for power electronics modules », *J. Microsc.*, vol. 277, n° 3, p. 140-153, 2020, doi: 10.1111/jmi.12803.

## 2 Matériau et techniques expérimentales

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental mis en œuvre dans ces travaux afin de caractériser les microstructures poreuses de l'Ag fritté (revêtus du Cu ou non) et leur évolution au cours du vieillissement thermique sur une plage de température comprise entre 200°C et 350°C sous nanotomographie à rayons X *in situ*. Dans un premier temps, toutes les étapes liées à l'élaboration des échantillons utilisés dans cette étude ainsi qu'une brève description du principe de fonctionnement de la tomographie à rayons X seront présentées. Ensuite nous exposerons la technique expérimentale utilisée pour réaliser les observations nanotomographiques au cours du vieillissement des différents échantillons. Enfin, dans la dernière partie, la procédure utilisée pour la reconstruction et la segmentation des images 3D obtenues durant le vieillissement sera présentée.

### 2.2 Matériau d'étude

Le matériau utilisé dans ces travaux est réalisé à partir de la pâte HERAEUS LTS 043 04P2. Cette pâte est composée des poudres d'Ag micrométriques mélangées avec des solvants et des liants pour empêcher la formation des agrégats et des agglomérats (cf. chapitre 1). Le diamètre moyen des particules de ces poudres d'Ag est d'environ 4  $\mu\text{m}$ .

Avant le frittage de la pâte d'Ag, il est nécessaire de faire évaporer les solvants dans cette dernière afin d'éviter la formation des grosses cavités dans le matériau après frittage (cf. chapitre 1, [1]).

#### 2.2.1 Méthode d'élaboration

Dans un système électronique réel, la pâte d'Ag d'épaisseur inférieure à 30  $\mu\text{m}$  est frittée sur le substrat Cu plan [2]–[4]. Cette méthode "industrielle" ne permet d'obtenir que des joints intégrés dans un système complexe, limitant fortement les possibilités d'analyse fine du matériau. Un procédé d'élaboration alternatif est nécessaire pour reproduire fidèlement la microstructure d'un joint d'Ag fritté mais sans l'environnement complexe du module de puissance (pas de puce et pas nécessairement de substrat). Afin d'obtenir des échantillons massifs pour les tests, nous nous sommes appuyés sur la méthode décrite par Caccuri *et al.* [1], elle-même dérivée de celle proposée par Bai [5]. Bai a réalisé dans ses travaux des échantillons épais en empilant plusieurs couches successives de pâte d'Ag. Dans sa méthode, avant le dépôt

de la couche  $n + 1$ , l'empilement créé est porté à la température adéquate, permettant l'évaporation des solvants de la couche  $n$  fraîchement déposée. Cette méthode a pour avantage d'éviter d'avoir à déposer une épaisseur trop importante en une seule fois, limitant le risque que des solvants soient piégés dans le volume, donnant un film riche en "voids", donc très poreux. Si tel est le cas, il a été montré que le frittage devient difficile et l'expansion thermique des solvants piégés produit un matériau dont la porosité n'est pas représentative de celle d'un vrai joint fritté [1]. La méthode de Bai présente en revanche l'inconvénient de créer un cyclage thermique différencié des couches avant frittage :  $n$  cycles pour la première déposée et  $n - 1$  pour la suivante,  $n$  étant le nombre de couches total. Au final, la méthode d'élaboration proposée par Bai permet de produire un matériau d'épaisseur souhaitée mais potentiellement non homogène du point de vue microstructural (vieillessement différencié). Dans le but d'étudier l'effet du vieillissement de la microstructure poreuse, nous avons modifié l'étape d'évaporation des solvants en température par une étape d'évaporation sous vide. Cette méthode de dégazage illustrée à la Figure 2.1 a déjà été mise au point et validée au cours d'études passées dans l'équipe [1], [6]–[9].

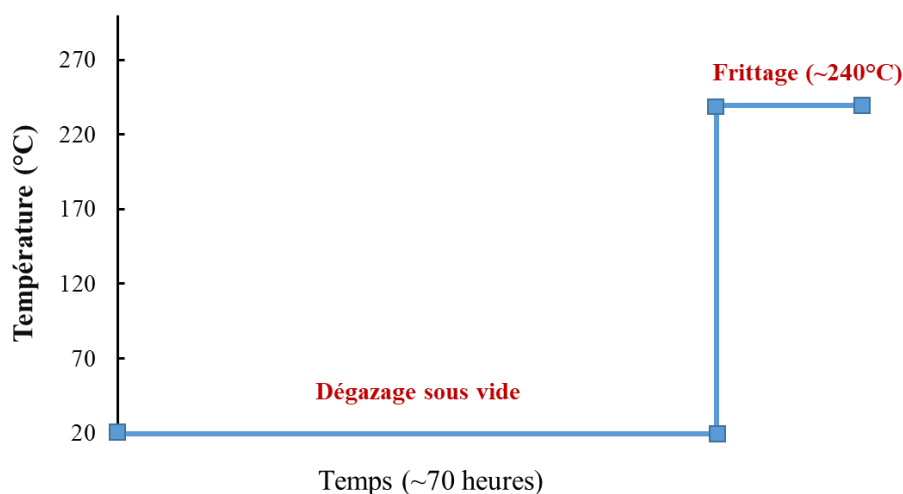


Figure 2.1 : Méthode de dégazage sous vide

Nous nous sommes assurés du dégazage total des solvants à l'aide de deux méthodes : l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) et l'analyse thermogravimétrique (analyse de la perte de masse) au cours du temps.

### 2.2.2 Analyse DSC et de la perte de masse

La DSC est une technique d'analyse thermique. Le principe consiste à mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (l'air). La Figure 2.2

représente schématiquement le dispositif expérimental de la DSC. Dans ce dispositif, deux capsules sont placées dans un four. L'une contient l'échantillon à analyser et l'autre, servant de référence, ne contient que de l'air. La température des capsules est enregistrée au cours du chauffage jusqu'à une température cible. L'écart entre les températures des deux capsules (pic endothermique ou exothermique) révèle une transition importante d'état dans la capsule contenant le matériau. En s'aidant de cette analyse, nous nous sommes assurés du dégazage total des solvants. Afin d'estimer la valeur du temps nécessaire pour le dégazage total sous vide, les capsules DSC, contenant les pâtes d'Ag, ont été séchées préalablement à température ambiante dans une enceinte atteignant un vide de 2000 Pa pour des temps de séchage différents. Grâce aux analyses effectuées par DSC, il a été remarqué que les solvants avaient été totalement éliminés du matériau au bout de 70 heures. Ce temps nécessaire pour l'évaporation totale des solvants a déjà été observé par Caccuri *et al.* [1].

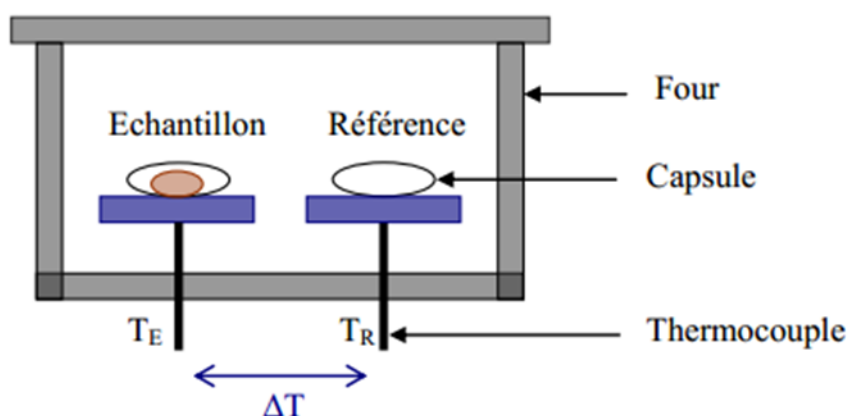


Figure 2.2 : Schéma représentatif du dispositif DSC [10]

Une analyse thermogravimétrique (analyse par perte de masse) a été réalisée en parallèle à celle menée en DSC. Elle a été réalisée en utilisant à la fois une capsule de DSC contenant de la pâte d'Ag brute d'environ 10 mg de masse et une couche de pâte d'Ag mince ( $3 \times 1 \text{ cm}^2$  de surface et  $125 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur). Pour ce faire, on a procédé à un dégazage des deux échantillons en même temps, sous vide primaire. L'évolution de la masse des échantillons a été suivie au cours du temps en interrompant l'exposition au vide. La Figure 2.3 montre l'évolution de la perte de la masse en fonction du temps pour les deux échantillons [6]. Cette évolution est comparée avec la masse d'un échantillon complètement dégazé. Après 70 heures passées sous vide, les deux courbes de perte de masse atteignent la valeur seuil de référence d'un échantillon pour lequel le solvant est complètement évaporé. Il y a eu une perte de masse d'environ 15% par rapport à



la masse initiale. Il est à noter que ces 15% représentent effectivement la masse du solvant dans les échantillons. Ces résultats ont permis de bien confirmer qu'après 70 heures de dégazage à température ambiante sous vide, les solvants ont été quasiment complètement éliminés dans la pâte sans utilisation de la température. Même si elle n'est pas représentative d'un procédé industriel, cette approche de dégazage sous vide, alternative à la procédure classique (séchage à 150°C pendant 10 minutes), s'avère capable d'éliminer tous les solvants dans une pâte d'Ag similaire à celle des joints dans les systèmes réels. Cette méthode nous permet donc d'obtenir des échantillons de grandes dimensions sans avoir recours à une exposition en température entre les divers dépôts nécessaires. Plus important encore, elle permet d'obtenir après le frittage la même microstructure sans aucune "trace" de l'empilement effectué [6].

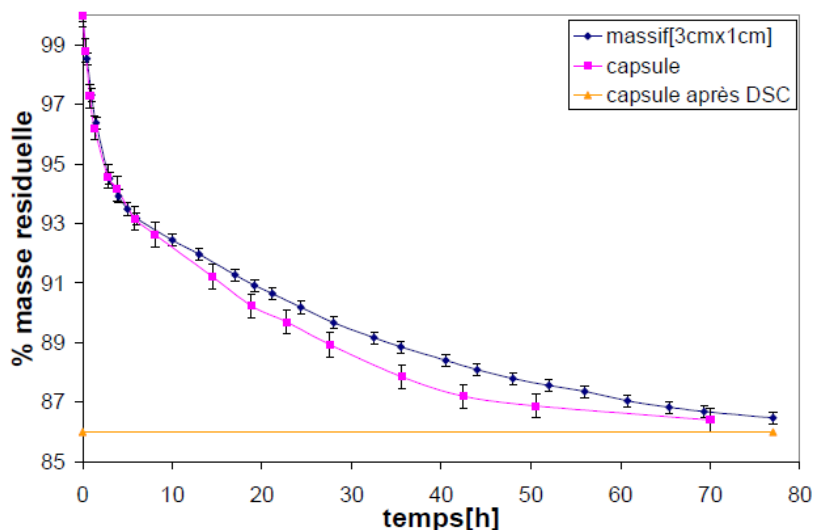


Figure 2.3 : Evolution de perte de masse sur une capsule, couche massive et après DSC [6]

### 2.2.3 Protocole de frittage de la pâte d'Ag

Une fois le dégazage terminé, le frittage de la pâte est réalisé à l'aide de plaques chauffantes (haut/bas) montées dans une machine de traction. Lorsque la température des plaques chauffantes est stabilisée à la température de frittage choisie, les échantillons à fritter sont placés sur la plaque basse. La mise en pression s'effectue alors rapidement (en moins de 15 secondes) en déplaçant la plaque du dessus jusqu'à ce que l'effort souhaité soit atteint. Le temps de frittage correspond au temps passé sous la pression nominale.

Dans cette étude, le frittage a été réalisé à 240°C sous une pression de 10 MPa pendant 3 minutes. Ce sont ces paramètres qui sont recommandés dans le cadre du frittage de la pâte d'Ag par le fournisseur [1], [8]. L'utilisation d'une pression 10 MPa a pour but d'augmenter la

cinétique de diffusion au cours du frittage pour densifier le matériau et aussi faciliter les échanges de matières entre les particules d'argent [11]. Les échantillons obtenus après le frittage ont des dimensions de  $3 \times 1 \times 0,5 \text{ cm}^3$  environ. La Figure 2.4 montre un exemple d'un matériau obtenu après le frittage. Le diamètre moyen des pores observés en surface est de l'ordre de la centaine de nanomètre [6].

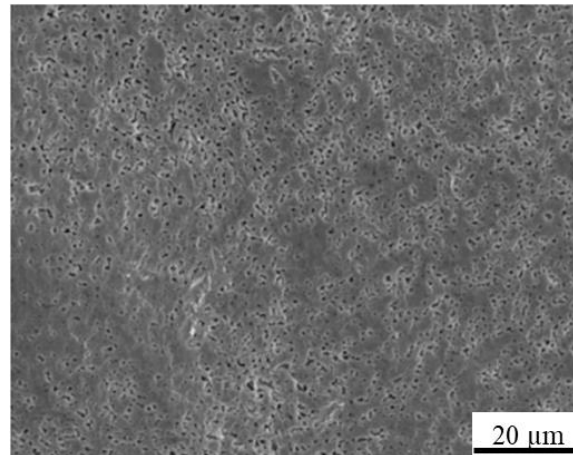


Figure 2.4 : Echantillon d'Ag fritté [6]

### 2.3 Généralités sur la tomographie à rayons X

La tomographie à rayons X (RX) est utilisée dans cette étude pour caractériser la microstructure de pores tridimensionnelles et pour suivre son évolution au cours du vieillissement en température. Il s'agit d'une technique de contrôle de pièces et de matériaux par interaction Rayonnement-Matière et de reconstruction 3D par une série de mesures effectuées depuis l'extérieur de l'objet. Elle permet une description 3D non destructive et peut avoir une résolution allant de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique suivant les appareils utilisés. Dans cette présente étude, la nanotomographie par absorption de RX est la technique utilisée compte tenu de la taille nanométrique des pores présents dans le matériau fritté [1], [7]–[9], [12].

#### 2.3.1 Principe de la tomographie RX

La tomographie RX est une technique d'imagerie non destructive, inventée par Godfrey N. Hounsfield. Elle permet d'obtenir une description tridimensionnelle des structures internes d'un objet à partir d'une série de radiographies à 2 dimensions. Très utilisée dans le domaine de la mécanique des matériaux [13]–[18], elle permet d'accéder au cœur des matériaux pour observer les différentes compositions et de localiser très finement certaines hétérogénéités (inclusions, pores, fissures...) présents dans ces derniers. Son principe est schématisé sur la Figure 2.5. Une

source émet des RX focalisés sur l'échantillon à analyser. Derrière l'échantillon se trouve une surface réceptrice permettant de détecter les RX transmis (détecteur RX). L'échantillon est soumis à une série de pas de rotation et une projection sur le détecteur est réalisée à chaque pas. L'enregistrement obtenu par le détecteur permet de remonter au rendu 3D après reconstruction à partir d'une série de radiographies 2D en niveaux de gris.

Dans la suite de ce chapitre, l'acquisition des projections nécessaires à la reconstruction des données 3D sera appelée "scan".

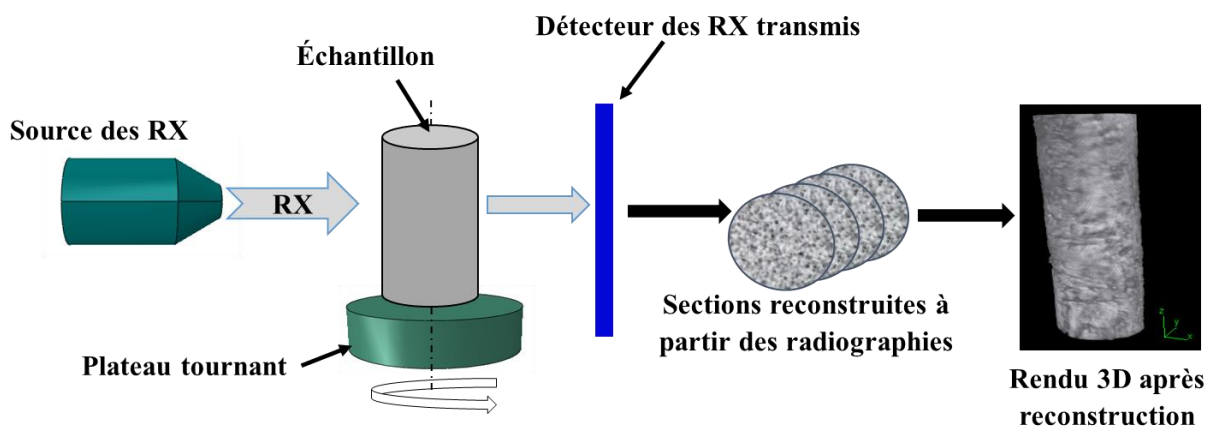


Figure 2.5 : Principe de fonctionnement de l'acquisition des données 3D

### 2.3.2 Génération du rayonnement X

Les RX, découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, sont des rayonnements électromagnétiques de très forte énergie et de longueurs d'onde très faible comparativement aux rayonnements visibles. Ils sont constitués de photons dont l'énergie varie d'une centaine d'électron volt (eV) à plusieurs MeV. Le domaine des RX se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma.

Le synchrotron est utilisé pour la production des RX dans ces travaux (Figure 2.6). Son principe de production de RX est le suivant : des électrons, émis par un canon à électrons et soumis à un accélérateur linéaire (LINAC), sont accélérés progressivement par des ondes électromagnétiques jusqu'à une vitesse très proche de celle de la lumière. Ils sont ensuite injectés dans le "booster synchrotron", un anneau de quelques centaines de mètres de circonférence dans lequel ils font plusieurs milliers de tours, gagnant un peu plus d'énergie à chaque tour. Dès qu'ils atteignent une énergie finale (dépendant de la ligne), ces électrons sont envoyés dans l'anneau de stockage où ils passent dans différents types d'aimants : aimants de courbure, onduleurs et aimants de focalisation. Ils subissent ensuite des accélérations et perdent

de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique appelé "lumière synchrotron" qui est principalement constituée de RX dans notre cas.

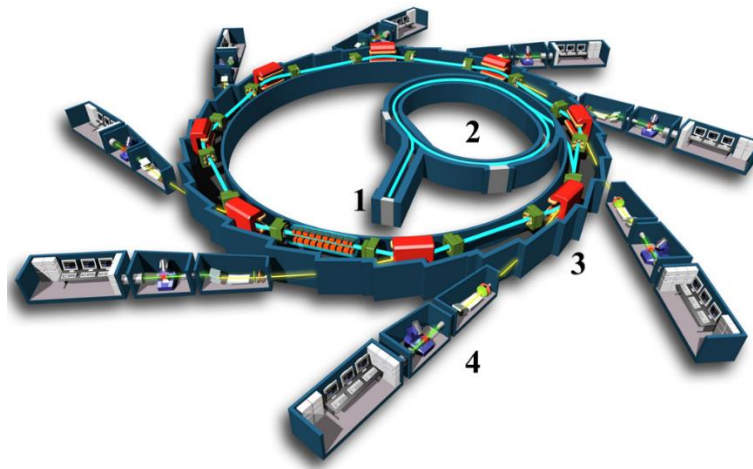


Figure 2.6 : Schéma d'un synchrotron : 1) LINAC (LINear ACcelerator) – 2) booster – 3) Anneau de stockage – 4) Cabines optique et expérimentale [19]

### 2.3.3 Interaction des RX avec la matière

En tomographie, les RX générés sont envoyés sur la cible à analyser. Cette interaction avec la matière peut avoir plusieurs formes en fonction de la nature de la matière. En effet, à l'échelle très fine des matières (par exemple atomique), la distance entre noyau – électron peut être environ 100 000 fois le diamètre du noyau. Cette distance et d'autres paramètres liés à la composition de la matière permettent aux RX d'avoir plusieurs types d'interaction avec la matière [20]–[22].

Comme illustré à la Figure 2.7, au contact de la matière, les RX peuvent être :

- Transmis sans changer de direction : on parle alors de la radiographie X que l'on utilise pour la détection de porosités ou de fissures par exemple.
- Transmis en changeant de direction ou diffusés. Elle peut se faire sous deux formes :
  - Sans perte d'énergie : on parle alors de diffusion élastique ou de diffusion Rayleigh. Elle est à l'origine de la diffraction des RX par les cristaux.
  - Avec perte d'énergie, c'est-à-dire une partie de l'énergie est cédée à un électron : on parle à ce moment de diffusion inélastique.
- Absorbés par les atomes : un électron d'un atome de l'échantillon sous l'action du rayonnement incident, peut être éjecté de la couche électronique qu'il occupait, c'est ce qu'on appelle l'effet photoélectrique. L'électron éjecté sous l'effet photoélectrique est

appelé photo-électron. Ce dernier peut être remplacé par un électron d'une couche supérieure. Ce saut électronique s'accompagne d'un rayonnement X appelé rayonnement de fluorescence.

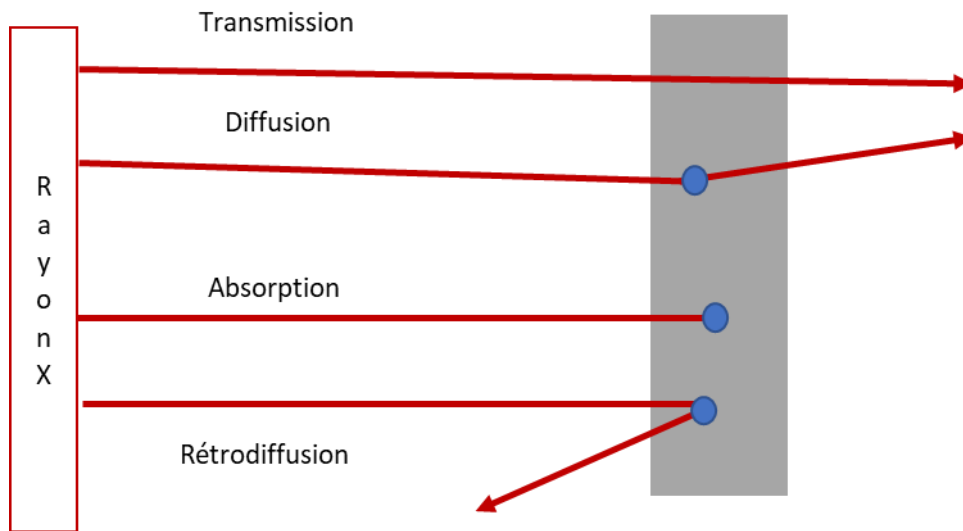


Figure 2.7 : Différents types d'interaction RX avec la matière

Ces différents types d'interactions dépendent fortement des RX incidents ainsi que de la nature du matériau traversé. Par exemple, on constate que l'absorption est autant plus probable quand le nombre atomique  $Z$  des atomes du matériau est élevé. On se focalise dans cette étude sur des interactions de type transmission entre les RX et les échantillons d'Ag frittés.

## 2.4 Paramètres tomographiques et de vieillissement utilisés

### 2.4.1 Techniques expérimentales

Les essais de vieillissement en nanotomographie *in situ* (Transmission X Rays Microscope – TXM) ont été réalisés à SLAC National Laboratory (Menlo Park, CA, USA) sur la ligne BL 6.2C de SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource). La Figure 2.8 présente une vue d'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour les essais. Les RX ont été produits par un wiggler de 56 pôles 0.9 Tesla. Ces rayons traversent ensuite plusieurs miroirs (M0 et M1) afin d'être focalisés sur un point de quelques centaines de microns, servant de source virtuelle pour le microscope. Un monochromateur est installé sur la ligne et est composé d'un système à double cristal Si (111) refroidi à l'azote liquide. Ce monochromateur sélectionne une bande passante étroite unique à partir des RX incidents. Il fournit ainsi un éclairage quasi-monochromatique sur une plage de 2,1 à 17,0 keV pour l'optique en aval. Un système de

rétroaction du pas du miroir est installé pour surveiller les mouvements du faisceau et ajuster le miroir toroïdal pour stabiliser le faisceau.

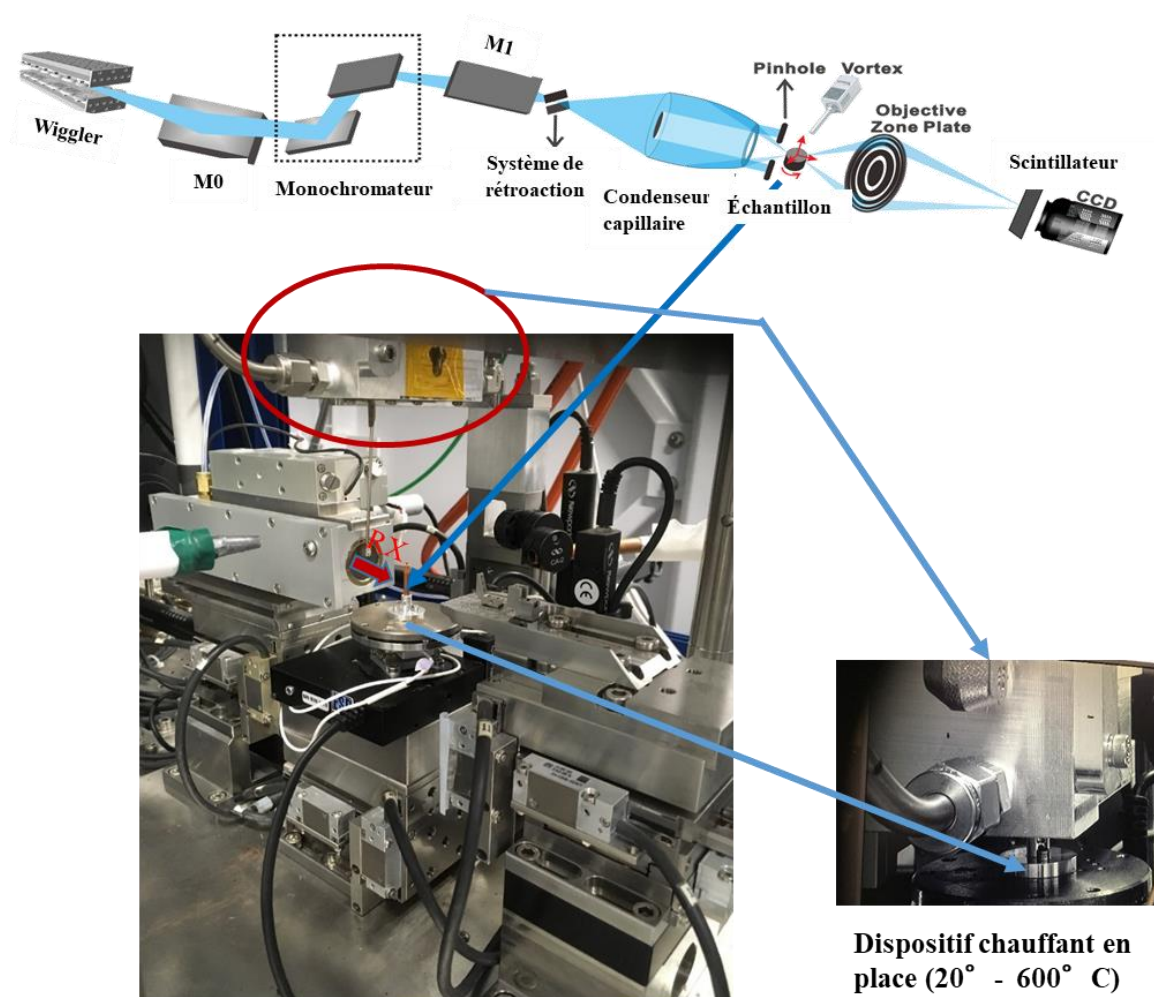


Figure 2.8 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental - SLAC National Laboratory - ligne BL 6.2C de SSRL

Le TXM utilisé pour ces expériences a été conçu pour fonctionner dans une gamme d'énergie allant de 5 keV à 14 keV. Il possède un condenseur capillaire qui permet de focaliser le faisceau RX en un point de quelques dizaines de microns de la cible (échantillon).

Une plaque de zone de Fresnel de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 30 nm de largeur est utilisée pour obtenir un grossissement d'environ  $\times 50$  (en fonction de la configuration de l'énergie des RX incidents). Ce grossissement peut être encore augmenté d'un facteur de 10 à l'aide de l'objectif optique situé en aval de la scintillation. Le scintillateur, permettant de recueillir les images de la projection, est couplé à une caméra CCD de 2048 par 2048 pixels. La fenêtre maximale observable est  $30 \times 15 \mu\text{m}^2$ . La résolution spatiale nominale du système est d'environ 30

nm/pixel, confirmée par une norme d'étalonnage Siemens et la fonction de transfert de modulation. La résolution dépend de la tension d'accélération requise à l'étude (dans notre cas environ 9 kV). Dans ce cas, la résolution spatiale est de 35 nm par pixel.

Afin de suivre l'évolution de la microstructure en 3D au cours du vieillissement thermique, un dispositif de chauffage a été développé spécifiquement pour la ligne BL 6.2C. Ce dispositif peut être inséré dans le TXM pour contrôler la température de l'échantillon *in situ*. Il est composé d'une enveloppe chauffante en cuivre de forme cylindrique qui est chauffée par deux cartouches chauffantes avec deux thermocouples insérés dans l'enveloppe en cuivre. Un troisième thermocouple a été placé près de l'échantillon pour l'étalonnage. Le diamètre intérieur de l'enveloppe chauffante est d'environ 3,3 cm : cela laisse un espace suffisant pour que l'échantillon puisse être déplacé et mis en rotation pendant l'acquisition des images. Le dispositif de chauffage utilisé est capable de chauffer jusqu'à 600°C à une vitesse d'environ 2°C/s. La variation de la température à l'intérieur de ce dernier est inférieure à 1°C grâce à sa compacité. Les cartouches chauffantes présentes dans le dispositif et les thermocouples sont tous connectés à une alimentation électrique et à un système de contrôle de température Cryocon qui est programmable pour différentes températures de chauffage.

Afin de protéger les éléments optiques environnants du système contre la chaleur, le four (le dispositif chauffant) est installé dans un bloc de protection refroidi à l'eau.

#### 2.4.2 Conditions d'expérience choisies

Les conditions d'imagerie sont choisies avec précaution afin d'obtenir le meilleur compromis entre la haute résolution et l'évolution limitée des pores entre deux scans successifs. La gamme de température choisie pour suivre les évolutions de la microstructure est [200-350°C]. Cet intervalle de température est choisi en fonction de l'environnement de fonctionnement des modules de puissance et des contraintes spécifiques de certains domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, l'extraction profonde de pétrole/gaz [23]. À ces températures, les coefficients d'auto-diffusion de l'Ag sont relativement faibles [24]. Il apparaît donc assez clairement que les cinétiques d'évolution, même à la plus haute température de vieillissement seront relativement modestes et nos expériences ne nécessitent pas de temps d'acquisition extrêmement courts comme cela peut être nécessaire dans d'autres cas [25]. Dans ces conditions, les scans ont été ainsi réalisés en enregistrant 180 projections sur une rotation de 180° de l'échantillon avec un pas de 1°. Une image de référence (sans l'échantillon dans le

champ de vision) est systématiquement enregistrée avant et après chaque scan. Cela permet d'obtenir l'image du bruit de fond pour chacun des scans.

Dans les conditions expérimentales choisies, le temps total d'acquisition par scan est d'environ 10 minutes. Avant chauffage, un scan est systématiquement lancé afin d'obtenir l'état de référence de l'échantillon (juste après frittage). La compacité du système de chauffage permet une stabilisation rapide en température (de l'ordre de 10 minutes à 350°C). Aucun scan de l'échantillon n'a été réalisé durant la phase de chauffage vers la température cible et durant la phase de stabilisation de la température. La durée du vieillissement des différents échantillons est d'environ 6 heures, durant lesquelles environ 30 scans par échantillon sont réalisés.

## 2.5 Types d'échantillons

La fenêtre maximale d'observation de la ligne BL 6.2C est  $15 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ . Les échantillons doivent nécessairement être d'une dimension très inférieure afin de pouvoir suivre leurs mouvements au cours d'un scan complet (rotation sur  $180^\circ$ ). De plus, les dimensions des échantillons doivent être choisies pour permettre la transmission des RX car les matériaux qui les constituent absorbent une partie du flux de rayons. Enfin, afin de faciliter la reconstruction des images, les échantillons doivent être de forme cylindrique.

### 2.5.1 Réalisation des échantillons d'Ag fritté pour la tomographie

Tous les échantillons de notre étude ont été fabriqués à partir d'un même échantillon d'Ag "massif" fritté (de dimensions  $3 \times 1 \times 0,5 \text{ cm}^3$ ) selon la méthode décrite précédemment (cf. § 2.2, [1]).

Après découpe de petits coupons de  $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , les micro-piliers cylindriques ont été préparés par FIB (Focused Ion Beam) Helios 600i FEI (maintenant ThermoFisher) à la plateforme d'essai METSA (CEMES CNRS, Toulouse France). Le système FIB est couplé à un microscope à balayage (SEM). Il utilise un faisceau d'ions gallium  $\text{Ga}^+$  finement focalisé. Comme le montre la Figure 2.9a, pour passer de la forme parallélépipédique à la forme cylindrique, le faisceau d'ions primaires "usine" la surface de l'échantillon brut en enlevant des quantités de matière à la surface de ce dernier sous forme d'ions secondaires ( $i^+$  ou  $i^-$ ) ou d'atomes neutres ( $n^0$ ). Il produit également des électrons secondaires ( $e^-$ ). Au cours de la préparation des micro-piliers, le faisceau d'ions a été maintenu parallèle à l'axe principal des piliers tout au long de "l'usinage". Les piliers obtenus sont toutefois légèrement conique avec une ouverture de 1 à  $2^\circ$ , en raison de l'étalement gaussien du faisceau d'ions [26]. Cette



technique a permis d'obtenir 9 échantillons cylindriques avec une précision submicronique et un état de surface acceptable en contrôlant soigneusement l'énergie et l'intensité du faisceau d'ions (Figure 2.9b). Le Tableau 2.1 présente les diamètres moyens des 9 échantillons. Ils sont compris entre 6,8 et 9,0  $\mu\text{m}$ .

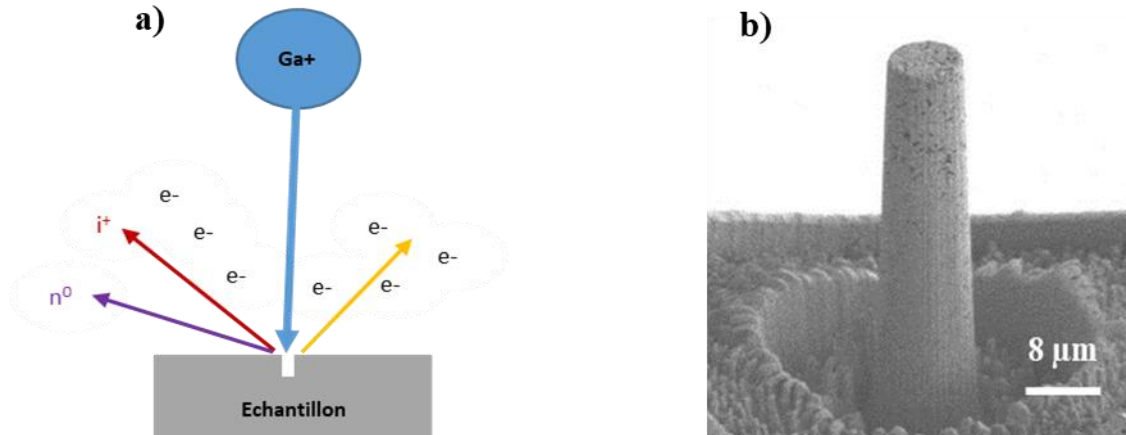


Figure 2.9 : a) Principe du FIB et b) Exemple de pilier d'Ag fritté obtenu par FIB

Tableau 2.1 : Diamètres des échantillons d'Ag fritté pour la tomographie

Échantillon cylindrique	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	7,0	7,5	8,1	9,0	9,0	6,8	6,8	7,9	8,0

### 2.5.2 Réalisation des échantillons présentant une interface Ag/Cu

Les échantillons testés doivent être représentatifs du joint du système réel. La plus grande difficulté vient de la différence de géométrie entre le système réel, pour lequel quelques micromètres d'épaisseur d'Ag sont frittés sur le substrat Cu plan [2]–[4] et celle de la géométrie requise pour les échantillons de tomographie, ne pouvant dépasser 12  $\mu\text{m}$  de diamètre total (Ag et Cu compris). Il faut donc trouver un moyen d'élaborer le pilier revêtu avec du Cu (un échantillon de forme cylindrique ayant les caractéristiques physiques proches d'un système réel) tout en maximisant les interfaces Ag/Cu. En effet, dans les conditions réelles (Ag fritté sur le substrat Cu plan), le Cu exerce une contrainte plane sur l'Ag (équation 2.1) provenant de la différence du CTE entre l'Ag ( $\alpha_{\text{Ag}} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) et le Cu ( $\alpha_{\text{Cu}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) [6]. Cette contrainte est considérée constante dans l'Ag.

$$\sigma_{th} = \frac{E_{Ag}}{1 - \nu_{Ag}^2} (\alpha_{Cu} - \alpha_{Ag}) \cdot \Delta T \quad 2.1$$

L'objectif ici est d'élaborer des piliers revêtus avec du Cu dans lesquels les contraintes thermiques dans l'Ag soient proches de celles du système réel. Par ailleurs, il a été montré que les contraintes résultant de l'élaboration du matériau Ag fritté sont d'environ 1 MPa donc négligeables devant celles issues de la différence de CTE qui est de quelques dizaines de MPa [8]. Par conséquent, les contraintes d'élaboration ont été négligées dans cette étude. Des calculs ont ensuite été effectués pour trouver l'épaisseur nécessaire de la couche de Cu déposée sur un cylindre permettant d'avoir des contraintes thermiques très proches de celles du système réel. La méthode de calcul analytique suivante a été ainsi adoptée.

On considère une structure cylindrique noyau-coque infiniment longue (Figure 2.10). Cette dernière est composée d'un noyau d'Ag de rayon initial  $R_{Ag}$ , de module de cisaillement  $\mu_{Ag} = 18$  GPa, de coefficient de Poisson  $\nu_{Ag} = 0,35$  et de CTE  $\alpha_{Ag} = 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  noyé dans une coque en Cu de rayon extérieur  $R_{Cu}$ , de module de cisaillement  $\mu_{Cu} = 48,5$  GPa, de coefficient de Poisson  $\nu_{Cu} = 0,34$  et de CTE  $\alpha_{Cu} = 17,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8], [27], [28]. Il convient de souligner que les propriétés de l'Ag fritté ont été choisies en fonction de la porosité du matériau (environ 15%) rapporté dans la littérature. Le CTE correspond à celui de l'Ag massif, car celui-ci ne dépend pas de la porosité du matériau [27].

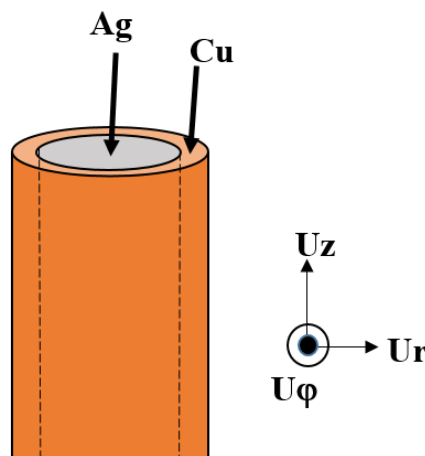


Figure 2.10 : Structure cylindrique noyau (Ag)-coque (Cu) avec les coordonnées cylindriques ( $r, \phi, z$ )

En raison de la différence des CTE entre le noyau (Ag) et la coque (Cu), une déformation libre (déformation mécanique qui n'est pas causée par une contrainte mécanique externe) peut être considérée dans la phase Ag lorsque l'interface Ag/Cu est supposée parfaite, comme :

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_* \delta_{ij} \quad 2.2$$

avec

$$\varepsilon_* = (T - T_0)(\alpha_{Ag} - \alpha_{Cu}) \quad 2.3$$

où  $\delta_{ij}$  est le delta de Kronecker, T et  $T_0 = 293\text{K}$  représentent respectivement les températures de vieillissement et ambiante.

Les détails des calculs sont présentés dans l'Annexe A. Cette méthode nous a permis d'obtenir les contraintes radiales  $\sigma_{rr}^{Ag}$  ( $= \sigma_{\varphi\varphi}^{Ag}$ ) et longitudinales  $\sigma_{zz}^{Ag}$  dans l'Ag en fonction de l'épaisseur du Cu (Figure 2.11). Ces contraintes sont homogènes dans l'Ag.

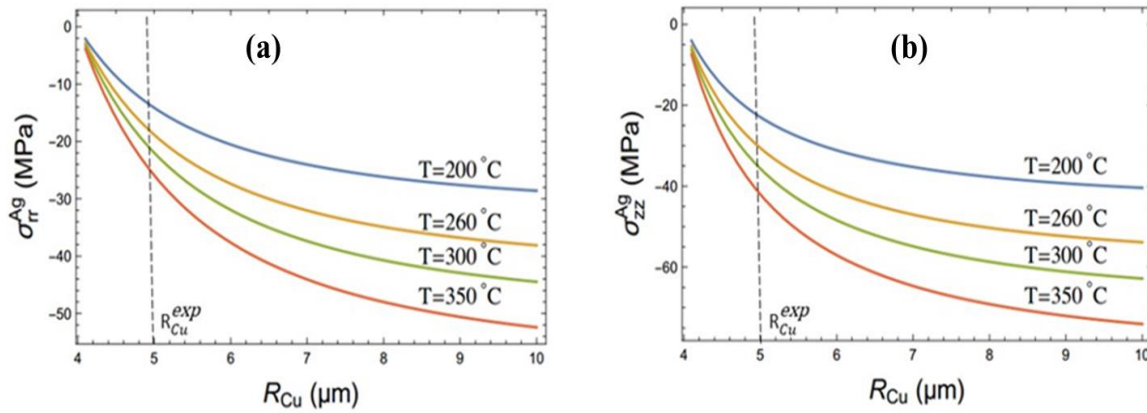


Figure 2.11 : Contraintes thermiques (a) ( $\sigma_{rr}^{Ag}$ ), (b) ( $\sigma_{zz}^{Ag}$ ) dans l'Ag en fonction de  $R_{Cu}$  pour différentes températures  $T = 200, 260, 300, 360 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $R_{Ag} = 4 \mu\text{m}$ ).

Il a été trouvé qu'avec le rayon de Cu extérieur de  $5 \mu\text{m}$ , correspondant à une couche de Cu de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur, les contraintes de compression axiales dans l'Ag sont très proches de la configuration plane tandis que les contraintes radiales sont un peu plus faibles (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Comparaison entre les contraintes planes (système réel) et cylindriques (avec un revêtement de 1  $\mu\text{m}$  de Cu)

Température [°C]	200	260	300	350
Contrainte plane (Ag/Cu plan) [MPa]	-23	-31	-37	-43
Contrainte $\sigma_{zz}$ [MPa]	-22	-30	-36	-45
Contrainte $\sigma_{rr}$ ( $= \sigma_{\phi\phi}$ ) [MPa]	-13	-18	-21	-25

La géométrie cylindrique du pilier nous a imposé un dépôt de Cu par voie électrolytique. Le Cu est un matériau relativement simple à déposer par ce biais mais l'épaisseur requise pour nos échantillons nécessite une maîtrise parfaite des conditions de dépôt. Le dépôt électrolytique de Cu a été réalisé au LaSIE (Université de La Rochelle) en utilisant une solution acide de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ). La solution est composée de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{CuSO}_4$ , 5 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  et de 1 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  avec un pH ajusté entre 1 et 1,5 par addition d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 2 mol.L<sup>-1</sup>. L'électrodéposition du Cu a été réalisée à l'aide d'une cellule classique à 3 électrodes contenant 400 mL de solution agitée à température ambiante. Une contre-électrode cylindrique en Pt et une électrode de référence en calomel associées à un capillaire de Luggin ont été connectées à un potentiostat Solartron de Modulab piloté par un logiciel XM studio. Les électrodépositions de Cu ont été obtenues en mode galvanostatique. Après dépôt, chacun des échantillons a été rincé à l'eau distillée afin d'enlever les traces éventuelles de la solution de dépôt. Une attention particulière a été apportée à la manipulation des échantillons de tomographie lors de la manipulation dans la solution acide afin de réduire, voire totalement annuler le risque de casse du micro-pilier. Après la séquence dépôt/rinçage, chacun des échantillons est contrôlé à l'aide d'un microscope optique afin de vérifier la présence du pilier.

À partir d'un des échantillons revêtus, 2 coupes longitudinales ont été effectuées pour obtenir un échantillon dit "mixte" : une partie du revêtement a donc été enlevée et laisse une surface d'Ag exposée à l'air libre (Figure 2.12c). Cette configuration intermédiaire (avec une partie revêtue et une autre non-revêtue *i.e.* un système mi-revêtu) permet de se rapprocher d'un système substrat-joint plus réaliste.

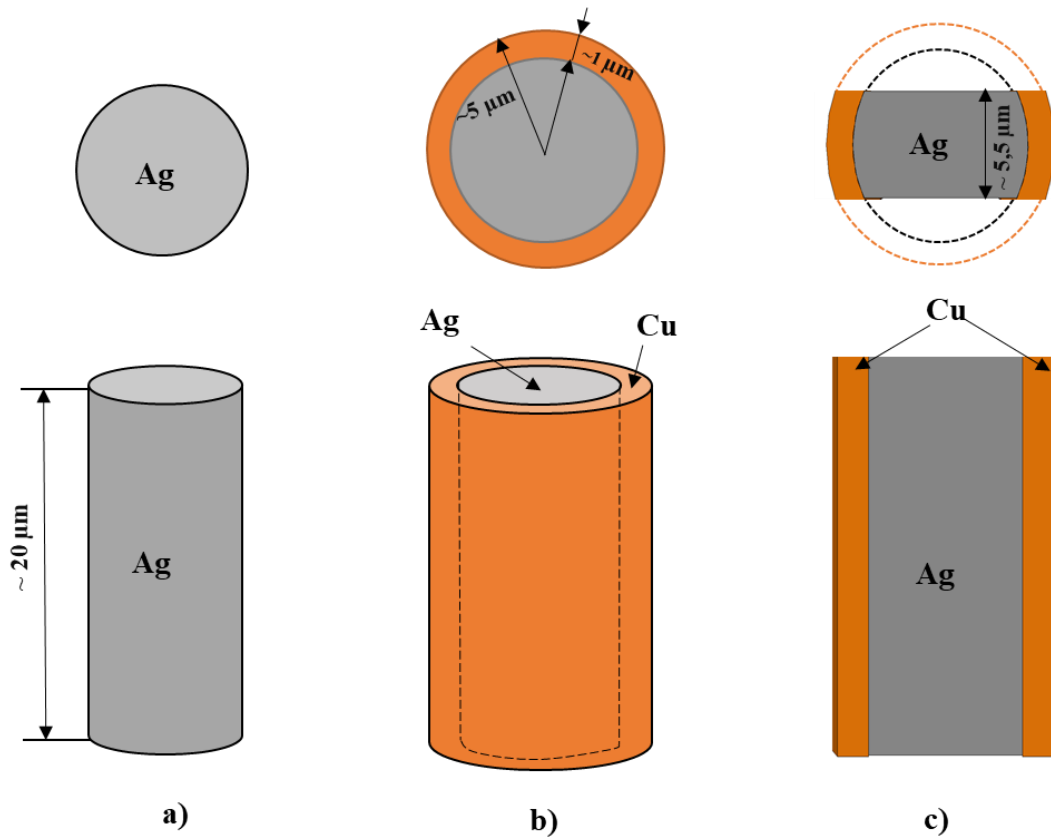


Figure 2.12 : Différents types d'échantillons : a) non revêtu (nu), b) entièrement revêtu du cuivre et c) mi-revêtu (mixte)

Le Tableau 2.3 présente les températures de vieillissement des différents échantillons.

Tableau 2.3 : Types d'échantillons & différentes températures de vieillissement (°C)

Types d'échantillons	Différentes températures de vieillissement (°C)
Non revêtu	200 ; 260 ; 300 ; 350
Entièrement revêtu	200 ; 260 ; 300 ; 350
Mi-revêtu (mixte)	300

## 2.6 Reconstruction du volume 3D

L'image 3D de la microstructure s'obtient par une étape de reconstruction à partir des 180 projections 2D obtenues lors d'un scan en tomographie. Si cette étape de reconstruction est relativement simple pour la microtomographie conventionnelle, elle est critique pour la nanotomographie lorsque l'on veut approcher la résolution de quelques dizaines de nanomètres. En effet, le moindre décalage de l'échantillon par rapport à l'axe de rotation d'une image à l'autre (typiquement sur la ligne BL 6.2C, il peut aller jusqu'à quelques centaines de nanomètres lors de la rotation) ou la moindre variation de hauteur (*idem* au cas précédent) résulte en une

image 3D reconstruite inexploitable. Ainsi pour obtenir une image 3D sans artéfact de reconstruction, les 180 projections obtenues pour chacun des scans doivent, au préalable, être réalignées entre elles afin que leurs axes de symétrie (vertical et horizontal) coïncident.

## **2.6.1 Principales méthodes d'alignement existantes**

### **2.6.1.1 Alignement par suivi de points de repère**

L'alignement par suivi de points de repère est la technique la plus répandue [29]–[32]. Cette méthode utilise des marqueurs de contraste élevé placés dans le volume 3D avant l'acquisition du scan. Ces marqueurs doivent être immobiles dans le volume et doivent servir de repère simple et commun à toutes les images lors de l'alignement. Il se fait donc en mesurant les coordonnées des marqueurs dans toutes les projections obtenues. Les marqueurs les plus souvent utilisés sont les nanoparticules d'or à cause de leur fort contraste [33]. L'avantage principal de cette technique est que les paramètres de transformations des images de la série de projections sont calculés par une optimisation globale.

Bien que l'alignement par suivi de points de repère soit une technique très utilisée, il peut être parfois difficile d'obtenir une répartition très homogène des marqueurs sur l'échantillon, ce qui est une condition nécessaire pour permettre un bon alignement. De plus, le suivi des positions exactes des marqueurs pour des reconstructions à résolution élevée peut être fastidieux et engendrer des temps de calculs assez conséquents.

### **2.6.1.2 Alignement de proche en proche sans marqueur**

L'alignement de proche en proche est souvent utilisé lorsque l'exploitation des marqueurs devient compliquée à mettre en œuvre. Il donne des résultats satisfaisants [34]–[38]. Son principe est basé sur l'alignement entre deux images consécutives. En effet pour cette technique, la première image d'une série de projections est utilisée comme l'image de référence, ensuite chaque image est alignée par rapport à l'image précédente de la série. Pour ce faire, on utilise une correction de translation, de rotation et de mise à l'échelle.

Pour bien aligner deux projections en translation avec l'alignement de proche en proche sans marqueurs, Frank et McEwen [39] ont proposé une corrélation croisée pour corriger le décalage en translation. Cette méthode fournit une fonction de corrélation normalisée  $C$  entre deux images  $I_1$  et  $I_2$ .

$$C(k, l) = \frac{\sum_i \sum_j I_1(i, j) I_2(i - k, j - l)}{\sqrt{\sum_{i,j} I_1(i, j)^2} \sqrt{\sum_{i,j} I_2(i - k, j - l)^2}} \quad 2.4$$

Les sommes sont prises sur la zone de recouvrement des images décalées. La deuxième somme au numérateur fait apparaître une translation de l'image  $I_2$  sur l'image  $I_1$ . Le dénominateur permet de normaliser  $C$  entre 0 et 1. Les images  $I_1$  et  $I_2$  sont bien alignées lorsque le point  $(k, l)$  présente un maximum. À cet effet, pour l'alignement de proche en proche sans marqueur, il suffit de déterminer le maximum de la corrélation  $C$  pour obtenir le vecteur de déplacement à appliquer à l'image à aligner.

En ce qui concerne la correction de rotation et de mise à l'échelle, elle peut être réalisée en utilisant la propriété d'invariance de la représentation d'une image en coordonnées log-polaires par rotation et changement d'échelle [40], [41].

### 2.6.1.3 Alignement intégré au processus de reconstruction

Les méthodes d'alignement présentées précédemment estiment les paramètres de mouvement avant la procédure de reconstruction des images. Il existe une autre technique d'alignement des images de projections qui est intégrée directement au processus de reconstruction. Cette dernière méthode proposée par Dengler [42], est une approche multi-résolution, où les paramètres d'échelle de rotation et de translation sont déterminés par un algorithme en quatre étapes [43] :

- 1- Reconstruction d'un premier objet 3D par un algorithme FBP (*Filtered Backprojection*) ou ART (*Algebraic Reconstruction Technique*) à partir des projections initiales.
- 2- Calcul des projections simulées équivalentes aux vues expérimentales par re-projection du volume
- 3- Recalage des projections expérimentales avec celles simulées pour estimer les paramètres d'alignement
- 4- Reconstruction à partir des projections alignées.

Avec cette méthode, les étapes 2 à 4 sont à chaque fois répétées jusqu'à ce que l'alignement soit bien réalisé.

## 2.6.2 Méthode d'alignement utilisée

Dans cette étude, nous avons utilisé un alignement itératif automatique de proche en proche basé sur un algorithme de corrélation de phase [44]. Cet alignement a été réalisé grâce au

logiciel TXM-Wizard [45], développé par l'équipe de la ligne BL 6.2C de SSRL. Il s'agit d'un outil développé dans MATLAB pour la génération de commandes de script et d'analyse de données tomographiques. Cette application est très puissante et permet d'automatiser des tâches expérimentales complexes et d'accomplir des tâches exigeantes en termes de calcul, telles que le traitement des données tomographiques (reconstruction 3D, filtrage des bruits, alignement des projections...). Ce logiciel nous a permis de faire un alignement itératif très poussé donnant des résultats satisfaisants pour la plupart des échantillons (résultats satisfaisants pour 7 échantillons sur 9). En effet, malgré de nombreuses tentatives de réaligement des projections, les scans de deux échantillons (l'échantillon nu vieilli à 260°C et l'échantillon revêtu vieilli à 300°C) n'ont pas pu être suffisamment réalignés pour être exploités dans cette étude. Une éventuelle vibration importante du moteur ou un faisceau de RX incident moins stable peut être à l'origine de ce problème.

La Figure 2.13 et la Figure 2.14 montrent la comparaison entre des sections reconstruites à partir des images brutes (images obtenues sans l'alignement des projections) et celles reconstruites avec des images alignées (alignement des projections avec le logiciel TXM-Wizard). On peut remarquer que les images brutes, sans alignement, sont très floues et présentent beaucoup d'artéfacts à cause du mouvement du moteur qui provoque des décalages relatifs aléatoires entre les projections enregistrées, tandis que les images après l'alignement des projections sont nettes avec des pores qui présentent plus de détails.

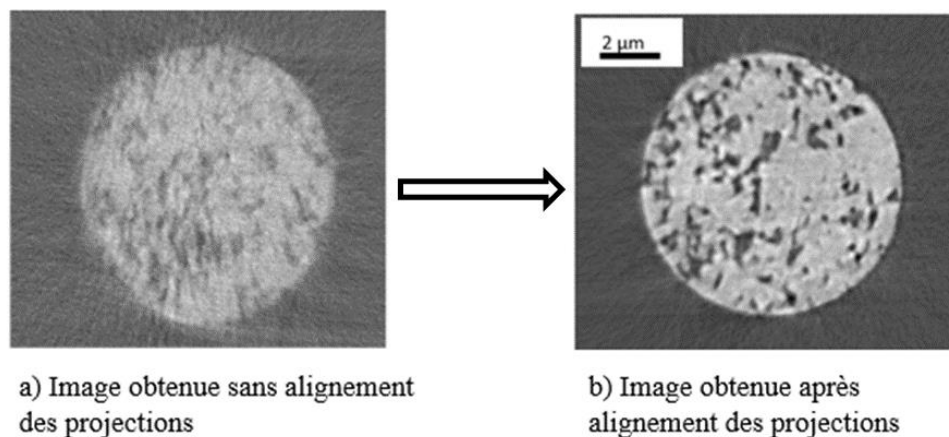


Figure 2.13 : Différence entre l'image obtenue avant et après alignement des projections (Ag fritté nu)



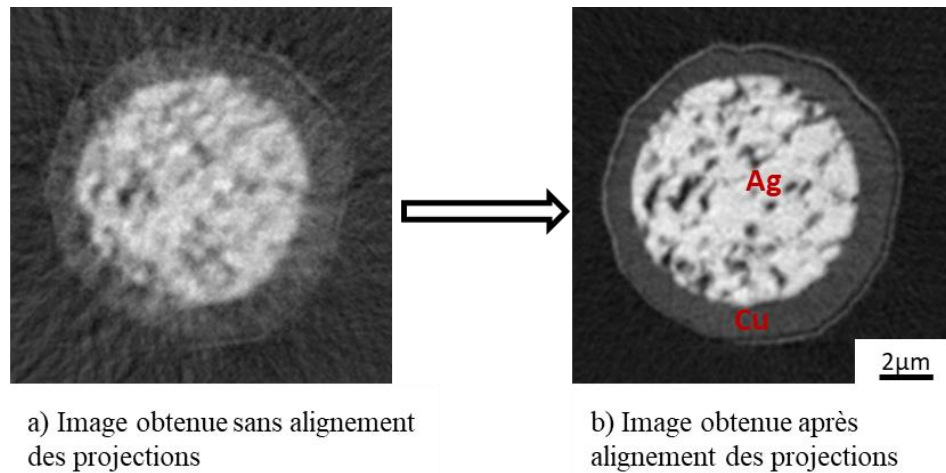


Figure 2.14 : Différence entre l'image obtenue avant et après alignement des projections (Ag fritté revêtu de Cu)

## 2.7 Segmentation

Une fois les images tomographiques reconstruites de manière satisfaisante, l'étape de segmentation consiste ensuite à séparer les différentes phases ou régions constituant chaque image en fonction de certains critères prédéfinis. Dans notre étude par exemple, les échantillons nus ont deux phases distinctes qui sont l'Ag et les pores, tandis que les échantillons revêtus ou mi-revêtu (mixte) présentent une phase supplémentaire correspondant au Cu. Cette opération permet de déterminer les caractéristiques (le volume, l'aire, la distribution spatiale...) des différentes régions présentes dans une image. Il existe de nombreuses méthodes de segmentation dont quelques-unes sont présentées dans la suite.

**Segmentation par seuillage des pixels en fonction de leur intensité** : elle est la méthode de segmentation la plus simple et la plus utilisée [46]–[48]. Elle consiste à classer les pixels d'une image en fonction de leur niveau d'intensité et est souvent utilisée sur des images dont les objets à séparer sont plus clairs que le fond de l'image. Avec cette méthode, le seuillage peut être manuel ou automatique. Il existe essentiellement trois grands types de seuillage [49], [50] :

- Le seuillage global : il est effectué en utilisant une valeur de seuillage appropriée  $T$ . Cette valeur de  $T$  sera constante pour toute l'image. Sur la base de  $T$ , l'image de sortie  $q(x, y)$  peut alors être obtenue à partir de l'image originale  $p(x, y)$  de la manière suivante :

$$q(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{si } p(x, y) > T \\ 0, & \text{si } p(x, y) \leq T \end{cases} \quad 2.5$$

- Le seuillage variable : dans ce type de seuillage, la valeur de T peut varier sur l'image.

Il peut être de deux types :

- Seuillage local ou régional : dans ce cas, la valeur de T dépend du voisinage de x et y.
  - Seuillage adaptatif : la valeur de T est une fonction de x et y.
- Le seuillage multiple : dans ce type de seuillage, il existe plusieurs valeurs de seuil comme par exemple T0 et T1. En utilisant ces valeurs, l'image de sortie peut être calculée comme suit :

$$q(x,y) = \begin{cases} m, & \text{si } p(x,y) > T1 \\ n, & \text{si } p(x,y) \leq T1 \\ 0, & \text{si } p(x,y) \leq T0 \end{cases} \quad 2.6$$

Les valeurs des seuils peuvent être calculées à l'aide des pics des histogrammes de l'image. Des algorithmes simples peuvent également être générés pour les calculer.

**Segmentation basée sur les régions** : cette approche recherche des similitudes entre les pixels adjacents d'une image. Autrement dit, elle permet de regrouper, dans des mêmes régions, les pixels possédant des niveaux de gris similaires. Le principe consiste à comparer un pixel avec ses voisins. Si le critère de similarité prédéfini par l'opérateur réalisant la segmentation est satisfait, le pixel en question est considéré comme appartenant au même groupe qu'un ou plusieurs de ses voisins.

**Segmentation basée sur les contours** : cette approche cherche à exploiter la transition détectable entre deux régions connexes d'une image. Elle est basée sur le changement rapide de la valeur d'intensité dans une image. Les techniques de détection des contours localisent les contours pour lesquels la dérivée première de l'intensité est supérieure à un seuil particulier ou la dérivée seconde présente des passages à zéro. Dans ces méthodes, les bords sont tout d'abord détectés, puis reliés entre eux pour former les limites de l'objet. L'intérêt principal de cette méthode est de minimiser le nombre d'opérations nécessaires en cas d'itération du processus sur des séries d'images peu différentes les unes des autres.

Dans cette étude, compte tenu de la qualité de nos images (les éléments à séparer sont plus clairs que le fond des images) et du nombre de phases à séparer (pores, Ag et le cas échéant, Cu), la segmentation a été effectuée en utilisant l'approche basée sur le seuillage des pixels en fonction de leur intensité.

### 2.7.1 Segmentation d'image 3D avec le logiciel Avizo

Nous avons utilisé le logiciel Avizo pour la segmentation. Il permet de réaliser à la fois la visualisation ainsi que les calculs sur un ensemble de données. Il peut charger directement différents types de données, notamment des données d'images et de volumes 2D et 3D, des modèles géométriques tels que les ensembles de points, les ensembles de lignes, les surfaces, les grilles etc. Il a la capacité de supporter un grand nombre de formats de fichiers et dispose des filtres qui sont indispensables pour réduire le bruit dans une image. En outre, Avizo permet des segmentations interactives des images 3D.

Les quatre grandes étapes de segmentation sous Avizo seront présentées ensuite.

#### 2.7.1.1 Chargement et filtrage des images 3D

La Figure 2.15 présente l'interface du logiciel Avizo avec une image (pilier d'Ag avec une bille d'or) chargée. La bille d'or était placée au-dessus du pilier dans l'optique d'être utilisée pour un alignement par suivi de points de repère au cas où celui de proche en proche ne fonctionnerait pas.

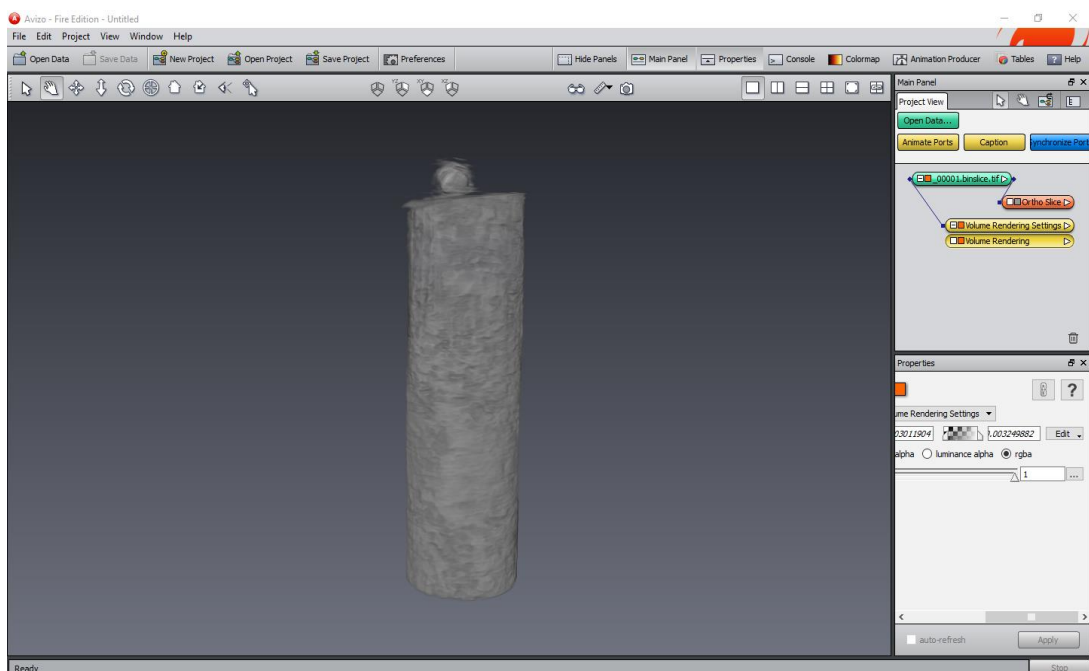


Figure 2.15 : Image chargée dans le logiciel Avizo : pilier d'Ag avec repère "bille d'or"

On procède tout d'abord à un filtrage pour réduire les bruits (les artéfacts) présents dans les images tomographiques 3D (obtenues avec l'alignement décrit précédemment). Les artéfacts correspondent à des composantes indésirables ajoutées au signal lors de l'acquisition de l'image : ils provoquent une diminution de la qualité finale de l'image acquise. Il est impératif de réduire ces artéfacts avant la segmentation sinon les résultats obtenus s'en retrouvent affectés. Pour cela, il est nécessaire d'appliquer un filtre. Filtrer l'image consiste à modifier volontairement les valeurs des pixels en tenant compte de la valeur des pixels voisins grâce à un noyau appelé filtre de convolution. Il existe plusieurs types de filtres. Le choix d'un filtre doit être fait en fonction de plusieurs paramètres comme par exemple la qualité de l'image, les structures d'intérêt recherchées etc... Avant de présenter le choix du filtre utilisé pour optimiser la qualité des images dans ces travaux, un rappel sur les filtres les plus populaires s'impose.

- 1- **Filtre moyen** : il permet de remplacer chaque valeur de pixel d'une image avec la valeur moyenne, éventuellement pondérée, de ses voisins et de la sienne. Il permet de réduire le bruit additif dans une image, ce qui rend les zones homogènes plus lisses. La taille du noyau de convolution choisie influe sur le degré de flou introduit dans l'image : plus il est grand, plus l'image finale sera floue. Néanmoins, compte tenu du flou qu'il introduit dans l'image, il engendre un adoucissement des zones de transition et dégrade les contours entre zones (Figure 2.16).

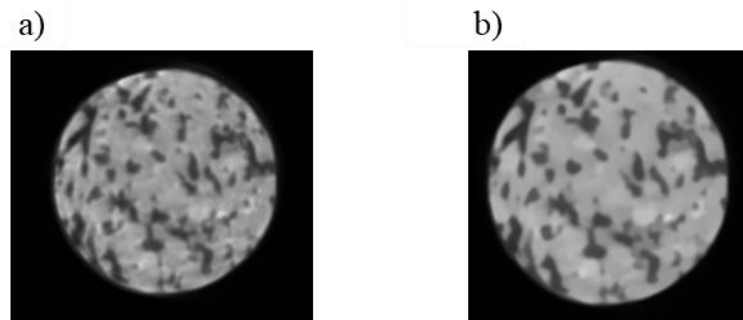


Figure 2.16 : Effet du filtre moyen a) Image sans filtrage ; b) Image après filtrage

- 2- **Filtre gaussien** : c'est un filtre qui est similaire au filtre moyen mais il utilise un noyau qui présente le profil d'une gaussienne. Ce filtre produit un meilleur lissage et préserve mieux les contours qu'un filtre moyen. Il est souvent utilisé en combinaison avec d'autres filtres pour donner une image moins bruitée avec plus de détails.

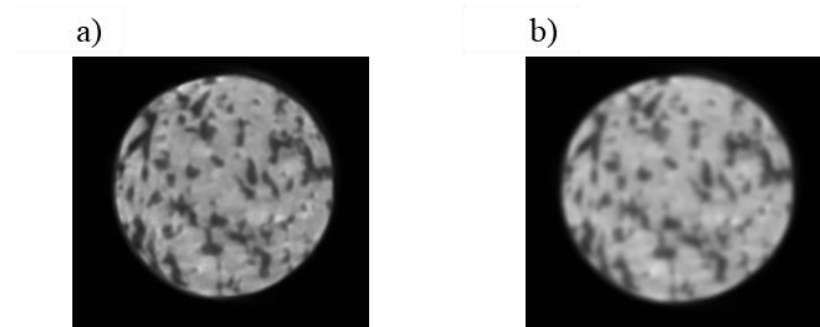


Figure 2.17 : Effet du filtre gaussien a) Image sans filtrage ; b) Image après filtrage

- 3- **Filtre Sobel** : il est souvent utilisé en traitement d'image pour la détection avec la plus grande précision des contours. Il utilise deux noyaux (l'un pour l'axe horizontal et l'autre pour l'axe vertical) qui permettent de déterminer facilement les contours verticaux et horizontaux. Son utilisation reste souvent limitée à la détermination des contours.

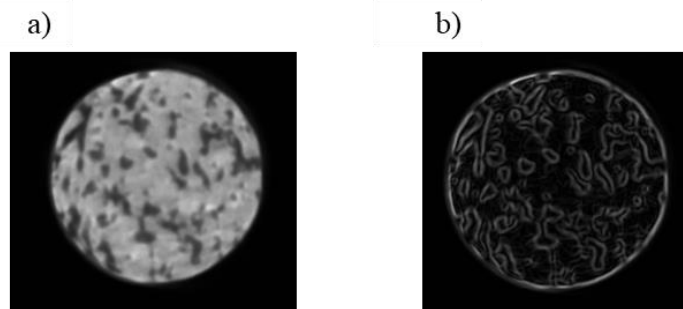


Figure 2.18 : Effet du filtre Sobel a) Image sans filtrage ; b) Image après filtrage

- 4- **Filtre médian** : il permet de remplacer un pixel par la valeur médiane des pixels l'entourant. Il est très utilisé en traitement d'image car il permet de réduire le bruit tout en conservant les contours de l'image. Il permet aussi d'atténuer les pixels isolés (dont la valeur est très différente de leur entourage).

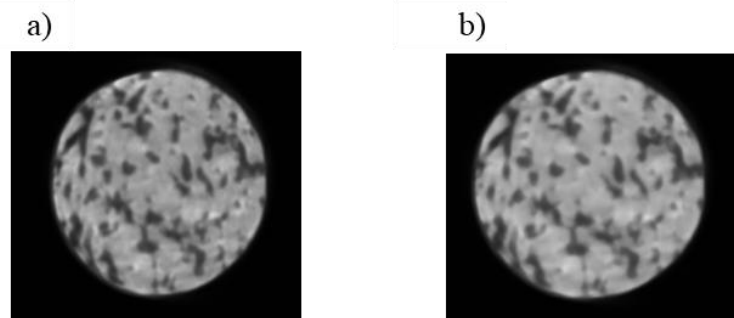


Figure 2.19 : Effet du filtre médian a) Image sans filtrage ; b) Image après filtrage

Parmi tous les filtres existants, seuls ces quatre seront présentés ici car ils correspondent aux plus couramment utilisés.

L'essentiel des artéfacts présents dans nos images sont des pixels isolés, très différents de leur entourage. Le choix s'est donc porté sur l'utilisation du filtre médian.

### 2.7.1.2 Séparation des phases

Une fois le filtrage appliqué aux images, nous procédons à la séparation des différentes phases constituant les images (opération de segmentation). On rappelle que, pour les échantillons non revêtus (nus), nous avons deux phases (Ag et pores) tandis que pour les échantillons entièrement revêtus et mixte, nous avons une troisième phase, le Cu.

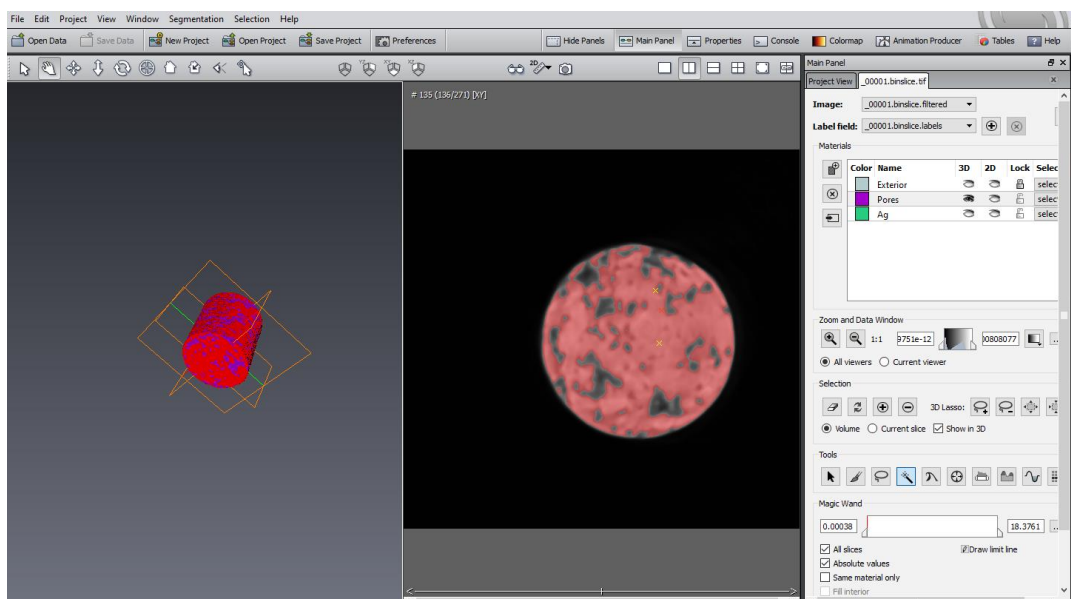


Figure 2.20 : Séparation des différentes phases avec le logiciel Avizo

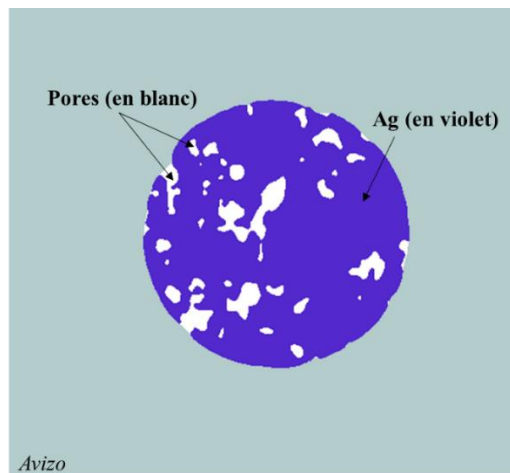


Figure 2.21 : Exemple d'une image segmentée avec Avizo

Lors de la segmentation des phases, tous les éléments strictement inférieurs à 11 voxels ont été considérés comme des artefacts et sont assimilés à la région voisine. Ce choix a été fait compte tenu de la résolution de l'appareil mais surtout parce qu'il a été constaté que ces petits voxels ont tendance à augmenter de façon drastique et erronée le nombre de pores sans avoir aucune influence sur le taux de porosité du matériau.

### 2.7.2 Qualité de la segmentation

L'estimation de l'erreur générée par la procédure de segmentation s'est faite en comparant les covariogrammes d'une zone d'image brute (Figure 2.22a) et d'une zone d'image binarisée (Figure 2.22b). Le covariogramme nous permet d'obtenir les longueurs caractéristiques d'une image [51], [52]. Sur la Figure 2.23 présentant la covariance, nous pouvons remarquer que les courbes de covariance de l'image brute et celle de l'image segmentée sont très proches. Ceci signifie que la méthode de segmentation utilisée est satisfaisante. Le Tableau 2.4 montre l'erreur de segmentation pour les images de la Figure 2.22.

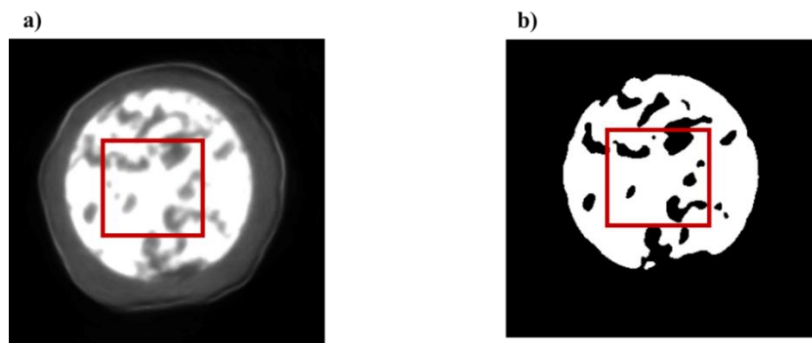


Figure 2.22 : a) Image brute et b) Image binarisée

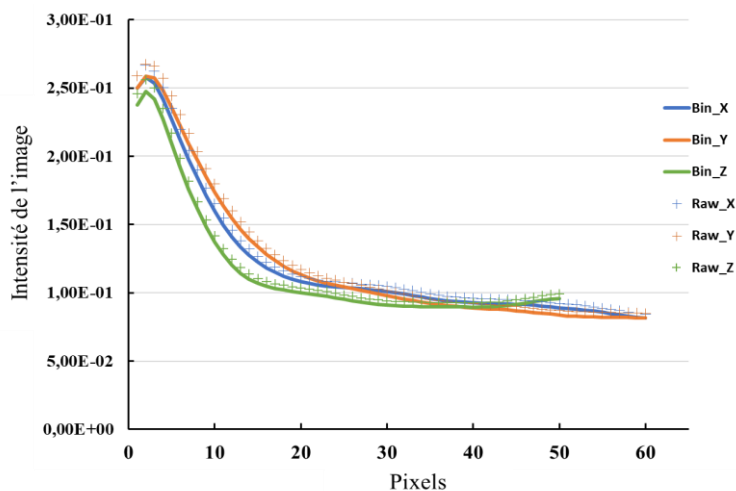


Figure 2.23 : Covariance Image brute (Raw) vs Image binaire (Bin)

Tableau 2.4 : Estimation de l'erreur générée par la procédure de segmentation

Longueur de corrélation (Pixels)	Image brute	Image binarisée	Erreur (%)	Erreur (pixels)
X	2,00E+01	2,10E+01	5,00%	1,00E+00
Y	2,10E+01	2,10E+01	0,00 %	0,00E+00
Z	1,60E+01	1,60E+01	0,00%	0,00E+00
		<b>Moyenne =</b>	<b>1,67%</b>	<b>3,33E-01</b>

Après la segmentation, le volume 3D, la surface, le nombre et la position de tous les objets présents dans les images ainsi que la surface et le volume moyen, médian, minimal et maximal des différentes phases ont directement été obtenus grâce au logiciel Avizo (exemple Figure 2.24).

The screenshot shows a software window titled 'scan2\_350C.am.Label-Analysis'. It contains a table with two sections. The top section lists statistical measures for the entire dataset, and the bottom section lists these measures for 23 individual objects.

	Volume3d	Area3d	BaryCenterX	BaryCenterY	BaryCenterZ	Mean	index
Mean	7134.78	2667.84	586.729	592.08	166.951	1	179.5
Min	11	25.4001	479.65	476.833	-185.044	1	1
Max	1.10112e+06	373042	706.099	704.051	474	1	358
Median	181.979	253.611	577.89	593.948	214.278	1	179
Variance	4.70703e+09	5.49038e+08	2999.21	3276.48	35472.9	0	10680.2
Kurtosis	200.264	196.185	-0.868793	-1.13159	-1.06527	--	-1.20002
Skewness	13.7745	13.6444	0.302382	-0.0544369	-0.219538	--	9.05999e-07

	Volume3d	Area3d	BaryCenterX	BaryCenterY	BaryCenterZ	Mean	index
1	1054	1071.67	615.935	522.324	-171.416	1	1
2	55	92.8107	643.073	525.236	-185.036	1	2
3	1.10112e+06	373042	616.903	607.151	-29.0807	1	3
4	349	278.479	627.269	640.238	-184.046	1	4
5	9156	4452.48	587.331	682.583	-178.82	1	5
6	180	213.873	645.028	684.711	-185.044	1	6
7	283	350.388	664.488	691.272	-184.134	1	7
8	2492	1111.78	645.661	561.082	-175.884	1	8
9	536	385.642	565.399	601.963	-180.353	1	9
10	39	72.7395	635.846	704.051	-180.051	1	10
11	369	419.105	528.282	600.455	-175.488	1	11
12	41	66.5909	688.902	553.902	-175	1	12
13	228	207.943	628	643.031	-172.487	1	13
14	5044	1977.64	571.4	538.204	-162.952	1	14
15	576	437.864	597.804	636.127	-171.63	1	15
16	1198	823.115	653.462	534.584	-167.618	1	16
17	423	354.525	633.65	702.409	-168.757	1	17
18	142	153.044	563.261	607.359	-166.324	1	18
19	883	682.572	537.783	572.384	-154.734	1	19
20	1425	724.199	678.785	574.209	-153.625	1	20
21	30	49.4855	631	571.7	-156.367	1	21
22	1606	915.32	658.533	557.612	-151.091	1	22
23	12	27.619	688.5	624	-154	1	23

Figure 2.24 : Exemple de tableau d'analyse issu du logiciel Avizo montrant le nombre, volume, surface et aussi la position des pores après segmentation



## 2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, le protocole expérimental mis en œuvre dans ces travaux afin de caractériser les microstructures poreuses de l'Ag fritté (revêtus du Cu ou non) et leur évolution au cours du vieillissement thermique *in situ* sous nanotomographie à RX a été présenté. La procédure expérimentale résumée à la Figure 2.25, inclut :

- la préparation d'échantillon cylindrique de diamètre d'environ 8  $\mu\text{m}$ , certain était revêtu du cuivre d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , choisi pour que les contraintes d'origine thermique soient similaires à celles d'un système plan
- des essais de vieillissement isothermes *in situ* sous synchrotron à température égale à 200°C, 260°C, 300°C, 350°C, suivi d'une reconstruction et d'une segmentation adaptées pour détecter la structure poreuse

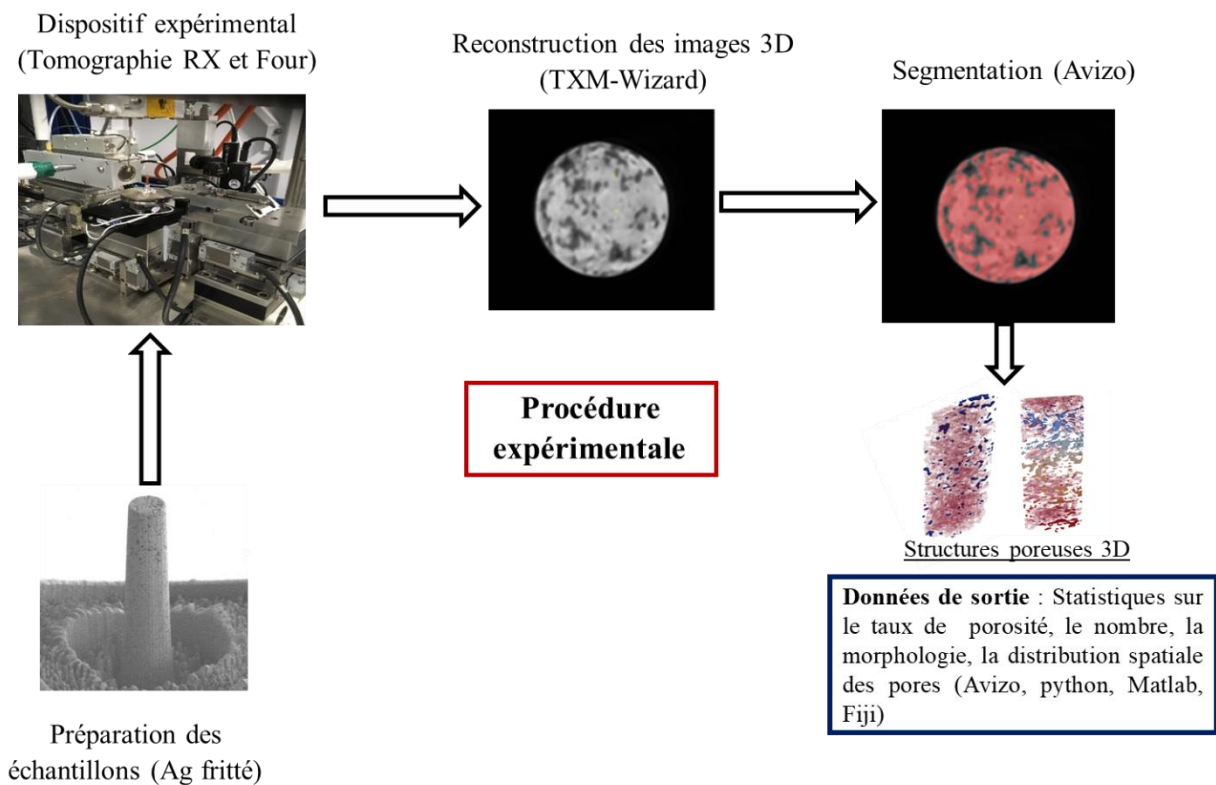


Figure 2.25 : Résumé simplifié de la procédure expérimentale

## 2.9 Références bibliographiques

- [1] V. Caccuri, X. Milhet, P. Gadaud, D. Bertheau, et M. Gerland, « Mechanical Properties of Sintered Ag as a New Material for Die Bonding: Influence of the Density », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 12, p. 4510-4514, déc. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3458-x.
- [2] M. Jakubowska, M. Jarosz, K. Kiełbasinski, et A. Młóżniak, « New conductive thick-film paste based on silver nanopowder for high power and high temperature applications », *Microelectron. Reliab.*, vol. 51, n° 7, p. 1235-1240, juill. 2011, doi: 10.1016/j.microrel.2011.04.015.
- [3] M. Wang, Y. Mei, X. Li, R. Burgos, D. Boroyevich, et G.-Q. Lu, « How to determine surface roughness of copper substrate for robust pressureless sintered silver in air », *Mater. Lett.*, vol. 228, p. 327-330, oct. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.06.048.
- [4] J. Li, X. Li, L. Wang, Y.-H. Mei, et G.-Q. Lu, « A novel multiscale silver paste for die bonding on bare copper by low-temperature pressure-free sintering in air », *Mater. Des.*, vol. 140, p. 64-72, févr. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.054.
- [5] G. Bai, « Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection », *Thèse de doctorat, Virginia State University.*, oct. 2005.
- [6] V. Caccuri, « Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance: influence du vieillissement. », *Thèse de doctorat. ISAE-ENSMA*, 2014.
- [7] P. Gadaud, V. Caccuri, D. Bertheau, J. Carr, et X. Milhet, « Ageing sintered silver: Relationship between tensile behavior, mechanical properties and the nanoporous structure evolution », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 669, p. 379-386, juill. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.05.108.
- [8] X. Milhet, P. Gadaud, V. Caccuri, D. Bertheau, D. Mellier, et M. Gerland, « Influence of the Porous Microstructure on the Elastic Properties of Sintered Ag Paste as Replacement Material for Die Attachment », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n° 10, p. 3948-3956, oct. 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3791-8.
- [9] X. Milhet *et al.*, « Evolution of the nanoporous microstructure of sintered Ag at high temperature using *in situ* X-ray nanotomography », *Acta Mater.*, vol. 156, p. 310-317, sept. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.06.047.

- [10] W. Mabrouk, « Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques : Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons », *Thèse de doctorat., CNAM*, mars 2012.
- [11] Z. Zhang, « Processing and Characterization of Micro-scale and Nanscale Silver Paste for Power Semiconductor Device Attachment », *Thèse de doctorat, Virginia State University*, 2005.
- [12] H. Zhang, H. Bai, Q. Jia, W. Guo, G. Zou, et L. Liu, « Stabilizing the sintered nanopore bondline by residual organics for high temperature electronics », *Microelectron. Reliab.*, vol. 111, p. 113727, août 2020, doi: 10.1016/j.microrel.2020.113727.
- [13] L. Salvo, M. Suéry, A. Marmottant, N. Limodin, et D. Bernard, « 3D imaging in material science: Application of X-ray tomography », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 11, n° 9-10, p. 641, 2010, doi: 10.1016/j.crhy.2010.12.003.
- [14] L. Babout, E. Maire, et R. Fougères, « Damage initiation in model metallic materials: X-ray tomography and modelling », *Acta Mater.*, vol. 52, n° 8, p. 2475-2487, mai 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.02.001.
- [15] J.-Y. Buffiere, E. Maire, J. Adrien, J.-P. Masse, et E. Boller, « In Situ Experiments with X ray Tomography: an Attractive Tool for Experimental Mechanics », *Exp. Mech.*, vol. 50, n° 3, p. 289-305, mars 2010, doi: 10.1007/s11340-010-9333-7.
- [16] J. Stec, J. Tarasiuk, S. Wroński, P. Kubica, J. Tomala, et R. Filipek, « Investigation of Molten Metal Infiltration into Micropore Carbon Refractory Materials Using X-ray Computed Tomography », *Materials*, vol. 14, n° 12, Art. n° 12, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14123148.
- [17] E. Maire et P. J. Withers, « Quantitative X-ray tomography », *Int. Mater. Rev.*, vol. 59, n° 1, p. 1-43, janv. 2014, doi: 10.1179/1743280413Y.0000000023.
- [18] N. Limodin, J. Réthoré, J.-Y. Buffiere, A. Gravouil, F. Hild, et S. Roux, « Crack closure and stress intensity factor measurements in nodular graphite cast iron using three-dimensional correlation of laboratory X-ray microtomography images », *Acta Mater.*, vol. 57, p. 4090-4101, 2009.

- [19] M.-E. Couprie, J.-C. Denard, L. Farvacque, G. L. Bec, A. Nadji, et J.-L. Revol, « Le rayonnement synchrotron, une source de lumière dédiée à la recherche », *Reflets Phys.*, n° 34-35, Art. n° 34-35, juin 2013, doi: 10.1051/refdp/201334018.
- [20] R. Cesareo, « X-ray Physics: Interaction with Matter, Production, Detection », *Med. Phys.*, vol. 29, p. 1922, août 2002, doi: 10.1118/1.1496103.
- [21] A. A. Markowicz, *X-ray physics*. United States: Marcel Dekker, Inc, 1993.
- [22] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{-}30,000$  eV,  $Z = 1\text{-}92$  », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 54, n° 2, p. 181-342, juill. 1993, doi: 10.1006/adnd.1993.1013.
- [23] C. Buttay *et al.*, « State of the art of high temperature power electronics », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, n° 4, p. 283-288, mars 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2010.10.003.
- [24] N. Q. Lam, S. J. Rothman, H. Mehrer, et L. J. Nowicki, « Self-diffusion in silver at low temperatures », *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, vol. 57, p. 225-236, mai 1973, doi: 10.1002/pssb.2220570122.
- [25] J. Villanova *et al.*, « Fast in situ 3D nanoimaging: a new tool for dynamic characterization in materials science », *Mater. Today*, vol. 20, n° 7, p. 354, sept. 2017, doi: 10.1016/j.mattod.2017.06.001.
- [26] M. D. Uchic, R. W. Iv, M. J. Seekely, et D. M. Dimiduk, « Fabrication and Characterization of Micron-Sized Compression Samples using a Focused Ion Beam Microscope », *Microsc. Microanal.*, vol. 10, n° S02, p. 1126-1127, août 2004, doi: 10.1017/S1431927604883466.
- [27] A. A. Wereszczak, D. J. Vuono, H. Wang, M. K. Ferber, et Z. Liang, « Properties of Bulk Sintered Silver As a Function of Porosity », Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), juin 2012. doi: 10.2172/1041433.
- [28] T. Lyman, *Metals Handbook: 8th Edition, Vol. 1 - Properties and Selection of Metals*, 8th Edition. American Society for Metals, 1961.
- [29] Renmin Han, Liansan Wang, Zhiyong Liu, Fei Sun, et Fa Zhang, « A novel fully automatic scheme for fiducial marker-based alignment in electron tomography », *Journal of Structural Biology*, Vol. 192, P. 403-417, déc. 2015.

- [30] Michael C. Lawrence, « Least-Squares Method of Alignment Using Markers », *Electron Tomography*, Springer, Boston, pp 197-204, 1992.
- [31] J. R. Kremer, D. N. Mastronarde, et J. R. McIntosh, « Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD », *J. Struct. Biol.*, vol. 116, n° 1, p. 71-76, janv. 1996, doi: 10.1006/jsbi.1996.0013.
- [32] D. Ress, M. L. Harlow, M. Schwarz, R. M. Marshall, et U. J. McMahan, « Automatic acquisition of fiducial markers and alignment of images in tilt series for electron tomography », *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 48, n° 3, p. 277-287, 1999, doi: 10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023679.
- [33] Z. H. Levine, A. Volkovitsky, et H. K. Hung, « Alignment of fiducial marks in a tomographic tilt series with an unknown rotation axis », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 176, n° 11-12, p. 694-700, juin 2007, doi: 10.1016/j.cpc.2007.01.008.
- [34] R. Guckenberger, « Determination of a common origin in the micrographs of tilt series in three-dimensional electron microscopy », *Ultramicroscopy*, vol. 9, n° 1, p. 167-173, janv. 1982, doi: 10.1016/0304-3991(82)90239-X.
- [35] Y. Liu, P. A. Penczek, B. F. McEwen, et J. Frank, « A marker-free alignment method for electron tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 58, n° 3, p. 393-402, juin 1995, doi: 10.1016/0304-3991(95)00006-M.
- [36] S. Brandt, J. Heikkonen, et P. Engelhardt, « Automatic Alignment of Transmission Electron Microscope Tilt Series without Fiducial Markers », *J. Struct. Biol.*, vol. 136, n° 3, p. 201-213, déc. 2001, doi: 10.1006/jsbi.2001.4443.
- [37] R. Han, F. Zhang, X. Wan, J.-J. Fernández, F. Sun, et Z. Liu, « A marker-free automatic alignment method based on scale-invariant features », *J. Struct. Biol.*, vol. 186, n° 1, p. 167-180, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jsb.2014.02.011.
- [38] C. O. S. Sorzano *et al.*, « Marker-free image registration of electron tomography tilt-series », *BMC Bioinformatics*, vol. 10, n° 1, p. 124, avr. 2009, doi: 10.1186/1471-2105-10-124.
- [39] J. Frank et B. F. McEwen, « Alignment by Cross-Correlation », in *Electron Tomography: Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope*, J. Frank, Éd. Boston, MA: Springer US, 1992, p. 205-213. doi: 10.1007/978-1-4757-2163-8\_9.

- [40] S. Zokai et G. Wolberg, « Image registration using log-polar mappings for recovery of large-scale similarity and projective transformations », *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 14, n° 10, p. 1422-1434, oct. 2005, doi: 10.1109/TIP.2005.854501.
- [41] R. Matungka, Y. F. Zheng, et R. L. Ewing, « Image Registration Using Adaptive Polar Transform », *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 18, n° 10, p. 2340-2354, oct. 2009, doi: 10.1109/TIP.2009.2025010.
- [42] J. Dengler, « A multi-resolution approach to the 3D reconstruction from an electron microscope tilt series solving the alignment problem without gold particles », *Ultramicroscopy*, vol. 30, n° 3, p. 337-348, juill. 1989, doi: 10.1016/0304-3991(89)90063-6.
- [43] V. D. Tran, « Reconstruction et segmentation d'image 3D de tomographie électronique par approche " problème inverse " », *Thèse de doctorat. Université St.-Etienne*, 2013.
- [44] B. S. Reddy et B. N. Chatterji, « An FFT-based technique for translation, rotation, and scale-invariant image registration », *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 5, n° 8, p. 1266-1271, août 1996, doi: 10.1109/83.506761.
- [45] Y. Liu, F. Meirer, P. A. Williams, J. Wang, J. C. Andrews, et P. Pianetta, « TXM-Wizard: a program for advanced data collection and evaluation in full-field transmission X-ray microscopy », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 19, n° Pt 2, p. 281-287, mars 2012, doi: 10.1107/S0909049511049144.
- [46] D. Bradley et G. Roth, « Adaptive Thresholding using the Integral Image », *J. Graph. Tools*, vol. 12, n° 2, p. 13-21, janv. 2007, doi: 10.1080/2151237X.2007.10129236.
- [47] P. Daniel, R. Raju, et G. Neelima, « Image Segmentation by using Histogram Thresholding », *Int J Comp Sci Eng Technol*, vol. 2, janv. 2012.
- [48] S. N et V. S, « Image Segmentation By Using Thresholding Techniques For Medical Images », *Comput. Sci. Eng. Int. J.*, vol. 6, p. 1-13, févr. 2016, doi: 10.5121/cseij.2016.6101.
- [49] Y.-J. Zhang, « An Overview of Image and Video Segmentation in the Last 40 Years », *Tsinghua Univ.*, p. 15, 2006.

- [50] T. Lindeberg et M.-X. Li, « Segmentation and classification of edges using minimum description length approximation and complementary junction cues », *Computer Vision and Image Understanding*, 1996. <https://www.csc.kth.se/cvap/abstracts/cvap186.html>
- [51] A. Nait-Ali, O. Kane-diallo, et S. Castagnet, « Catching the time evolution of microstructure morphology from dynamic covariograms », *Comptes Rendus Mec.*, vol. 343, p. 301-306, avr. 2015, doi: 10.1016/j.crme.2015.02.005.
- [52] D. Jeulin, « Random texture models for material structures », *Stat. Comput.*, vol. 10, n° 2, p. 121-132, avr. 2000, doi: 10.1023/A:1008942325749.

## 3 Caractérisation 3D *in situ* de la microstructure au cours du vieillissement

### 3.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier la structure nanoporeuse de l'Ag fritté ainsi que son évolution *in situ* au cours du vieillissement, en mettant un accent particulier sur le rôle de l'interface Cu. Le chapitre sera organisé en cinq parties. Dans la première partie, en vue de positionner nos données issues de la tomographie *in situ*, une nouvelle analyse des images 3D obtenues lors des études précédentes dans l'équipe (Institut Pprime, Département Physique et Mécanique des Matériaux) [1], portant sur la caractérisation de la microstructure de l'Ag fritté sera faite. Ensuite, la structure poreuse de nos échantillons obtenus après frittage sera présentée puis discutée. L'évolution globale de la structure poreuse au cours du vieillissement sera abordée dans la troisième partie. Cette évolution globale sera ensuite analysée en séparant la population des pores en plusieurs catégories en fonction de leur taille pour identifier les mécanismes mis en jeu lors du vieillissement thermique. Enfin, une discussion des résultats obtenus sera proposée dans la dernière partie du chapitre.

### 3.2 Etude 3D préliminaire

En 2012, une étude a été initiée par l'équipe (Institut Pprime, Département Physique et Mécanique des Matériaux) en collaboration avec l'université de Manchester afin de caractériser la structure poreuse de l'Ag fritté [1]. La réalisation des coupes sériées dans un microscope à balayage (*Serial Block Face-Scanning Electron Microscopy*) a été utilisée pour la caractérisation 3D. Deux échantillons de densité proche ( $7,8 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$  et  $8,0 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ ) ont été testés : l'un juste après frittage et l'autre vieilli à  $125^\circ\text{C}$  pendant 1500 heures. Après le test, des zones de volume identique ont été extraites des deux échantillons puis analysées. Les résultats de cette analyse ont déjà été présentés dans le chapitre 1 (cf. chapitre 1, § 1.5.2). Il est question ici de réévaluer les microstructures obtenues.

Dans la suite de cette partie, AS (*as-sintered*) désignera la microstructure extraite de l'Ag fritté non vieilli et AG (*aged*) désignera celle extraite de l'Ag fritté vieilli.

La Figure 3.1 présente la microstructure 3D de ces deux zones extraites des échantillons [1]. Sur la représentation 3D, les couleurs rouges correspondent à des pores isolés (de taille sub-micrométrique) et les bleues correspondent à des pores connectés (de taille micrométrique). La



taille de chacune des deux microstructures est de  $7,5 \times 7,5 \times 7,5 \mu\text{m}^3$  (correspondant à  $200 \times 200 \times 200$  voxels). Les fractions volumiques de pores obtenues par Carr *et al.* [1] pour AS et AG sont respectivement de 10,8% et de 17,8%, correspondant à une densité de  $9,4 \text{ g/cm}^3$  pour AS et  $8,6 \text{ g/cm}^3$  pour AG. La différence entre les densités des zones extraites et les échantillons de départ, s'explique probablement par la variation de la structure poreuse à l'échelle locale dans les échantillons ou par une perte d'information à cause de la technique d'analyse utilisée.

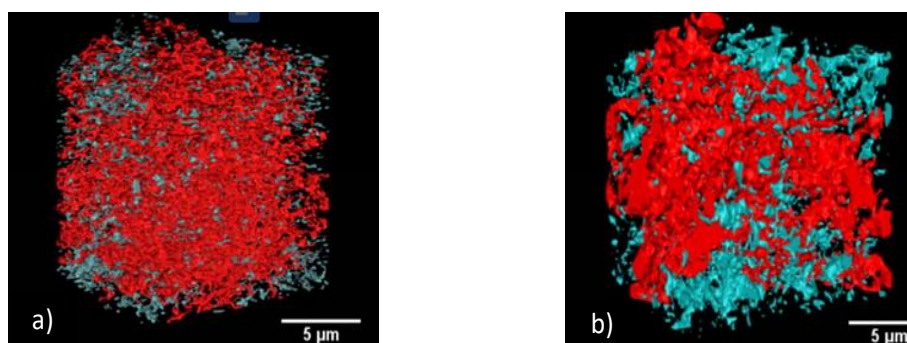


Figure 3.1 : Visualisation 3D des deux microstructures a) structure 3D d'AS et b) structure 3D d'AG

La segmentation de ces images (AS et AG) avait été faite par Carr *et al.* [1] en considérant tous les objets - même de volume très petit ( $\ll 10$  voxels) - comme étant de "vrais" objets. Autrement dit, tous les objets obtenus après la segmentation ont été pris en considération dans leurs analyses [1]. En faisant ceci, il a été trouvé que les images AS et AG contiennent respectivement 5252 pores et 3865 pores. Cependant, en tenant compte de la résolution du microscope utilisé (37,5 nm/pixel) et la présence possible des artéfacts dans les images, tous les objets ne devraient pas être considérés dans les analyses. Nous avons décidé d'exclure les objets dont le nombre de voxels est inférieur ou égal à 10 voxels comme proposé pour les images de tomographie (cf. chapitre 2, § 2.7.1). Avec cette nouvelle configuration, le nombre de pores dans les images AS et AG devient respectivement 1285 et 1277. On obtient alors une fraction volumique de 10,7% pour AS et de 17,7% pour AG. Il ressort que, malgré l'élimination d'une grande quantité de petits objets dans les deux images, la fraction volumique n'a quasiment pas changé.

Le Tableau 3.1 présente les informations sur le volume des pores dans les deux microstructures AS et AG (volume minimal/maximal des pores, volume moyen/médian des pores et l'écart type). On peut noter qu'il y a une grande disparité entre le volume des pores dans les deux microstructures : la différence entre le volume minimal (dépendant de la méthode de segmentation) et le volume maximal est très important. Le volume médian des pores dans les

deux microstructures est très proche (32 voxels pour AS et 31 voxels pour AG). Autrement dit, la moitié des pores sont inférieurs à 32 voxels et 31 voxels dans AS et AG respectivement. Ces valeurs très faibles du volume médian semblent témoigner la présence d'un très petit nombre de pores qui ont un volume très important.

Tableau 3.1: Caractéristiques de la structure poreuse AS et AG

	AS	AG
Volume min (voxel)	11	11
Volume max (voxel)	705341	1216074
Volume moyen (voxel)	666	1106
Volume médian (voxel)	32	31
Ecart type (voxel)	19678	34051

NB : 1 voxel =  $(37,5 \times 37,5 \times 37,5) \text{ nm}^3$

Une étude portant simultanément sur le nombre et le volume des pores dans les deux microstructures a été réalisée pour séparer les pores en deux catégories en fonction de leur volume : i) tous les pores ayant un volume supérieur à 10 fois le volume médian sont considérés comme des gros pores et ii) tous les autres sont considérés comme des petits pores. Le Tableau 3.2 présente les caractéristiques des deux catégories de pores (le nombre, le volume et la proportion de chacune des catégories de pores). On note dans ces deux microstructures, la présence d'un petit nombre de gros pores (<1% du nombre total des pores). Ces derniers, malgré leur petit nombre, représentent plus de 85% du volume poreux total des microstructures.

Tableau 3.2 : Nombre et volume de pores dans chaque catégorie

	AS	AG
Nombre des petits pores	1280	1269
Nombre des gros pores	5	8
Volume des petits pores (voxel)	124902	123920
Volume des gros pores (voxel)	730377	1288641
Part de porosité des petits pores (%)	14,6%	8,8%
Part de porosité des gros pores (%)	85,4%	91,2%

En résumé, la nouvelle analyse des images 3D issues des travaux de [1] a révélé que la microstructure de l'Ag fritté est composée de structure poreuse très complexe. Les pores constituant les structures peuvent être séparés en deux catégories en fonction de leur volume : les petits pores de quelques voxels de volume, représentant plus de 99% du nombre total des pores et les gros pores qui sont des réseaux de pores de volume très important et de forme très complexe, correspondant à plus de 85% du volume poreux de la microstructure. Ces observations sont cohérentes avec les études récentes 3D rapportées dans la littérature [2]–[4]. Cependant, comme mentionné précédemment, le processus de microscopie à balayage utilisé par les auteurs de ces travaux est destructif. Ceci empêche de suivre l'évolution *in situ* de la structure poreuse. Dans la suite de ce chapitre, nous allons quantifier la structure poreuse des échantillons frittés présentés au chapitre 2 ainsi que leur évolution *in situ* au cours du vieillissement thermique.

### 3.3 Microstructure avant vieillissement de l'Ag fritté

#### 3.3.1 Caractérisation 3D de la structure poreuse de l'Ag fritté

Dans la suite de ce chapitre, la nomenclature du Tableau 3.3 sera adoptée pour désigner les différents types d'échantillons (piliers) et les différentes températures de vieillissement (200, 260, 300 et 350°C) utilisés dans ces travaux.

Tableau 3.3 : Température d'essai et nomenclature adoptée pour les différents échantillons

	Température d'essai (°C)	Nomenclature
Echantillons nus	200	200°C E-nu
	300	300°C E-nu
	350	350°C E-nu
Echantillons revêtus	200	200°C E-Cu
	260	260°C E-Cu
	350	350°C E-Cu
Echantillon mixte	300	300°C E-mixte

La Figure 3.2 fournit la visualisation 3D de la phase poreuse des 7 piliers obtenue après la segmentation des scans initiaux de référence (réalisés avant le vieillissement). Les autres phases (Ag et, le cas échéant, Cu) ont été masquées. L'analyse de ces images permet de quantifier la structure poreuse des échantillons après frittage (en supposant que celle-ci n'a pas évolué entre le frittage et le début des essais de vieillissement).

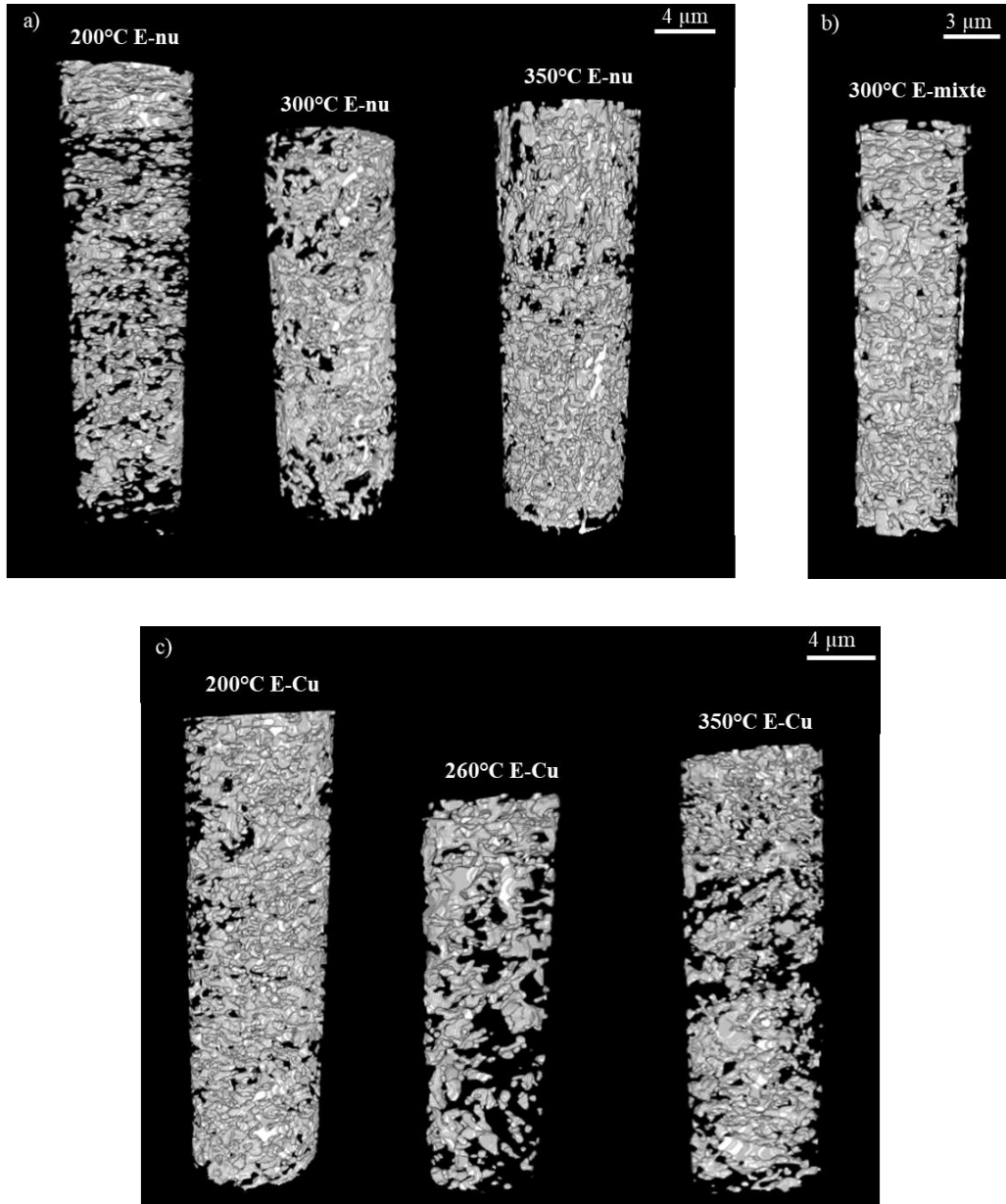


Figure 3.2 : Structure poreuse non vieillie a) Ag fritté nu, b) Ag fritté mixte et c) Ag fritté revêtu

La fraction volumique de pores ( $P$ ) et la densité ( $D$ ) de chacun des piliers ont été calculées en utilisant les équations suivantes :

$$P = \frac{V_p}{V_T} \quad 3.1$$

$$D = D_{Ag} \times (1 - P) \quad 3.2$$

avec  $V_p$  le volume poreux,  $V_T$  le volume total du pilier donné par le logiciel Avizo et  $D_{Ag}$ , la densité de l'Ag massif ( $10,49 \text{ g/cm}^3$ ).

$V_T$ ,  $V_p$ ,  $P$ ,  $D$  et le nombre de pores ( $N_p$ ) de tous les piliers sont indiqués dans le Tableau 3.4. On remarque une disparité dans les  $V_T$  et dans les  $V_p$ . Bien qu'issu du même échantillon fritté massif au départ, les piliers présentent des fractions volumiques de pores légèrement différentes, comprises entre 10,8% et 20,5%, ce qui correspond respectivement à des densités de 9,37 g/cm<sup>3</sup> à 8,35 g/cm<sup>3</sup>. Il faut souligner qu'hormis le pilier mixte qui présente une porosité de 20,5%, celles des six autres sont comprises entre 11% et 15% environ. Nous pouvons aussi remarquer que si le nombre de pores varie d'un échantillon à l'autre, il n'y a pas de corrélation directe entre le nombre de pores, la fraction volumique et le volume total des piliers. Ceci montre qu'il y a une variabilité dans l'échantillon "réel" de départ : la porosité varie localement.

Tableau 3.4 : Caractéristiques des structures poreuses des piliers avant vieillissement

Echantillon	$V_T$ ( $\mu\text{m}^3$ )	$V_p$ ( $\mu\text{m}^3$ )	P (%)	D (g/cm <sup>3</sup> )	$N_p$
200°C E-nu	777,68	83,99	10,8	9,37	611
300°C E-nu	889,57	112,09	12,6	9,18	378
350°C E-nu	1391,84	209,28	15	8,93	527
200°C E-Cu	1473,74	221,99	15,1	8,91	495
260°C E-Cu	440,17	49,98	11,4	9,30	183
350°C E-Cu	896,24	111,78	12,5	9,19	444
300°C E-mixte	708,18	144,93	20,5	8,35	179

On utilise, en première approche, le diamètre équivalent comme un descripteur simple de la taille des pores bien que la morphologie de certains pores s'éloigne assez fortement d'une sphère. La Figure 3.3a fournit un exemple de la morphologie d'un pore extrait d'un pilier. Les diamètres équivalents ont ainsi été déduits à partir des sphères équivalentes, de même volume que le volume réel des pores comme indiqué sur la Figure 3.3.

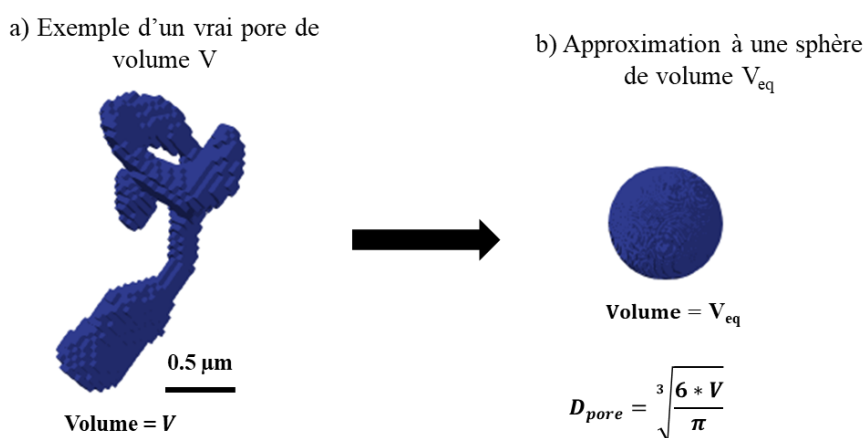


Figure 3.3 : Approximation du diamètre équivalent d'un pore a) un pore isolé d'une vraie structure poreuse de volume  $V$  et b) sphère équivalente de volume  $V_{eq}$

La Figure 3.4 montre la distribution du diamètre équivalent des pores pour deux piliers après le frittage. Dans les deux distributions, la population de pores peut être séparée en deux familles. La première famille regroupe l'immense majorité des pores dont la distribution en diamètre équivalent semble suivre une loi de type log-normale avec une moyenne de quelques centaines de nanomètres (Figure 3.4a, c). La seconde famille se réduit à quelques pores dont le diamètre équivalent peut atteindre plusieurs micromètres (Figure 3.4b, d).

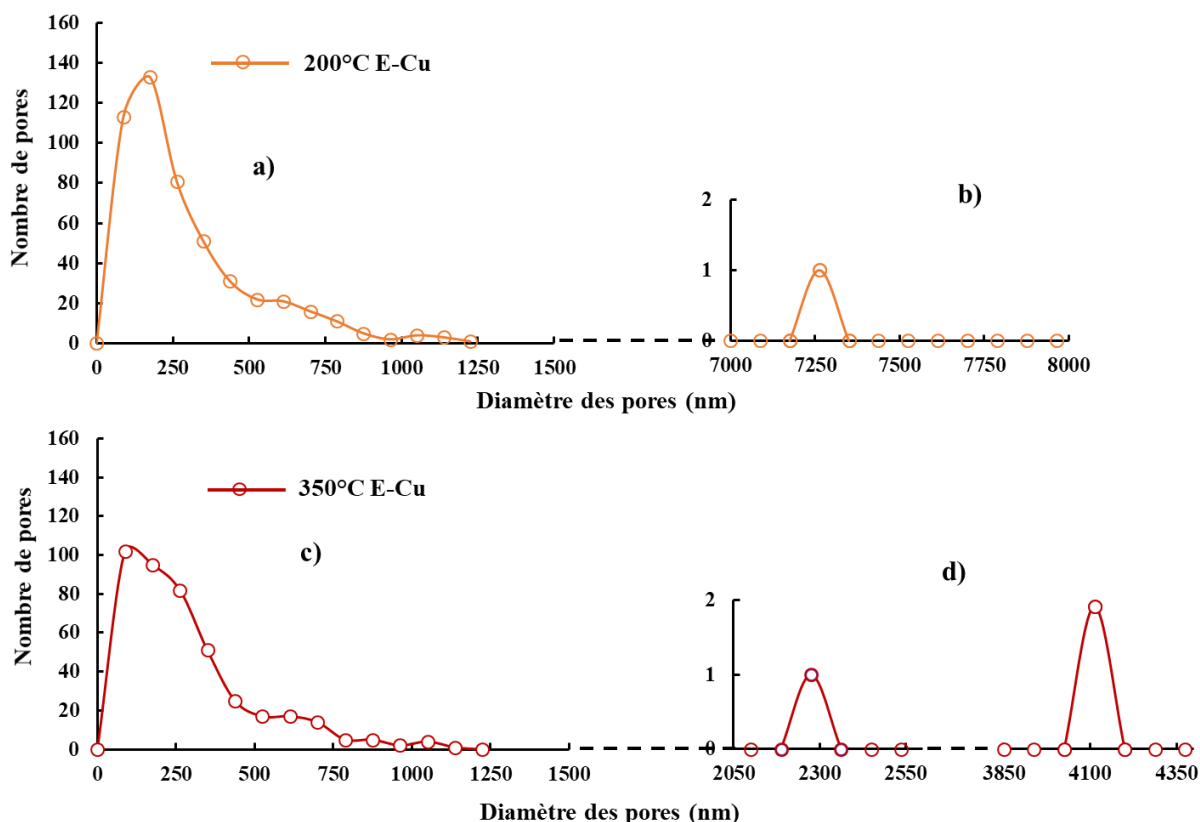


Figure 3.4 : Exemple de distribution des pores dans le volume de deux piliers : a, c) distribution continue de plusieurs pores - b, d) respectivement 1 et 3 pores de taille très importante

La Figure 3.5 fournit un aperçu 3D des structures poreuses des piliers dont les distributions sont représentées sur la Figure 3.4. Sur la Figure 3.5, seuls les pores sont représentés en couleur. L'Ag et le Cu sont mis en transparent et ne sont donc pas visibles. Ces images montrent que les deux structures sont constituées de pores qui peuvent être séparés en deux classes distinctes en fonction de leur taille comme observé sur la Figure 3.4 : i) les pores qualifiés de petits pores (PP) qui sont des pores isolés de très petits diamètres de quelques centaines de nanomètres (Figure 3.5a, c) et ii) les gros pores (GP) qui sont des pores de forme très complexe et de volume très grand (plusieurs micromètres de diamètre), s'étalant sur une grande partie de l'ensemble du pilier (Figure 3.5b, d). Dans le premier cas (Figure 3.5a, b), nous avons 494 PP et un seul GP

de forme très complexe. Dans le deuxième cas (Figure 3.5b, d), nous avons 441 PP et 3 GP. Il faut noter que le diamètre équivalent de la majorité des PP est d'environ 200 nm, soit un rayon d'environ 100 nm.

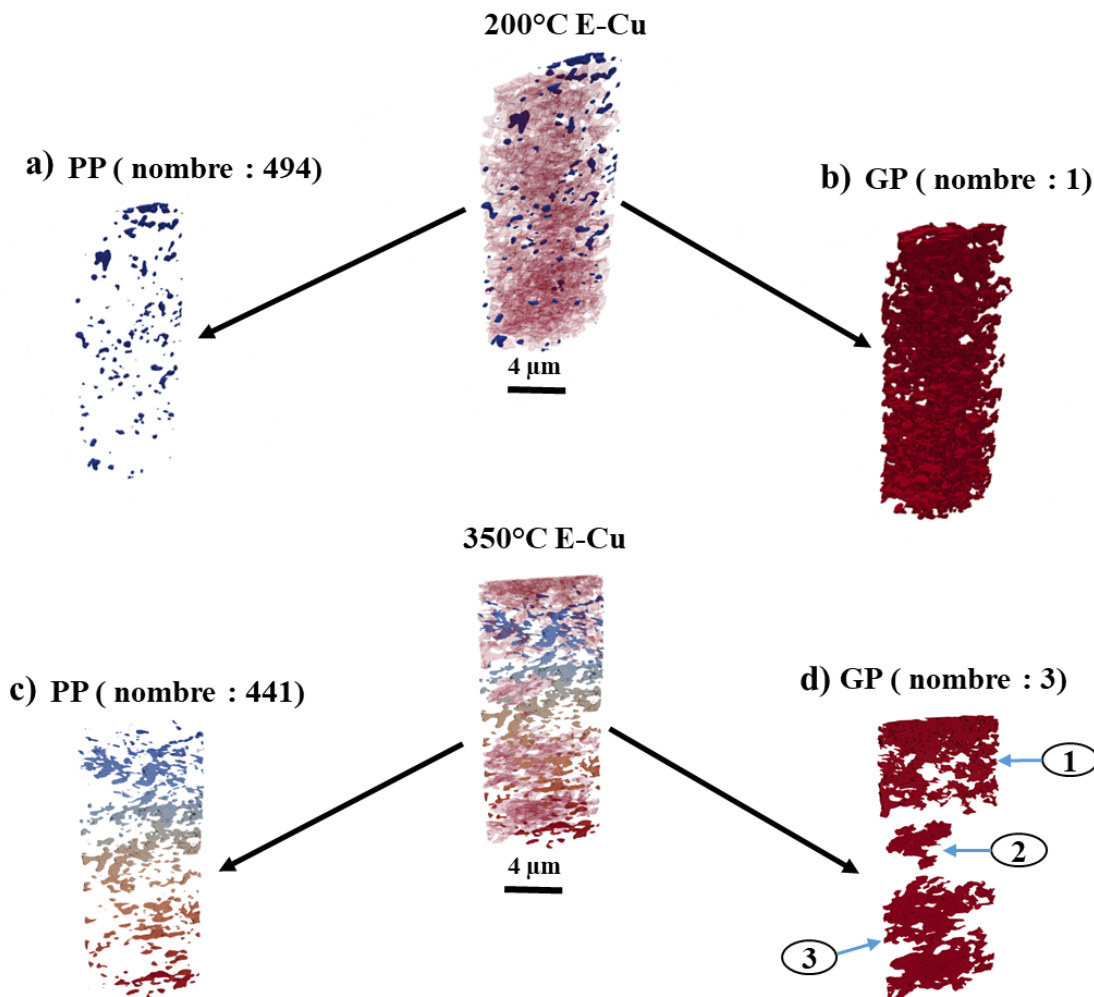


Figure 3.5 : Décomposition de la structure poreuse des deux échantillons en deux familles de pores différentes : a) et c) nombreux PP isolés, b) et d) réseaux de porosité de volume très important

L'analyse de chacune des structures poreuses des 7 piliers sans vieillissement a montré cette séparation systématique des pores en deux familles distinctes. Le Tableau 3.5 résume les diamètres équivalents moyens des deux familles des pores (PP et GP) de tous les piliers. On note que les diamètres moyens des PP sont tous inférieurs à 0,5 μm tandis que ceux des GP sont compris entre 2 μm et 8 μm.

Tableau 3.5 : Diamètres équivalents moyens des deux familles des pores (PP et GP)

Echantillon	Diamètre équivalent moyen des PP ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre équivalent moyen des GP ( $\mu\text{m}$ )
200°C E-nu	0,46	2,41
300°C E-nu	0,37	3,35
350°C E-nu	0,40	4,88
200°C E-Cu	0,46	7,12
260°C E-Cu	0,42	2,28
350°C E-Cu	0,44	3,48
300 °C E-mixte	0,41	6,25

Les caractéristiques (volume, nombre) des PP et GP de tous les piliers sont présentées dans le Tableau 3.6. On peut noter que les PP représentent dans la plupart des cas plus de 99% du nombre total de pores. Cependant, les 1% des GP représentent plus de 80% du volume poreux total ( $V_P$ ) en général.

Tableau 3.6 : Volume ( $V_P$ ) et nombre ( $N_P$ ) des pores vs Volume des GP ( $V_{GP}$ ) et nombre des PP ( $N_{PP}$ ) de tous les échantillons après le frittage

Echantillon	$V_P$ ( $\mu\text{m}^3$ )	$N_P$	$V_{GP}$ ( $\mu\text{m}^3$ )	$N_{PP}$	$V_{GP}/V_P$ (%)	$N_{PP}/N_P$ (%)
200°C E-nu	83,99	611	51,26	605	<b>61,03</b>	<b>99,02</b>
300°C E-nu	112,09	378	102,04	374	<b>91,03</b>	<b>94,94</b>
350°C E-nu	209,28	527	183,05	524	<b>90,94</b>	<b>99,43</b>
200°C E-Cu	221,99	495	189,47	494	<b>88,13</b>	<b>99,80</b>
260°C E-Cu	49,98	183	37,51	177	<b>84,32</b>	<b>96,72</b>
350°C E-Cu	111,78	444	84,92	441	<b>80,28</b>	<b>99,32</b>
300 °C E-mixte	144,93	179	128,16	178	<b>94,99</b>	<b>99,44</b>

### 3.3.2 Discussion

Dans cette étude, nous avons trouvé une distribution en deux groupes de pores nommés PP et GP. Les PP représentent en moyenne plus de 95% du nombre total de pores tandis que les GP représentent en général plus de 80% du volume total des pores. Ces résultats sont en accord avec ce qui avait été rapporté dans la littérature [2]–[4] et ce qui a été trouvé en réanalysant les travaux de Carr *et al.* [1]. Il apparaît donc que l'apport de la 3D est immense pour la compréhension de la microstructure de l'Ag fritté. En effet, il faut remarquer que si les études de la structure poreuse de l'Ag fritté et leur évolution sont nombreuses, elles sont pour la plupart



du temps, menées en 2D [5]–[8]. Par exemple, la Figure 3.6 illustre une étude de la structure poreuse en 3D et en 2D d'un cube de volume  $7 \times 7 \times 7 \mu\text{m}^3$  issu des travaux de [1]. L'étude 3D indique la présence de 13 pores interconnectés avec un très grand pore (Figure 3.6a) alors qu'une coupe aléatoire réalisée sur le volume 3D de ce cube montre 92 "pores indépendants" (Figure 3.6b). L'étude en 3D indique un rayon maximal ( $R_{\text{max}}$ ) et un rayon moyen ( $R_{\text{m}}$ ) équivalent de pores qui sont respectivement de  $2,5 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$  tandis que l'étude en 2D donne un  $R_{\text{max}}$  et  $R_{\text{m}}$  qui sont respectivement de  $0,5 \mu\text{m}$  et  $0,09 \mu\text{m}$ . L'étude en 2D n'a pas été en mesure d'identifier les pores interconnectés.

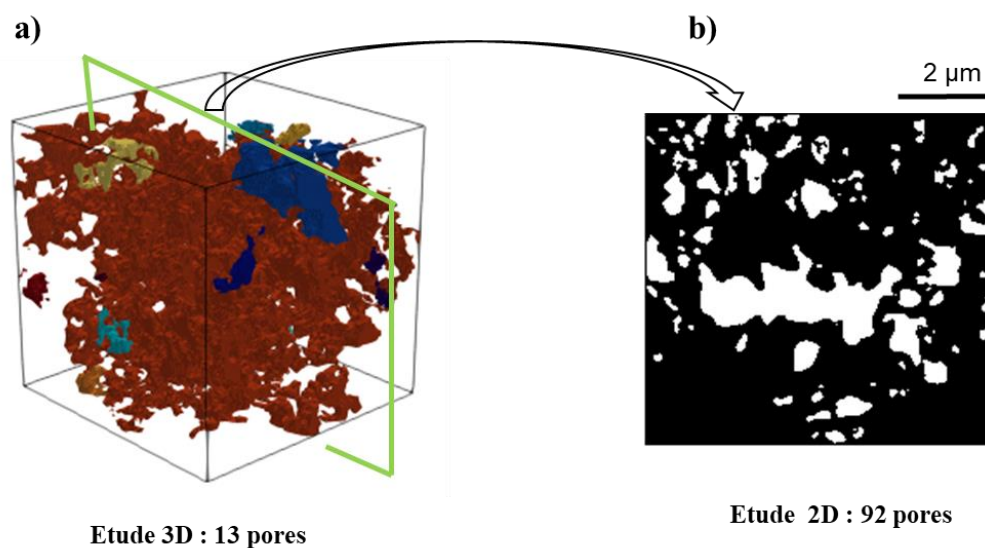


Figure 3.6 a) Exemple d'un volume 3D poreux (seuls les pores sont représentés) et b) analyse surfacique (obtenue après une coupe suivant le plan vert défini sur le rendu 3D) [1]

Il convient donc de s'attacher aux études 3D afin de bien étudier l'évolution de la structure poreuse au cours du vieillissement thermique.

### 3.4 Evolution générale de la microstructure au cours du vieillissement

On s'intéresse à présent à l'évolution des différentes caractéristiques microstructurales (densité, volume moyen, nombre, sphéricité des pores...) au cours du vieillissement thermique pour les différentes températures. La Figure 3.7 montre, à titre illustratif, un exemple d'évolution de la structure poreuse au cours du vieillissement pour une température de  $350^\circ\text{C}$ . Sur cette figure, seuls les pores sont représentés (chaque couleur indique un pore). Plus il y a de couleurs différentes dans une structure, plus les pores sont nombreux. On peut remarquer qu'il y a plus de pores dans la structure à  $t = 0$  qu'au cours du vieillissement. La prédominance de la couleur

bleue transparente au cours du temps atteste de la présence d'une augmentation de la connectivité des pores et une réduction des pores isolés.

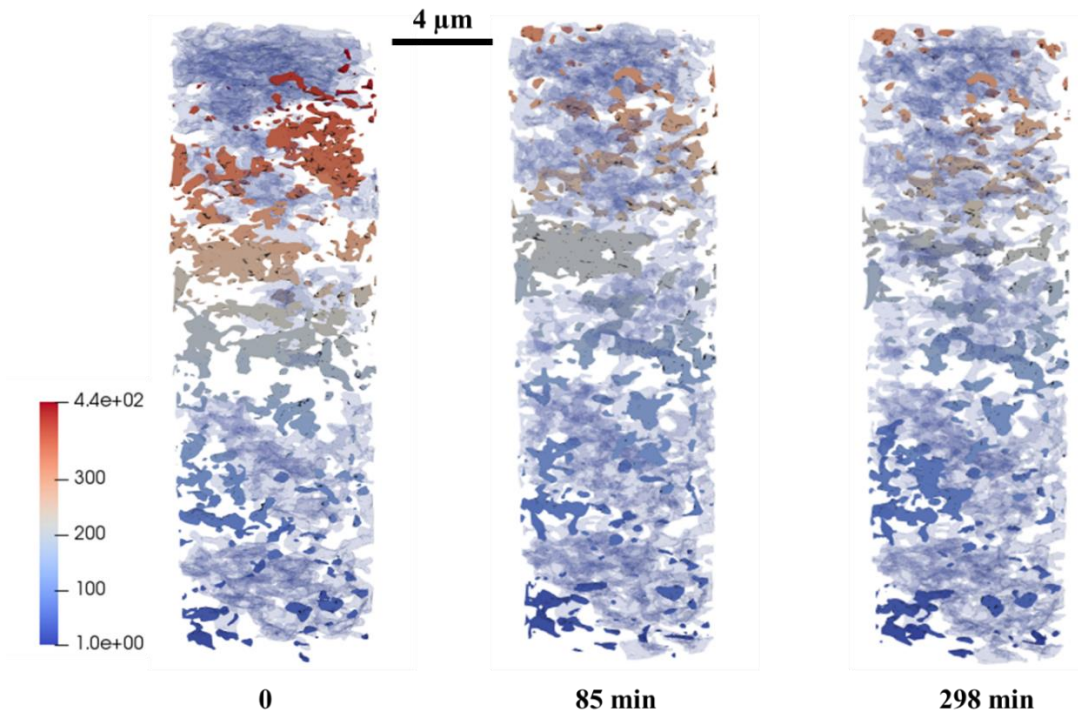


Figure 3.7 : Exemple d'évolution de la structure poreuse au cours du temps pour 350°C E-Cu

### 3.4.1 Evolution de la densité au cours vieillissement

La Figure 3.8 présente l'évolution de la fraction volumique des pores en fonction du temps pour des températures de vieillissement de 200°C et 350°C et la Figure 3.9 celle de la densité apparente (déduite de la porosité) pour tous les échantillons étudiés. On remarque une très légère augmentation de la fraction volumique des pores (surtout au début du vieillissement) due à la coalescence des pores plus petits, initialement invisibles car sous la limite de la résolution, qui apparaissent au cours du vieillissement [4], [9]. Cependant, l'apparition de ces petits pores n'a pas d'influence notable sur l'évolution de la densité qui demeure sensiblement constante. Sur les figures, la droite horizontale en pointillé représente la moyenne (également indiqué dans le Tableau 3.7).

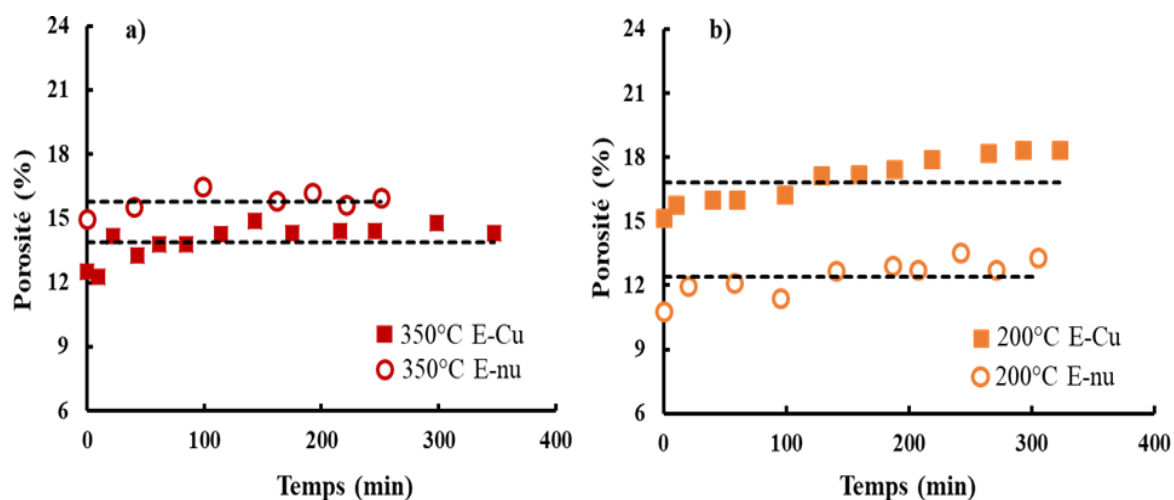


Figure 3.8 : Exemple d'évolution de la porosité en fonction du temps de vieillissement des échantillons nus et revêtus a) 350°C et b) 200°C (porosité moyenne représentée en pointillé)

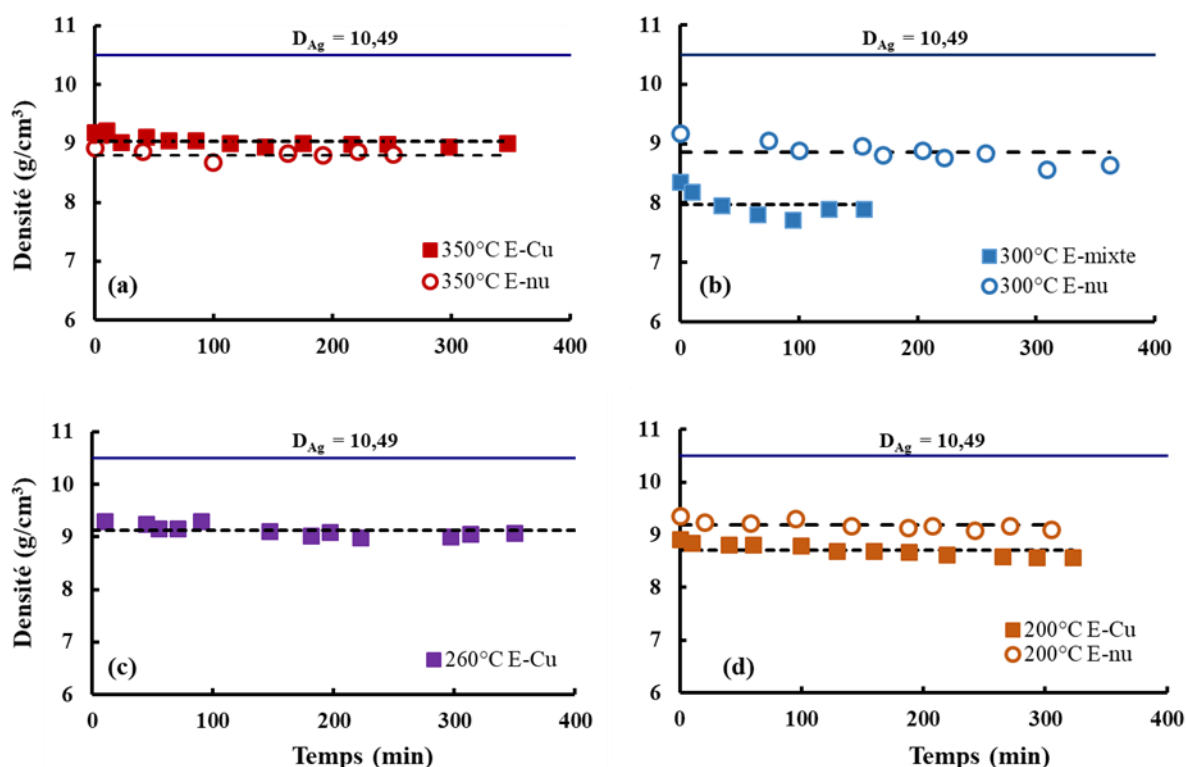


Figure 3.9 : Évolution de la densité en fonction du temps de vieillissement des échantillons E-nu, E-Cu et E-mixte (a) 350°C, (b) 300°C, (c) 260°C et (d) 200°C (densité moyenne représentée en pointillé)

Le Tableau 3.7 regroupe les taux de porosité moyens au cours du vieillissement pour chacun des 7 piliers ainsi que leurs écarts types. Ces derniers sont compris entre -2% et 2%, ce qui représente en densité  $\pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ . L'absence d'évolution de la densité de l'Ag fritté au cours du vieillissement a déjà été rapportée dans la littérature par des analyses surfaciques ou tridimensionnelles à des températures allant jusqu'à 300°C pendant des durées pouvant atteindre 3000 heures [4], [5], [10]–[12].

Tableau 3.7 : Taux de porosité moyen et densité moyenne des différents piliers

Échantillon	Taux de porosité moyen (%)	Densité moyenne (g/cm <sup>3</sup> )
200°C E-nu	12 ± 1	9,22 ± 0,1
300°C E-nu	15 ± 2	8,91 ± 0,2
350°C E-nu	15 ± 1	8,91 ± 0,1
200°C E-Cu	16 ± 1	8,80 ± 0,1
260°C E-Cu	13 ± 1	9,12 ± 0,1
350°C E-Cu	13 ± 1	9,12 ± 0,1
300 °C E-mixte	23 ± 2	8,07 ± 0,2

En résumé, il a été remarqué que la densité reste sensiblement constante au cours du vieillissement thermique pour tous les échantillons (nus, revêtus, mixte). Dans la suite de ces travaux, il est donc important de bien garder à l'esprit que toutes les analyses sont réalisées à densité relativement constante (écart type  $\pm 0,2$  g/cm<sup>3</sup>) dans les conditions de vieillissement utilisées dans cette étude.

### 3.4.2 Evolution du volume moyen des pores

On rappelle que les travaux portant sur l'évolution du volume des pores dans l'Ag fritté au cours du vieillissement présentés au chapitre 1 ont montré que celle-ci suit la loi classique Lifshitz, Slyozov et Wagner (LSW) [13], [14] définie par :

$$R_m^3 - R_{0m}^3 = Kt \quad 3.3$$

où  $R_m$  représente le rayon moyen équivalent déduit du volume des pores à l'instant  $t$ ,  $R_{0m}$  le rayon moyen équivalent initial déduit du volume des pores à l'instant  $t = 0$ ,  $t$  le temps de vieillissement et  $K$  une constante dépendant de plusieurs paramètres du matériau (cf. chapitre 1).

Dans notre étude, l'évolution du volume moyen des pores au cours du vieillissement de tous les piliers a été représentée suivant cette loi.

### 3.4.2.1 Evolution du volume moyen des pores dans les échantillons nus

L'évolution du volume moyen des pores dans les échantillons nus est présentée sur la Figure 3.10. En ordonnées, sont représentés  $(R_m^3 - R_{0m}^3)$  en voxel, avec  $R_m$ , le rayon moyen des particules à l'instant t en minutes et  $R_{0m}$ , le rayon moyen initial des particules à l'instant initial. L'ensemble des données obtenues indique une évolution croissante relativement linéaire du volume moyen des pores comme rapporté par les études précédentes menées à des températures plus faibles [4], [5]. On en déduit donc que l'évolution des pores au cours du vieillissement des échantillons nus suit une cinétique de type mûrissement d'Ostwald [13], reposant sur des mécanismes de diffusion [14].

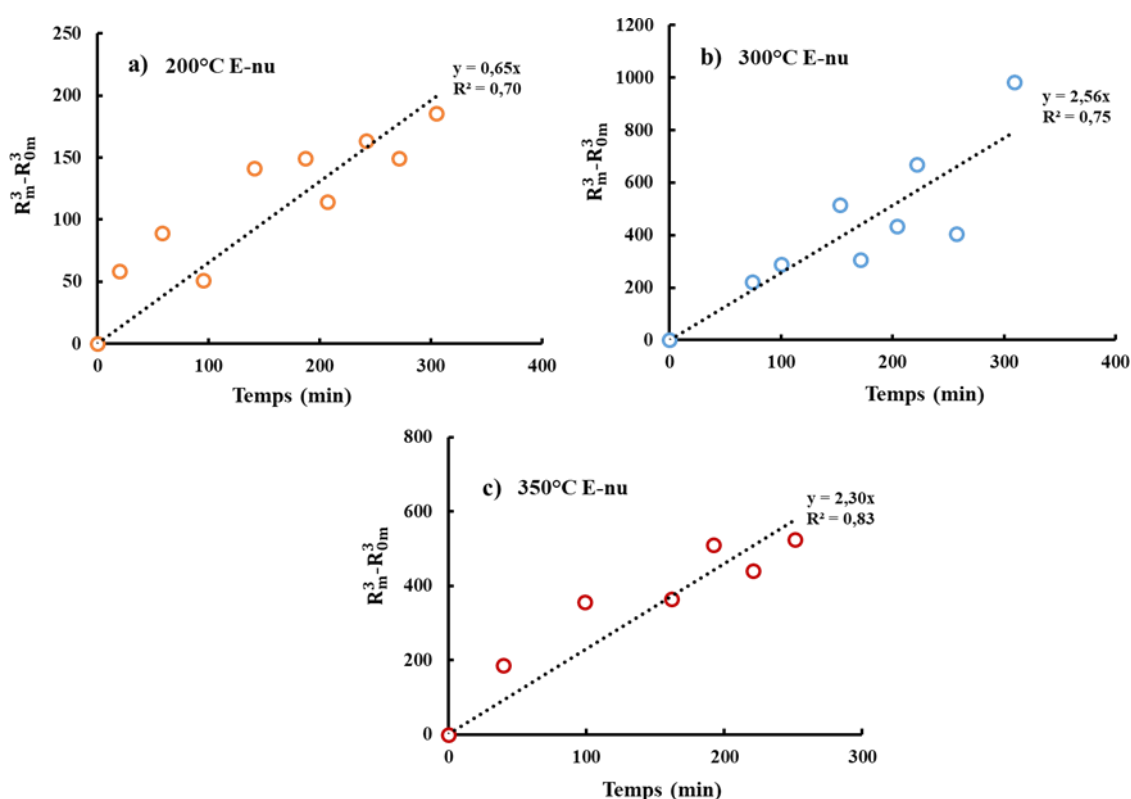


Figure 3.10 : Evolution du volume moyen des pores en représentation LSW en fonction du temps pour les échantillons nus a) 200°C, b) 300 °C, c) 350°C (les pointillés sont les régressions linéaires)

### 3.4.2.2 Evolution du volume moyen des pores dans les échantillons revêtus/mixte

L'évolution du volume moyen des pores dans les échantillons avec une interface Cu est présentée sur la Figure 3.11. Deux comportements différents ont été obtenus. Une évolution linéaire du volume moyen en fonction du temps en accord avec le mûrissement d'Ostwald a été observée pour l'échantillon 200°C E-Cu (Figure 3.11a). Cependant, pour les autres échantillons

(260°C E-Cu, 300°C E-mixte et 350°C E-Cu), le comportement est plus complexe. On constate d'abord une évolution croissante linéaire jusqu'à un temps critique ( $t_{crit}$ ) avant qu'une déviation n'apparaisse (Figure 3.11b, c et d).

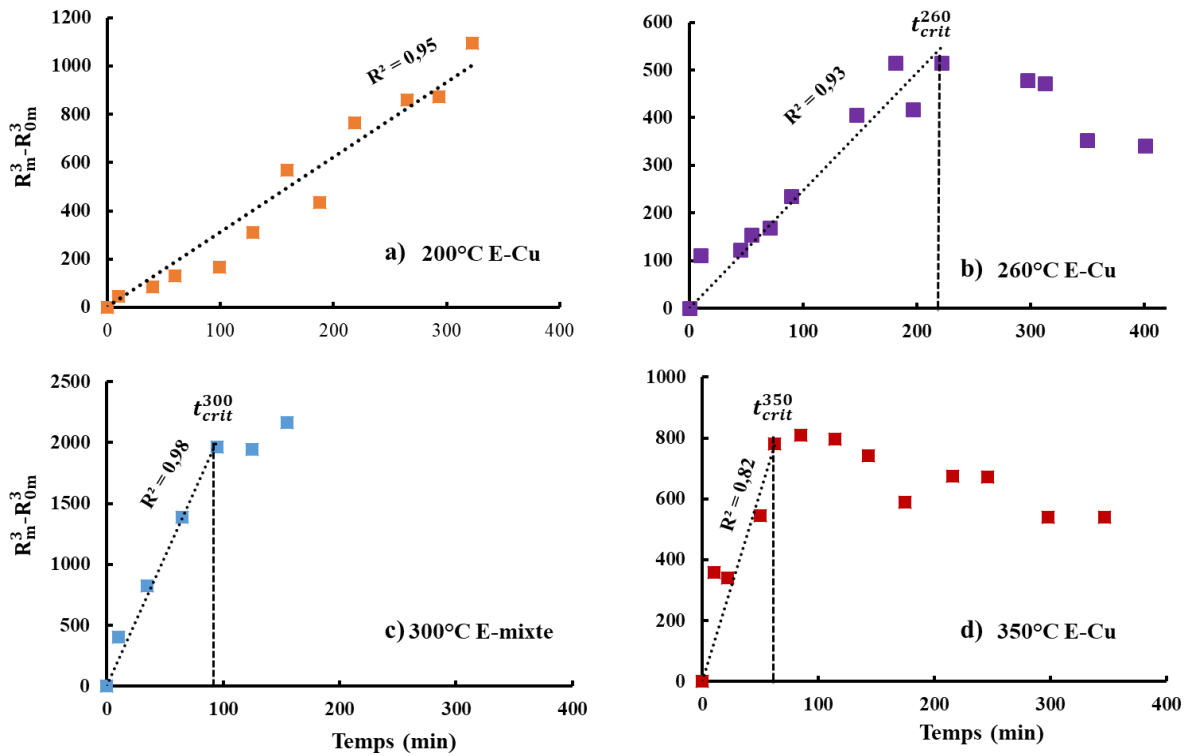


Figure 3.11 : Evolution du volume moyen des pores en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons revêtus/mixte - a) 200°C E-Cu, b) 260°C E-Cu, c) 300°C E- mixte et d) 350°C E-Cu (les pointillés sont des régressions linéaires)

Précisons que la détermination de la valeur exacte du  $t_{crit}$  reste difficile et subjective car il dépend de la régression linéaire considérée. En prenant par exemple la série des données de 260°C E-Cu, le  $t_{crit}$  peut avoir différentes valeurs en fonction de la régression considérée (Figure 3.12). Les incertitudes sont donc déterminées pour les  $t_{crit}$  :

$$t_{crit} = \frac{t_{crit(max)} + t_{crit(min)}}{2} \pm \frac{t_{crit(max)} - t_{crit(min)}}{2} \quad 3.4$$

Le Tableau 3.8 présente les  $t_{crit}$  obtenus pour les différentes températures. On peut noter que plus la température d'essai est élevée, plus le temps de déviation ( $t_{crit}$ ) est plus court.

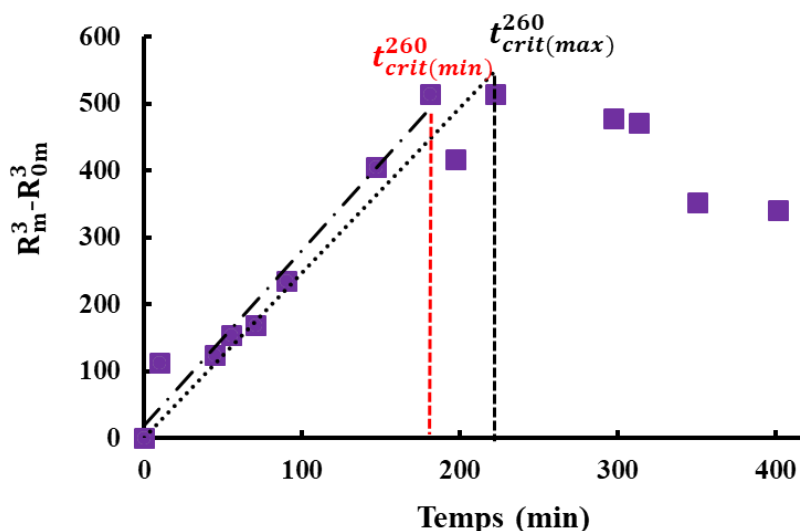


Figure 3.12 : Illustration de la détermination du  $t_{crit(max)}$  et  $t_{crit(min)}$

Tableau 3.8 : Temps critique de l'évolution du volume moyen des E-Cu et E-mixte

	260°C E-Cu	300°C E-mixte	350°C E-Cu
$t_{crit}(min)$	205±12	95	75±10

### 3.4.2.3 Comparaison de la partie linéaire des évolutions du volume moyen

Les différentes évolutions du volume moyen des pores (partie linéaire) pour chaque type d'échantillon ont été comparées. Pour ce faire, une normalisation a été nécessaire. En effet, comme mentionné dans la section 3.3, tous les piliers ont des dimensions légèrement différentes et présentent des volumes et nombres de pores différents à l'état initial (Tableau 3.4). La normalisation a pour but de ramener toutes les évolutions dans un même repère de manière à ce que la légère variabilité entre les piliers n'influence pas l'allure générale des évolutions. Elle a consisté à ramener le volume moyen des pores de tous les échantillons à l'instant initial ( $V_{0m}$ ) à une même valeur. Pour ce faire, un facteur Q a été appliqué sur les rayons moyens  $R_m$  de telle sorte que le rayon moyen initial  $R_{0m}$  soit le même pour tous les échantillons d'un même type (nu et revêtu/mixte).

Le facteur Q est donc défini tel que :

$$Q_{nu} = \frac{R_{0m}^{350 E-nu}}{R_{0m}^X} \quad 3.5$$

$$Q_{Cu} = \frac{R_{0m}^{350 E-Cu}}{R_{0m}^X} \quad 3.6$$

où  $R_{0m}^{350\text{E-nu}}$  et  $R_{0m}^{350\text{E-Cu}}$  représentent respectivement le rayon initial de l'échantillon 350°C E-nu et de l'échantillon 350°C E-Cu,  $R_{0m}^X$  représente le rayon initial de l'échantillon X qui subit la normalisation. En effet, les  $R_{0m}$  de 350°C E-nu et de 350°C E-Cu ont été utilisés comme référence pour la normalisation.

L'évolution du volume moyen normalisé en fonction du temps est représentée dans la Figure 3.13a pour les échantillons nus et dans la Figure 3.13b pour les échantillons revêtus/mixte. On peut noter que les coefficients de détermination linéaire  $R^2$  sont plus faibles pour les données des échantillons nus comparativement à celles des échantillons revêtus/mixte, traduisant la dispersion plus importante observée sur la Figure 3.13a. On remarque de façon générale que plus la température est élevée, plus la cinétique d'évolution du volume moyen est grande. Ce constat est observé pour toutes les températures sauf pour l'évolution de 300°C E-nu qui est plus rapide que celle de 350°C E-nu. Ce résultat est d'autant surprenant car l'évolution est gouvernée par la diffusion. En toute logique, l'évolution du volume moyen à 350°C devrait être supérieure à celle à 300°C. Toutefois, la dispersion des résultats pour les échantillons nus et spécialement pour ceux de 300°C E-nu est relativement importante et peut à elle seule altérer la vision globale du comportement. Elle provient probablement d'une accumulation d'incertitudes dans les données (issues de la reconstruction que d'une réelle tendance).

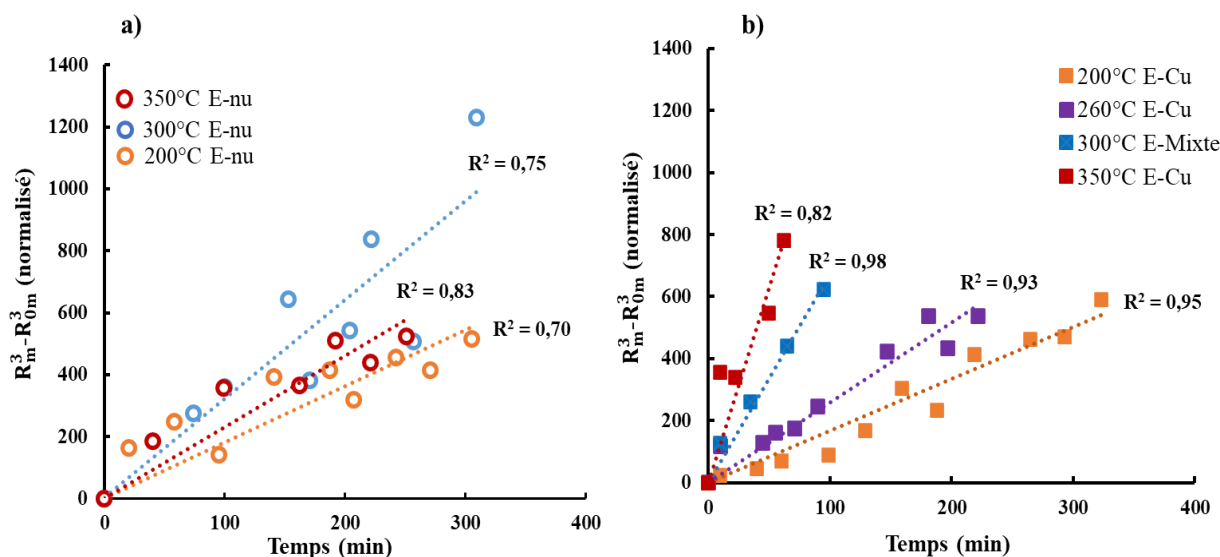


Figure 3.13 : Influence de la température sur le phénomène de mûrissement d'Ostwald - a) évolution du volume moyen des échantillons nus et b) évolution du volume moyen des échantillons revêtus/mixte



### 3.4.2.4 Comparaisons des évolutions : échantillons nus vs échantillons revêtus/mixte

Une comparaison entre les évolutions des échantillons nus et les évolutions des échantillons revêtus/mixte est proposée après normalisation des données. Dans ce cas, la normalisation est faite en utilisant  $R_{0m}$  de 350°C E-Cu comme référence. Autrement dit, les  $R_m$  de tous les échantillons sont multipliés par le facteur  $Q'$  tel que :

$$Q' = \frac{R_{0m}^{350\text{E-Cu}}}{R_{0m}^X} \quad 3.7$$

La Figure 3.14 montre la comparaison entre les évolutions du volume moyen des pores des échantillons nus et des échantillons revêtus/mixte suivant la représentation LSW. On remarque que, pour une même température de vieillissement, lorsqu'on est dans le domaine du mûrissement d'Ostwald (partie linéaire des évolutions), la cinétique de croissance du volume moyen des échantillons nus est systématiquement inférieure à celle des échantillons revêtus/mixte.

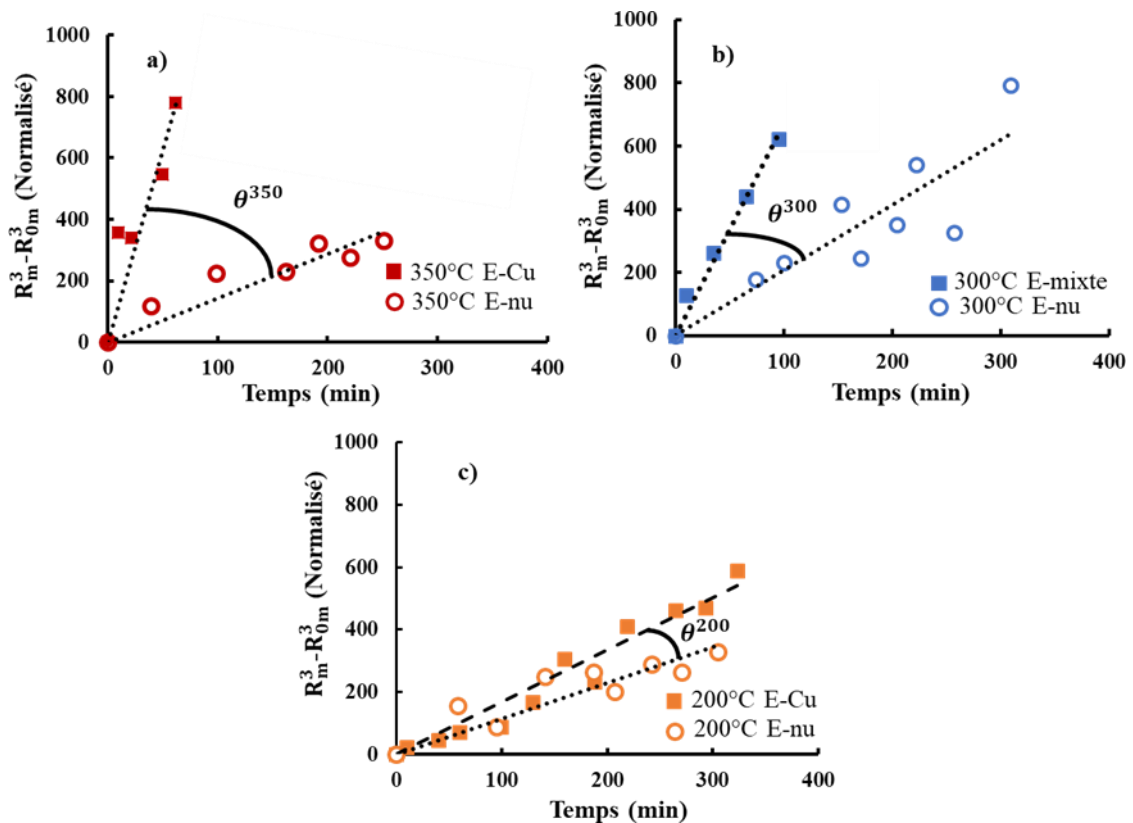


Figure 3.14 : Comparaison des évolutions des échantillons nus et des échantillons revêtus/mixte - a) 350°C, b) 300°C et c) 200°C (les pointillés sont des régressions linéaires)

Soient  $\theta^{200}$ ,  $\theta^{300}$  et  $\theta^{350}$  les facteurs multiplicateurs de la cinétique entre les évolutions des échantillons nus et celles des échantillons revêtus/mixte (partie linéaire) pour respectivement les températures 200°C, 300°C et 350°C. Ces facteurs sont calculés en divisant la pente des

évolutions des échantillons revêtus/mixte par la pente des évolutions des échantillons nus (Tableau 3.9). Si la différence entre la vitesse d'évolution à 200°C et à 300°C (respectivement de 1,5 et 2,7) est non négligeable, le saut entre 300°C et 350°C est très important. Il faut toutefois mentionner que les données de 300°C E-nu paraissent un peu rapide (ou les données de 350°C E-nu un peu lent). Néanmoins, la différence est énorme entre les deux températures. La présence d'une interface Ag/Cu joue un rôle très important sur l'évolution de la structure poreuse de l'Ag fritté.

Tableau 3.9 : Rapport de vitesse de croissance des volumes moyens entre l'échantillon revêtu et nu

	$\theta^{200}$	$\theta^{300}$	$\theta^{350}$
<b>Facteur multiplicateur (<math>\theta</math>)</b>	$1,5 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,3$

### 3.4.3 Evolution du nombre de pores

Le nombre de pores en fonction du temps pour les échantillons nus est présenté sur la Figure 3.15 et celui des échantillons revêtus/mixte est représenté sur la Figure 3.16.

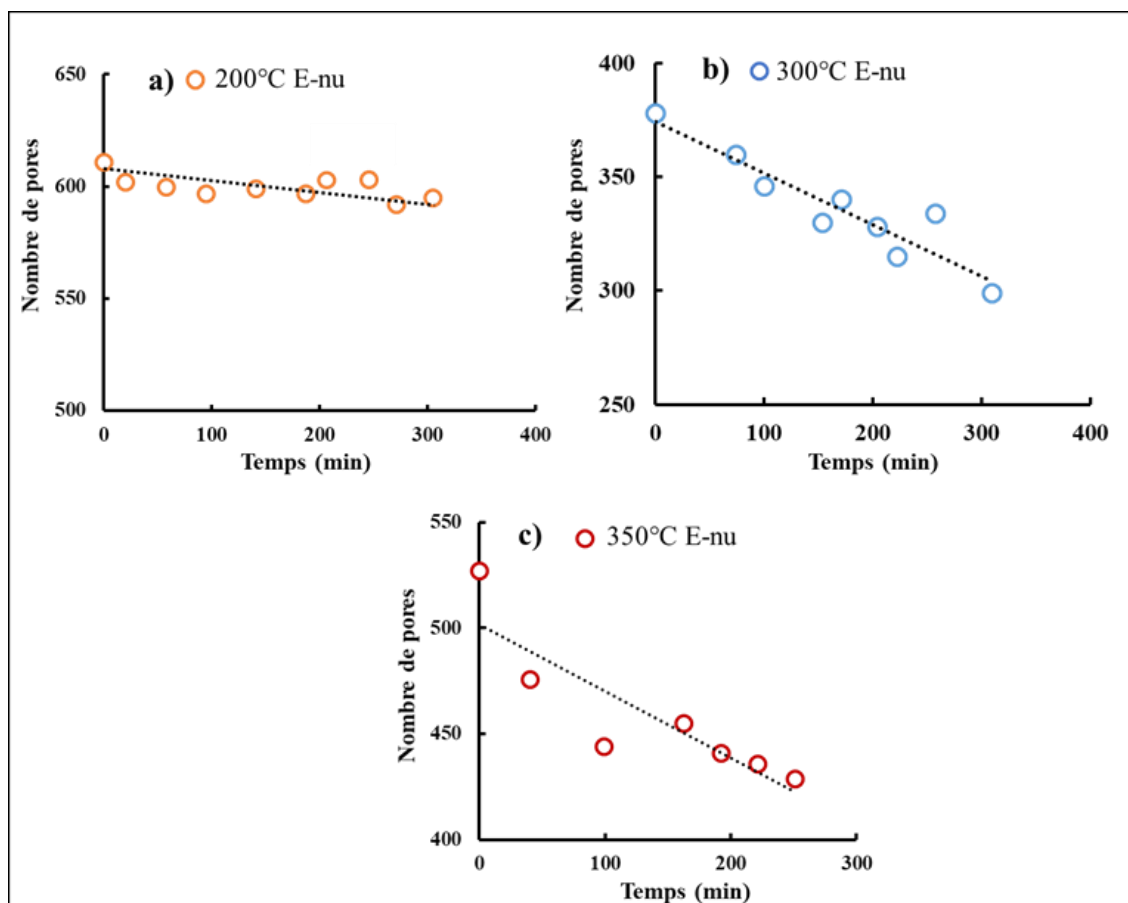


Figure 3.15 : Evolution du nombre de pores pour les échantillons nus a) 200°C, b) 260°C et c) 350°C

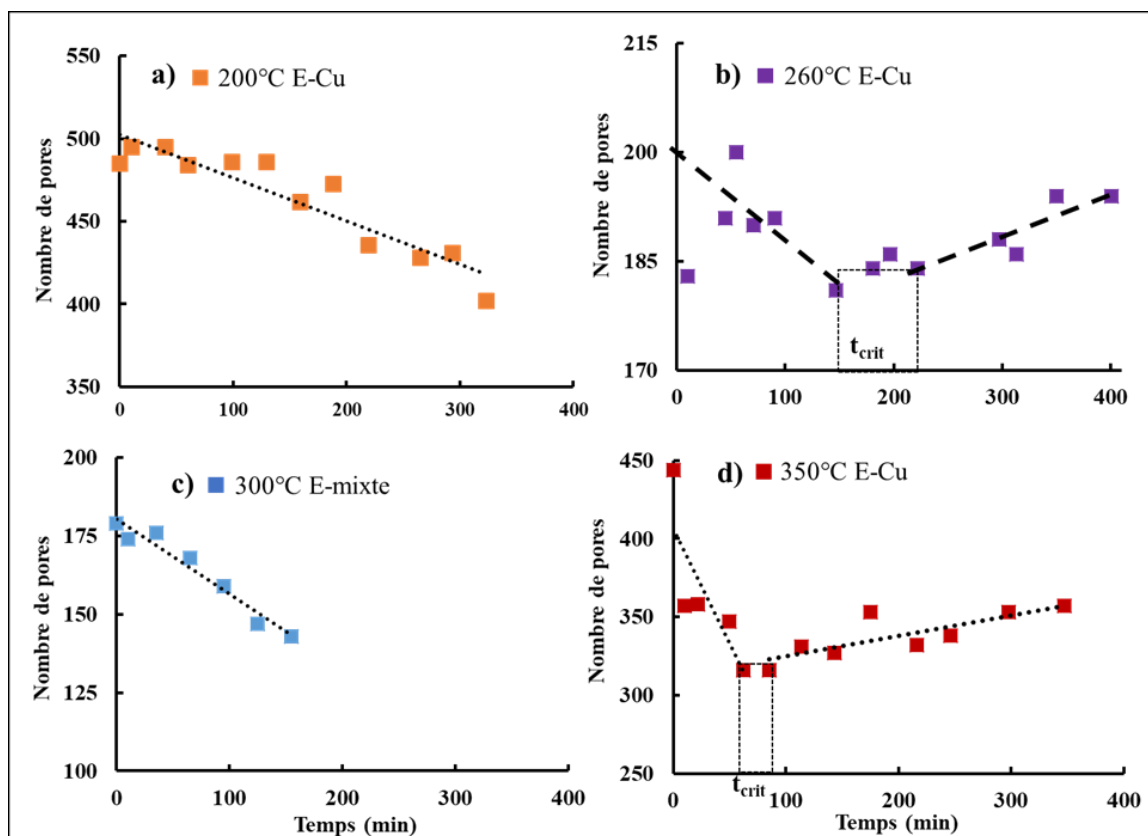


Figure 3.16 : Evolution du nombre de pores pour les échantillons revêtus/mixte a) 200°C, b) 260°C, c) 300°C et d) 350°C

Pour tous les échantillons nus, on note une diminution très nette du nombre de pores au cours du vieillissement thermique. Pour les échantillons revêtus/mixte, le comportement est plus complexe. En effet, dans deux cas (260°C et 350°C), le nombre de pores diminue jusqu'à un temps  $t_{crit}$  au-delà duquel, une réaugmentation est observée (Figure 3.16b et d). Les  $t_{crit}$  observés pour l'évolution du nombre de pores sont dans les mêmes plages que ceux obtenus pour l'évolution du volume moyen (Tableau 3.10). Pour les deux autres températures (200°C et 300°C), ce comportement n'est pas observé : il y a seulement une diminution du nombre de pores en fonction du temps tout au long du vieillissement. Il faut noter que dans le cas 200°C E-Cu, aucun temps  $t_{crit}$  n'avait été observé lors de l'évolution du volume moyen des pores. Le comportement de décroissance monotone n'est donc pas surprenant pour cet échantillon. En revanche, l'échantillon 300°C E-mixte présente un temps  $t_{crit}$  lors de l'évolution du volume moyen des pores à 95 minutes. Il est donc surprenant que l'évolution du nombre de pores ne suive pas la même tendance que celle observée pour les autres échantillons présentant un  $t_{crit}$ . On peut toutefois noter que, si la détermination de la valeur exacte du  $t_{crit}$  est assez subjective comme mentionné précédemment, il est probable que le  $t_{crit}$  lié à l'évolution du nombre des

pores dans 300°C E-mixte soit légèrement plus long que celui observé lors de l'évolution du volume des pores. Cependant, le temps de vieillissement a été assez court dans ce dernier cas ( $t_{\max} = 155$  minutes), ce qui, compte tenu de la dispersion relative des résultats, peut masquer le  $t_{\text{crit}}$ .

Tableau 3.10 :  $t_{\text{crit}}$  volume moyen vs  $t_{\text{crit}}$  nombre de pore pour les échantillons revêtus/mixte

	260°C E-Cu	300°C E-mixte	350°C E-Cu
$t_{\text{crit}}$ volume moyen (min)	205±12	95	75±10
$t_{\text{crit}}$ nombre de pores (min)	184±36	-	75±10

Une nouvelle fois, la différence des dimensions des échantillons initiaux nous impose de faire une normalisation afin de tracer les différentes évolutions du nombre de pores sur une même figure :

$$N_p (\%) = \frac{N_t}{N_{\max}} \times 100 \quad 3.8$$

où  $N_t$  désigne le nombre de pores à l'instant  $t$  et  $N_{\max}$  le nombre maximal de pores présent dans l'échantillon au cours du vieillissement.

La Figure 3.17a et la Figure 3.17b présentent respectivement l'évolution du nombre de pores après normalisation en fonction du temps pour tous les échantillons nus et pour les échantillons revêtus/mixte. On note de façon générale que plus la température de vieillissement est importante, plus la diminution des pores est rapide (jusqu'à  $t_{\text{crit}}$  pour 260°C E-Cu et 350°C E-Cu). Par exemple, pour une durée de 200 minutes de vieillissement, le nombre de pores des échantillons nus diminue par rapport à l'échantillon non vieilli d'environ 2%, 13% et 17% respectivement pour des températures d'essais de 200, 300 et 350°C. Cette diminution, pour une durée de 90 minutes de vieillissement des échantillons revêtus/mixte est d'environ 2%, 5%, 13% et 28% respectivement pour 200, 260, 300 et 350°C.

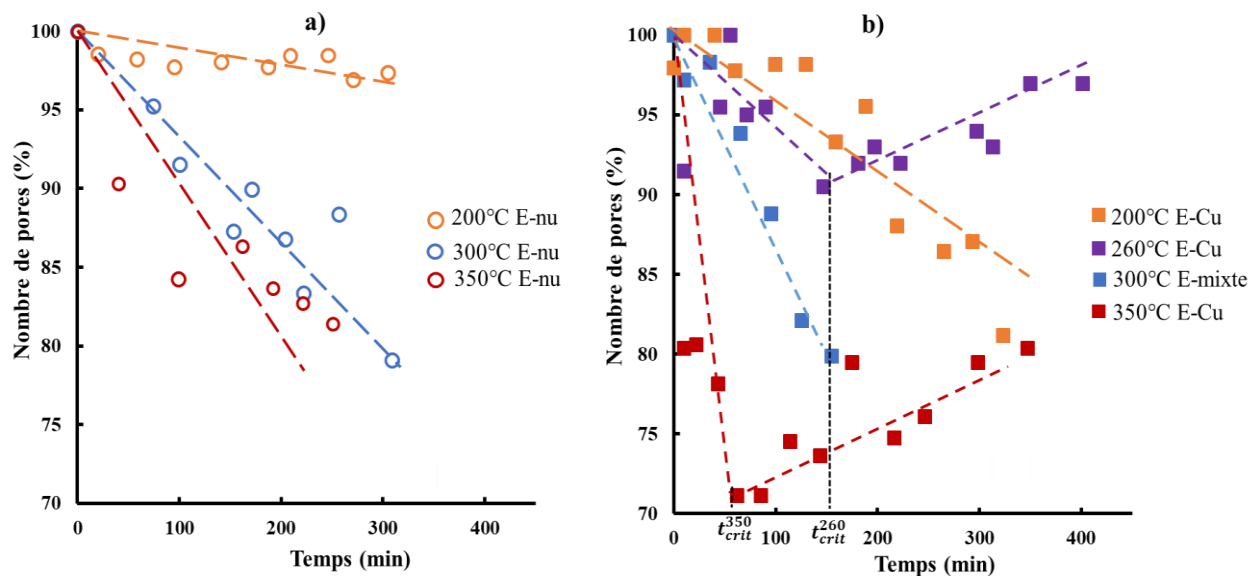


Figure 3.17 : Evolution normalisée du nombre de pores a) E-nu – b) E-Cu & E-mixte (les pointillés sont tracés à titre indicatif)

En comparant la cinétique de décroissance des pores des échantillons nus et des échantillons revêtus/mixte (en tenant compte uniquement de la partie linéaire), on peut remarquer qu'elle est plus importante pour les échantillons revêtus/mixte que pour les échantillons nus (exemple Figure 3.18).

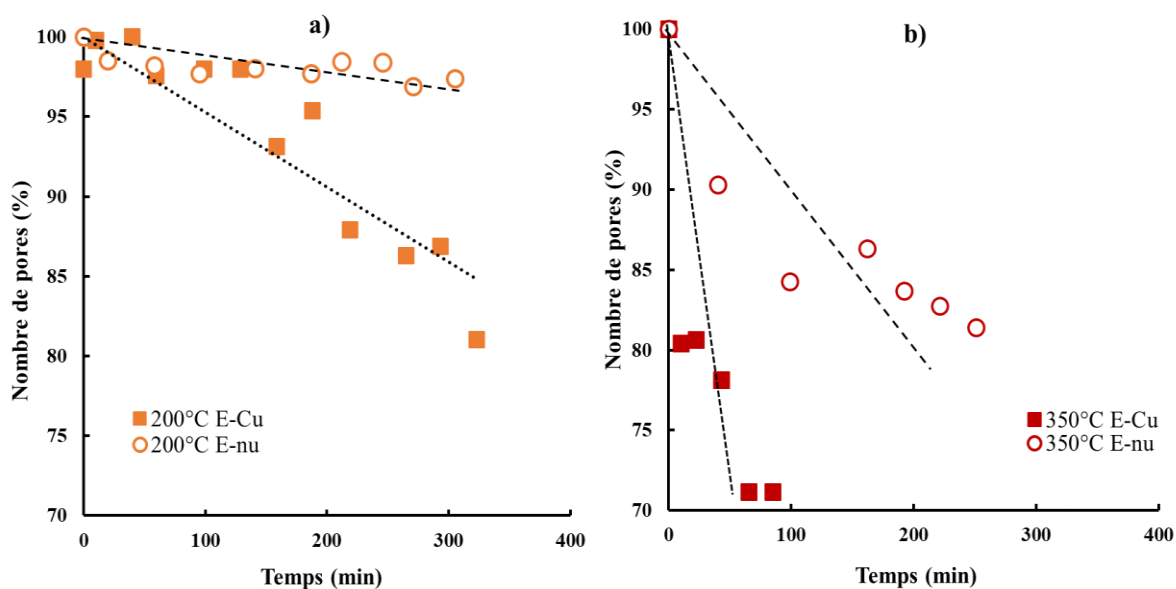


Figure 3.18 : Comparaison de l'évolution du nombre de pores des échantillons nus et revêtus a) vieillissement à 200°C et b) vieillissement à 350°C

### 3.4.4 Evolution de la sphéricité des pores

On s'intéresse à présent à l'évolution de la morphologie globale des pores au cours du vieillissement. Bien que les pores aient des formes complexes (exemple la Figure 3.19 ainsi que la Figure 3.3), en première approche, la sphéricité a été utilisée comme descripteur morphologique. La sphéricité  $\psi$  des pores est définie comme le rapport entre l'aire de la sphère de volume  $V$  et l'aire réelle  $A$  de la particule :

$$\psi = \frac{\pi^{1/3}(6V)^{2/3}}{A} \quad 3.9$$

Ici, le volume  $V$  de la particule (= pore) correspond au nombre de voxel tandis que son aire  $A$  est obtenue grâce à Avizo après la segmentation des images.  $\psi$  vaut 1 pour une particule parfaitement sphérique. En raison de l'inégalité isopérimétrique [15], toute particule a une sphéricité inférieure ou égale à 1.

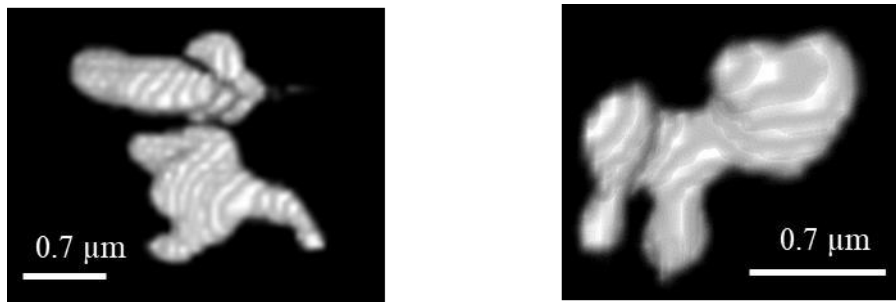


Figure 3.19 : Exemple de la morphologie de quelques pores isolés

La Figure 3.20 présente l'évolution de la sphéricité moyenne  $\psi$  en fonction du temps de vieillissement pour tous les échantillons nus. On remarque que la sphéricité moyenne des pores est comprise entre 0,7 et 0,9. Cette dernière semble augmenter légèrement au cours du vieillissement. Ceci signifie que les pores en grand majorité tendent à aller vers une sphéroïdisation au cours du vieillissement. On observe des pentes d'évolution légèrement différentes.

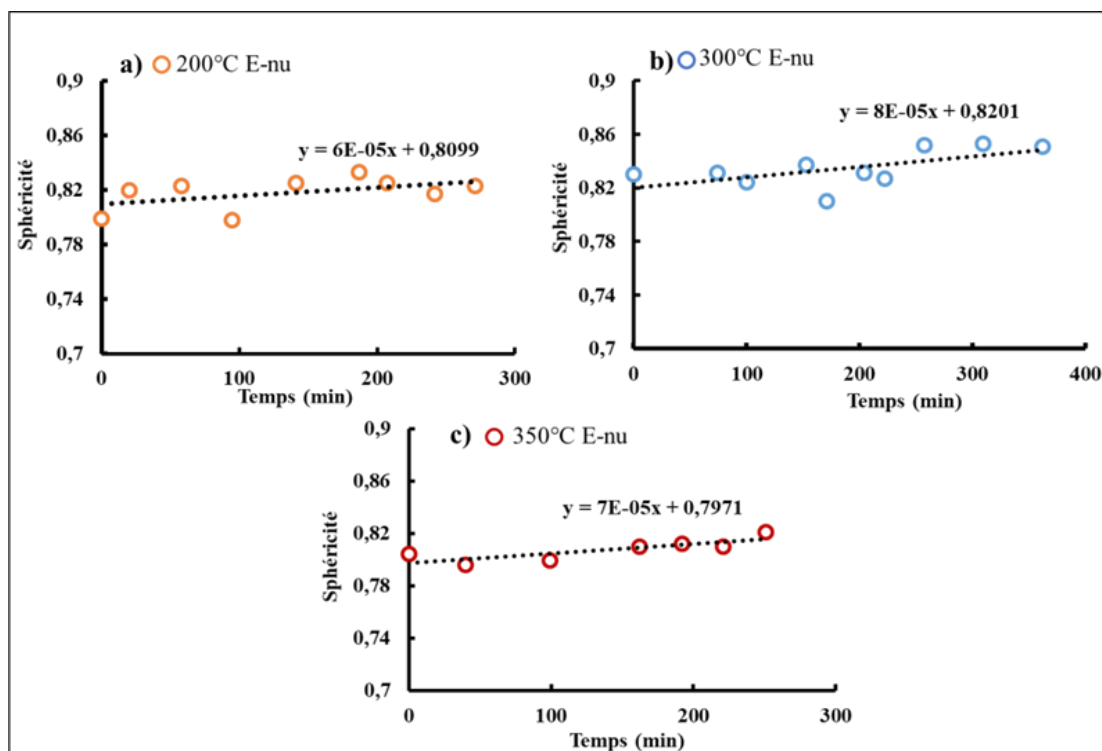


Figure 3.20 : Evolution de la sphéricité moyenne des pores des échantillons nus - a) 200°C E-nu, b) 300°C E-nu et c) 350°C E-nu

La Figure 3.21 présente l'évolution de la sphéricité moyenne  $\psi$  en fonction du temps de vieillissement pour tous les échantillons revêtus/mixte.

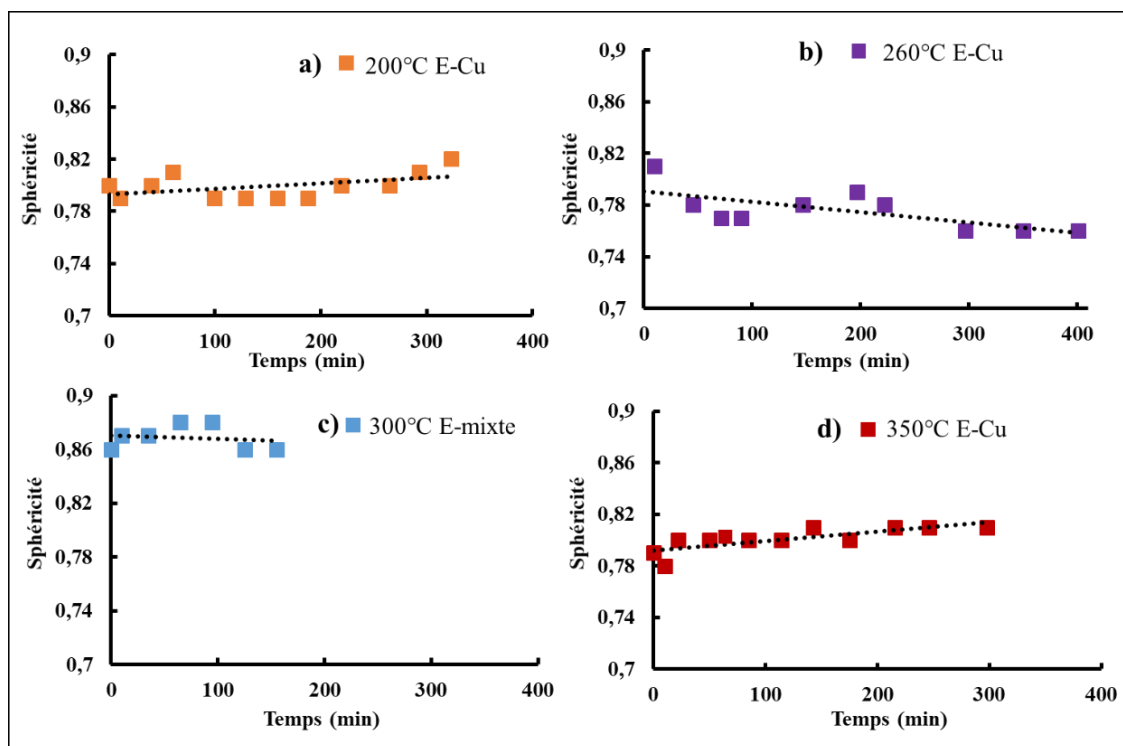


Figure 3.21 : Evolution de la sphéricité moyenne des pores des échantillons revêtus/mixte a) 200°C E- Cu, b) 260°C E-Cu c) 300°C E-mixte d) 350°C E-Cu

On remarque que le comportement de l'évolution de la sphéricité moyenne des pores n'est pas similaire pour tous les échantillons présentant une interface Cu. Pour les échantillons 200°C E-Cu et 350°C E-Cu, une légère tendance haussière est observée. En ce qui concerne l'échantillon 260°C E-Cu, l'évolution diminue légèrement tandis qu'elle est sensiblement constante pour l'échantillon 300°C E-mixte.

Il est tout de même remarquable que la sphéricité moyenne initiale de tous les échantillons soit très proche. Ceci veut dire que, même s'il y a des variations de fraction de pores d'une zone à l'autre dans les échantillons, la morphologie globale de la structure poreuse est identique, au moins à l'état initial.

En résumé, nous pouvons dire que la structure poreuse de l'Ag fritté évolue de manière notable au cours du vieillissement malgré une densité apparente qui reste constante. L'évolution est très différente pour les deux types d'échantillons (nus et revêtus/mixte). Tous les échantillons nus ont des comportements similaires au cours du vieillissement : le volume moyen des pores suit une évolution croissante linéaire et le nombre de pores diminue au cours du vieillissement dans les conditions choisies. S'agissant des échantillons revêtus/mixte, les évolutions ne sont pas toutes similaires. Dans le cas de l'échantillon revêtu vieilli à 200°C, le comportement au cours du vieillissement semble suivre celui des échantillons nus. Pour les autres, les évolutions sont plus complexes : une augmentation du volume moyen des pores jusqu'à un temps ( $t_{crit}$ ) est d'abord observée avant qu'une déviation n'apparaisse. Dans ce cas, le nombre de pores diminue jusqu'au  $t_{crit}$  puis réaugmente légèrement sauf pour 300°C E-mixte pour lequel seule une diminution du nombre de pores est observée. On a noté que plus la température est élevée, plus  $t_{crit}$  est court.

L'analyse via l'indicateur de moyenne ne donne pas d'information concernant l'évolution à l'échelle locale des pores. Rappelons qu'il a été mis en évidence précédemment deux populations distinctes de pores en fonction de leur volume. Une analyse plus locale des pores en séparant les deux populations est alors nécessaire pour mieux comprendre les différentes évolutions.

### 3.5 Etudes par catégories de pores

Comme observé dans la section 3.3, les pores présents dans les échantillons peuvent être classés en deux catégories en fonction de leur diamètre équivalent : i) les petits pores (PP) qui sont des



pores isolés avec des diamètres équivalents très petits et ii) les gros pores (GP) qui sont des réseaux de pores très connectés et de volume très grand s'étalant en général sur l'ensemble du volume de l'échantillon. Afin de mieux comprendre les évolutions complexes opérant dans les échantillons au cours du vieillissement, une étude séparée de chacune des catégories des pores est nécessaire.

### 3.5.1 Evolution des PP

Les évolutions des PP dans les piliers 300°C E-mixte et 350°C E-Cu sont représentées respectivement sur la Figure 3.22a et la Figure 3.22b à titre illustratif. Chaque couleur indique un PP.

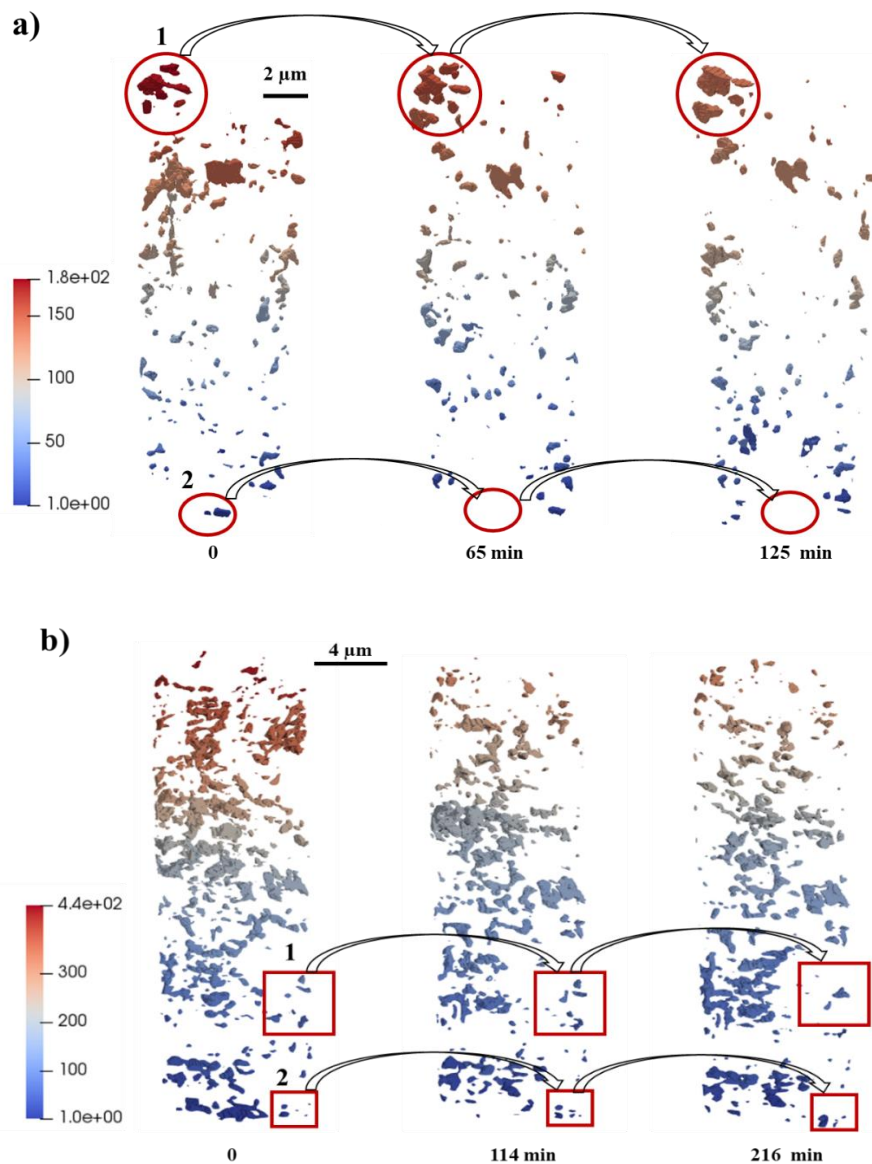


Figure 3.22 : Illustration de l'évolution des PP dans les piliers a) 300°C E-mixte et b) 350°C E-Cu

On peut observer que la distribution globale semble peu changer avec le temps. Sur la Figure 3.22a, les zones encadrées en rouges définissent les mêmes régions contenant ou non des clusters constitués de quelques PP au cours du vieillissement. Pour la région 1, on observe une augmentation qualitative du volume des PP au cours du vieillissement par rapport à  $t = 0$ . Pour la région 2, à  $t = 0$ , il y avait 2 PP. Ces derniers disparaissent au cours du vieillissement. Sur la Figure 3.22b, on remarque aussi des évolutions similaires. Au cours du vieillissement, certains PP apparaissent, et d'autres disparaissent (exemple de région 1 et 2).

### 3.5.1.1 Evolution du nombre et du volume moyen des PP

L'évolution du nombre des PP en fonction du temps de 350°C E-nu et de 350°C E-Cu est présentée sur la Figure 3.23. Pour 350°C E-nu, le nombre de PP ne fait que diminuer avec le temps. Pour 350°C E-Cu, le nombre de PP diminue jusqu'à un temps  $t_{crit}$  au-delà duquel, une légère augmentation est observée. En effet, on note que l'évolution des PP, représentant 99% du nombre total des pores, suit la même tendance que l'évolution globale observée pour tous les échantillons (cf. Figure 3.17).

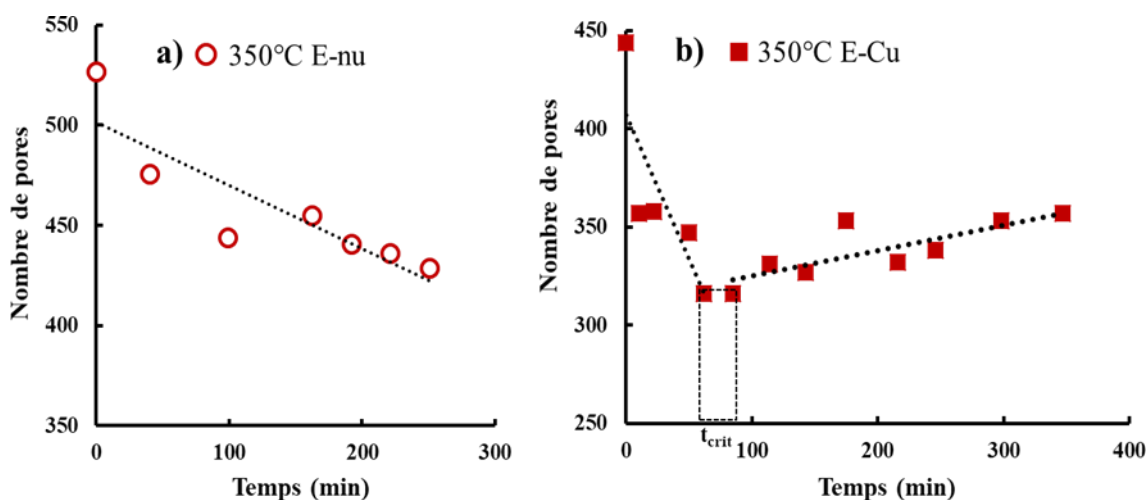


Figure 3.23 : Exemple d'évolution du nombre de PP - a) 350°C E-nu, b) 350°C E-Cu

La Figure 3.24 présente l'évolution du volume moyen des PP en unité arbitraire de tous les échantillons. L'utilisation de l'unité arbitraire a pour but de représenter toutes les évolutions sur une même figure et de faciliter la comparaison. On remarque, pour tous les piliers que le volume moyen des PP n'évolue quasiment pas avec le temps. Il reste relativement constant malgré l'évolution de leur nombre.

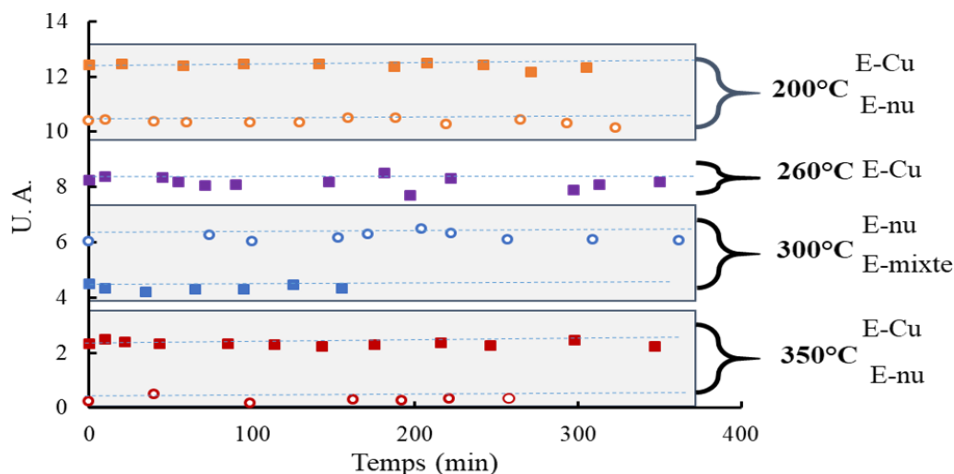


Figure 3.24 : Evolution du volume moyen en unité arbitraire des PP

La Figure 3.25 donne un aperçu de la distribution en diamètre équivalent des PP au cours du vieillissement à 200°C et à 350°C pour les échantillons nus et revêtus. On remarque que toutes les distributions ont leur pic quasiment centré au même diamètre (environ 180 nm). De plus, aucune différence n'a été notée entre les distributions des échantillons nus et celles des échantillons revêtus.

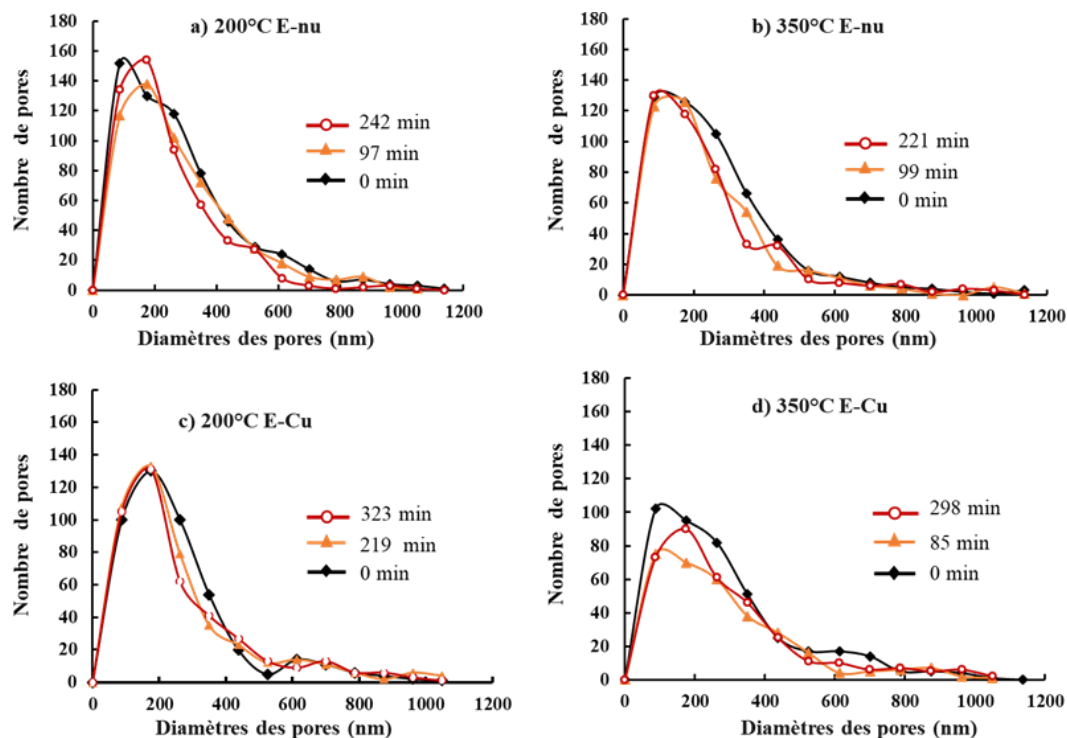


Figure 3.25 : Distribution en diamètres équivalents des PP - a) 200°C E-nu, b) 350°C E-nu, c) 200°C E-Cu et d) 350°C E-Cu

### 3.5.1.2 Evolution des clusters des PP au cours du vieillissement

On s'intéresse ici à l'évolution des clusters de PP au cours du vieillissement. Un cluster désigne un ensemble de PP isolés dans un échantillon dont on peut suivre qualitativement et quantitativement son évolution au cours du temps. La Figure 3.26 montre un exemple de cluster contenant 3 PP extraits d'un pilier poreux.

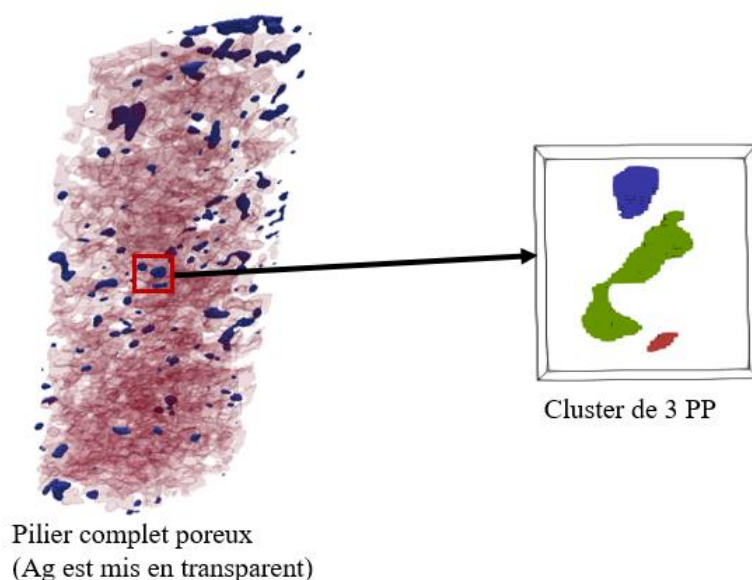


Figure 3.26 : Exemple d'extraction d'un cluster contenant 3 PP

La Figure 3.27 présente le cluster I et le cluster II extrait respectivement de l'Ag fritté non vieilli 200°C E-Cu et 300°C E-mixte (*i.e.*  $t = 0$ ).

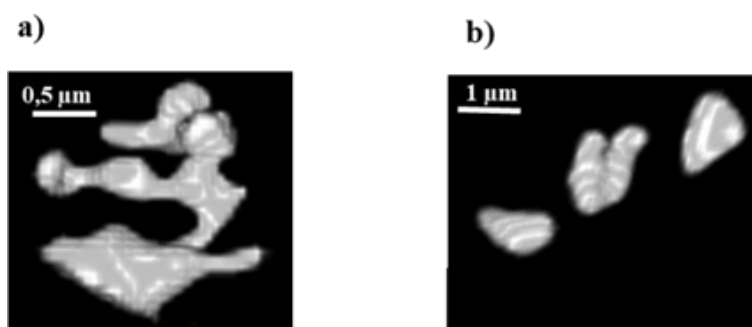


Figure 3.27 : a) Cluster I et b) cluster II

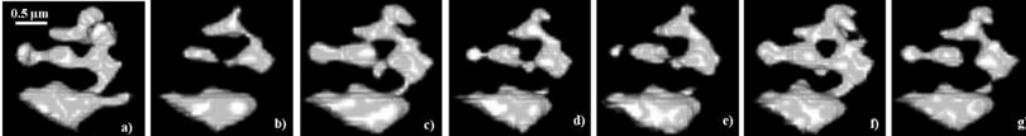
Le Tableau 3.11 illustre l'évolution du volume, du nombre et de la sphéricité des PP du cluster I au cours du vieillissement. A l'état fritté (*i.e.*  $t = 0$ ), un seul pore est présent dans ce cluster avec un volume  $V_0 = 0,70 \mu\text{m}^3$  et une sphéricité de 0,41. Après seulement 10 minutes de vieillissement, ce pore unique se découpe au niveau des cous (partie où l'épaisseur du pore est très faible) en 3 PP avec un volume total de  $0,38 \mu\text{m}^3$ . Les sphéricités de ces 3 PP sont respectivement de 0,76/ 0,60/ et 0,85 (Tableau 3.11b). Ces 3 sphéricités sont toutes supérieures

à la sphéricité obtenue à  $t = 0$ . Ensuite à  $t = 40$  minutes, les 3 pores observés au temps précédent se sont joints de nouveau pour donner un seul pore de volume  $0,64 \mu\text{m}^3$  avec une sphéricité de  $0,45$ . Cette sphéricité est inférieure à celles obtenues pour chacun des pores observés à l'instant précédent et est proche de la sphéricité initiale (*i.e.*  $t = 0$ ). L'évolution de ce cluster se poursuit avec une succession de séparation et de regroupement de PP. En résumé, on peut noter que deux phénomènes gouvernent l'évolution des PP du cluster I :

- i) Les PP ayant des sphéricités faibles se découpent en plusieurs PP de volumes plus petits mais avec des sphéricités plus élevées que celles du temps précédent. Le découpage se produit aux endroits où l'épaisseur du pore est plus faible et des courbures importantes.
- ii) Les PP avec des sphéricités élevées se joignent pour donner un ou plusieurs pores de volume plus grands mais dont les sphéricités sont faibles. Ces deux phénomènes se poursuivent ainsi de suite tout au long du vieillissement.

L'évolution constatée dans le cluster II est très similaire à celle observée dans le cluster I (Tableau 3.12). On observe les deux phénomènes de découpage et de jonction des PP. La particularité du cluster II est qu'il y a une différence notable entre les PP présents dans le cluster à  $t = 0$  et à  $t = 10$  minutes. A  $t = 0$ , le cluster II présente trois pores qui se joignent ensuite entre eux pour donner deux pores, plus l'apparition d'un nouveau PP à  $t = 10$  minutes.

Tableau 3.11 : Evolution du cluster I au cours du temps ( $200^\circ\text{C}$  E-Cu)



Temps (min)	0	10	40	99	165	219	265
VT ( $\mu\text{m}^3$ )	0,70	0,38	0,64	0,50	0,51	0,75	0,55
Sphéricité	0,41	0,76	0,45	0,66	0,67	0,44	0,50
	-	0,60	-	0,51	0,82	-	0,74
	-	0,85	-	-	0,60	-	-
	-	-	-	-	0,93	-	-

Tableau 3.12 : Evolution du cluster II au cours du temps (300°C E-mixte)

Temps (min)	0	10	35	65	95	125	155
VT ( $\mu\text{m}^3$ )	0,22	0,4	0,43	0,49	0,53	0,54	0,5
Sphéricité	0,72	0,60	0,64	0,61	0,60	0,56	0,64
	0,91	0,79	0,80	0,76	0,76	0,87	0,82
	0,86	0,80	0,83	0,82	0,90	-	0,92
	-	-	0,95	-	-	-	-

En traçant la sphéricité moyenne et le volume des deux clusters en fonction du temps (Figure 3.28), on note que la sphéricité moyenne oscille autour d'une valeur moyenne et le volume varie finalement très peu.

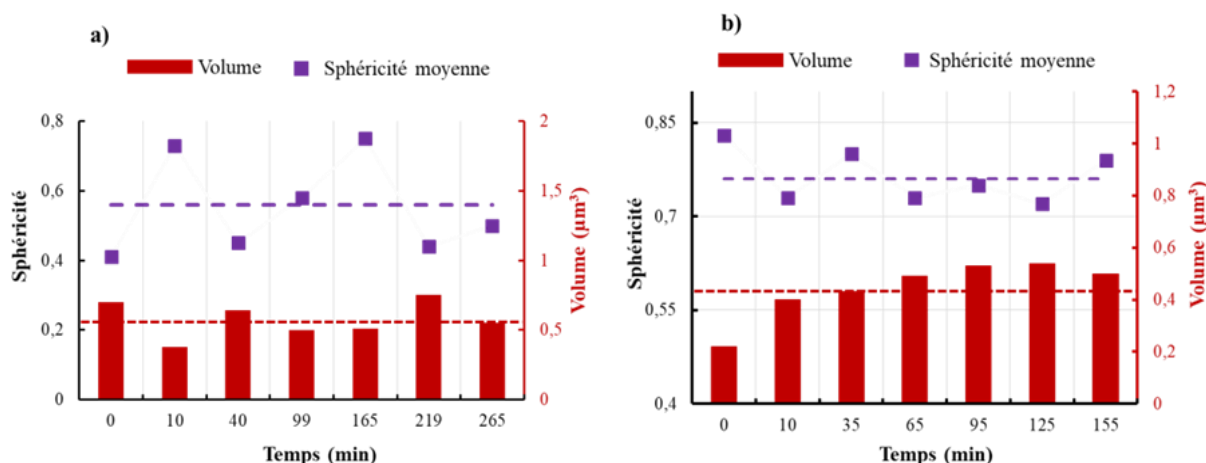


Figure 3.28 : Evolution de la sphéricité moyenne et du volume total des PP a) cluster I et b) cluster II

Le Tableau 3.13 donne un exemple de PP n'interagissant pas avec les autres au cours du temps pour un vieillissement à 300°C. On remarque que le diamètre équivalent de ce pore ne varie pas avec le temps. En revanche, sa sphéricité au cours du vieillissement ne fait qu'augmenter.

Tableau 3.13 : Exemple d'évolution morphologique d'un PP isolé n'interagissant pas au cours du temps (300°C E-nu)

Temps (min)	0	171	257
D (nm)	96,5	96,5	96,5
Sphéricité	0,85	0,92	0,93

### 3.5.1.3 Evolution de la sphéricité moyenne des PP

La Figure 3.29 montre l'évolution de la sphéricité moyenne des PP en fonction du temps des échantillons nus et revêtus vieillis à 200°C et à 350°C. La sphéricité moyenne des PP augmente légèrement en fonction du temps pour les deux types d'échantillons. On retrouve les mêmes courbes qu'avec tous les pores car les GP sont si peu nombreux que leurs sphéricités n'impactent pas la moyenne.

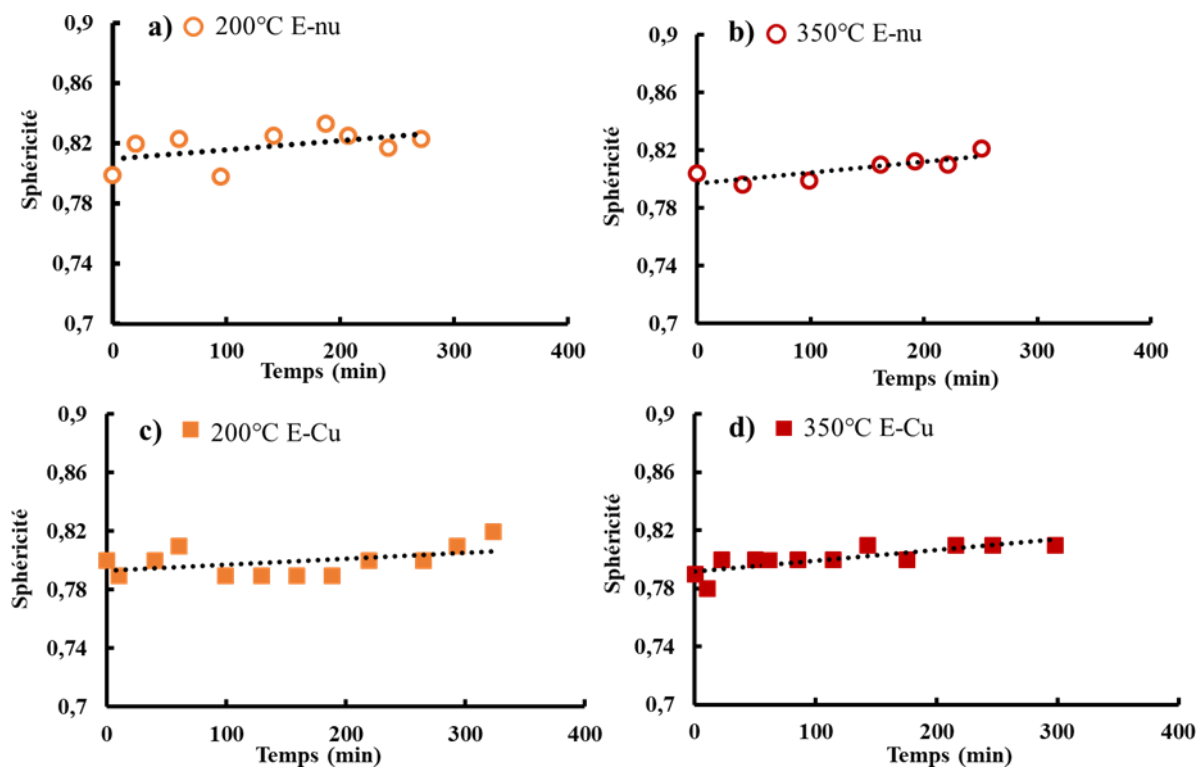


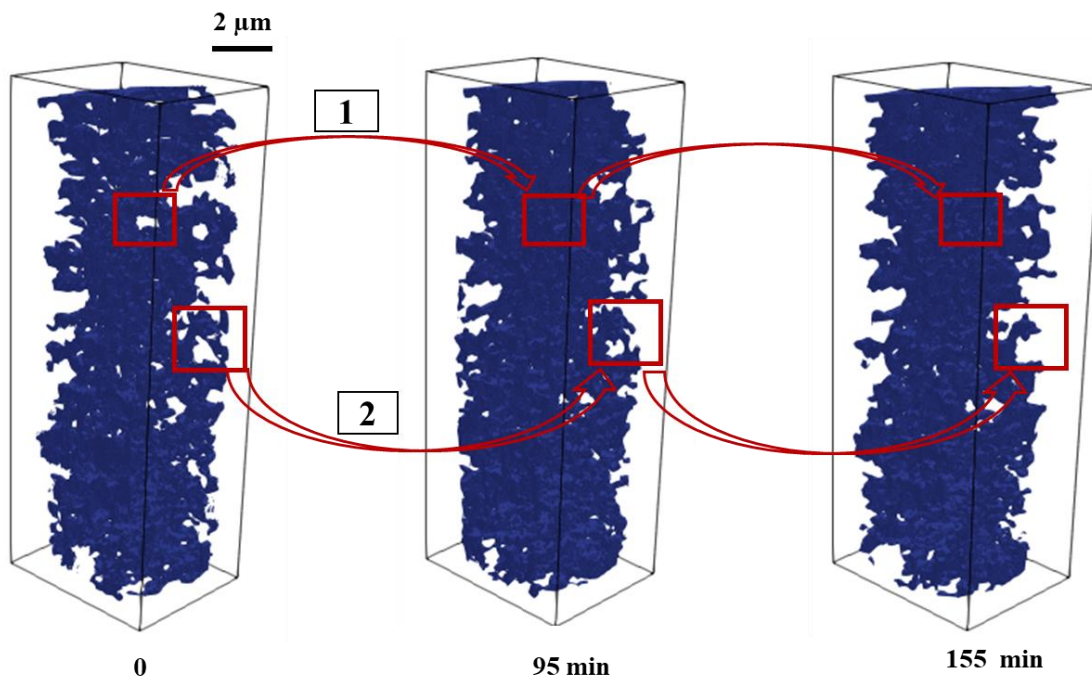
Figure 3.29 : Evolution de la sphéricité moyenne des PP - a) 200°C E-nu, b) 350°C E-nu, c) 200°C E-Cu et d) 350°C E-Cu

### 3.5.2 Evolution des GP

La Figure 3.30a et la Figure 3.30b illustrent respectivement l'évolution des GP dans le pilier 300°C E-mixte et dans le pilier 350°C E-Cu. Seuls les GP sont représentés en couleur sur ces figures. Les PP et les autres matériaux (Ag et Cu) sont mis en transparent et sont donc invisibles. Dans la Figure 3.30a, nous pouvons remarquer la présence d'un seul GP dans le pilier 300°C E-mixte. On note l'apparition des zones très denses (sans pores) et des zones qui deviennent très poreuses au cours du vieillissement (exemple : zone 1 et zone 2). Dans la Figure 3.30b, on note la présence de 3 GP dans le pilier 350°C E-Cu. On peut remarquer l'évolution de chaque GP au cours du temps : qualitativement chaque GP a augmenté de volume par rapport à l'état

initial (*i.e.*  $t = 0$ ). Un rapprochement des différentes régions poreuses au cours du vieillissement peut être aussi constaté. Ces évolutions sont très complexes et nécessitent une étude très détaillée.

a)



b)

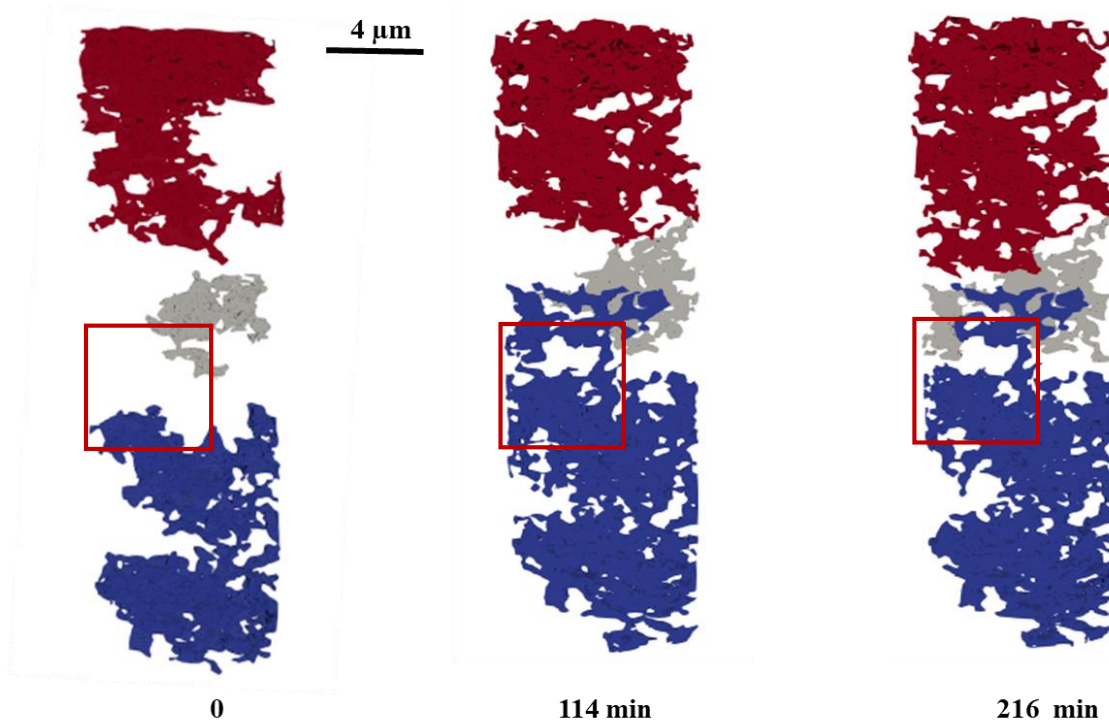


Figure 3.30 : Illustration de l'évolution des GP dans les piliers - a) 300°C E-mixte et b) 350°C E-Cu



### 3.5.2.1 Evolution du nombre et du volume moyen des GP

Le nombre de GP dans tous les piliers poreux est compris entre 1 et 6. Ce nombre représente moins de 1% du nombre total des pores et n'évolue pas au cours du vieillissement. Autrement dit, comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.30, le nombre de GP ne change pas malgré l'évolution notable de ces derniers.

La Figure 3.31 montre des exemples d'évolution du volume moyen normalisé des GP en fonction du temps des échantillons nus et revêtus. Pour les échantillons nus, on remarque que l'évolution suit le mûrissement d'Ostwald. Pour les échantillons revêtus, on note une évolution croissante linéaire au début du vieillissement jusqu'à un certain temps  $t_{crit}$  avant qu'une déviation n'apparaisse (Figure 3.31b). On note aussi que plus la température est élevée, plus la cinétique de croissance des GP est importante. En effet, les évolutions du volume moyen des GP, pour tous les échantillons, sont très similaires aux évolutions globales du volume moyen de tous les pores déjà présentées sur la Figure 3.10 et la Figure 3.11. Ces observations sont cohérentes avec le fait que les GP représentent presque plus de 80% du volume total poreux pour chaque échantillon.

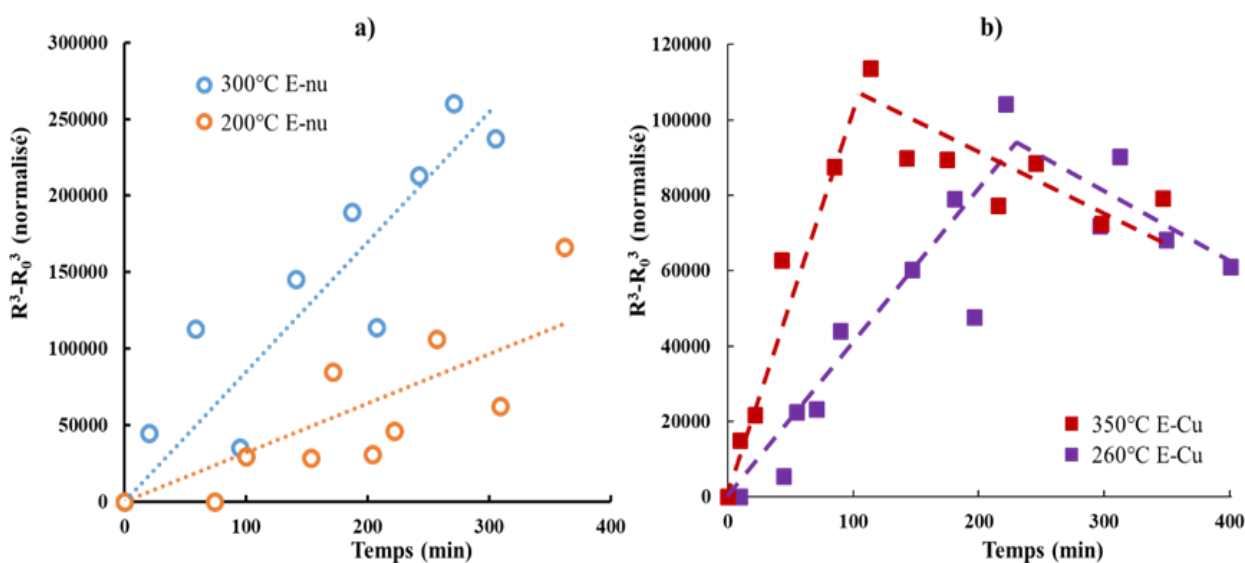


Figure 3.31 : Exemple d'évolution du volume moyen des GP a) E-nu et b) E-Cu

La Figure 3.32 fournit des exemples de distributions du diamètre moyen des GP d'un échantillon nu et d'un échantillon revêtu. On observe des évolutions clairement différentes :

- Pour l'échantillon nu (Figure 3.32a), le diamètre moyen des GP ne fait qu'augmenter au cours du vieillissement thermique : ceci se traduit par le décalage de la distribution vers la droite avec le temps. La Figure 3.32c donne un aperçu visuel de l'évolution du GP le plus volumineux dans l'échantillon nu. On remarque que ce dernier ne fait qu'augmenter de volume au cours du temps, ce qui suit bien la tendance de la distribution.
- Pour l'échantillon revêtu (Figure 3.32b), on remarque que le diamètre moyen augmente dans un premier temps puis diminue : ceci se traduit par le décalage de la distribution vers la droite dans un premier temps puis un retour vers la gauche. La Figure 3.32d fournit un aperçu visuel de l'évolution du GP le plus volumineux dans l'échantillon revêtu. On observe une augmentation du volume dans un premier temps avant qu'une diminution n'apparaisse, traduisant bien les deux décalages inverses observés sur la Figure 3.32b.

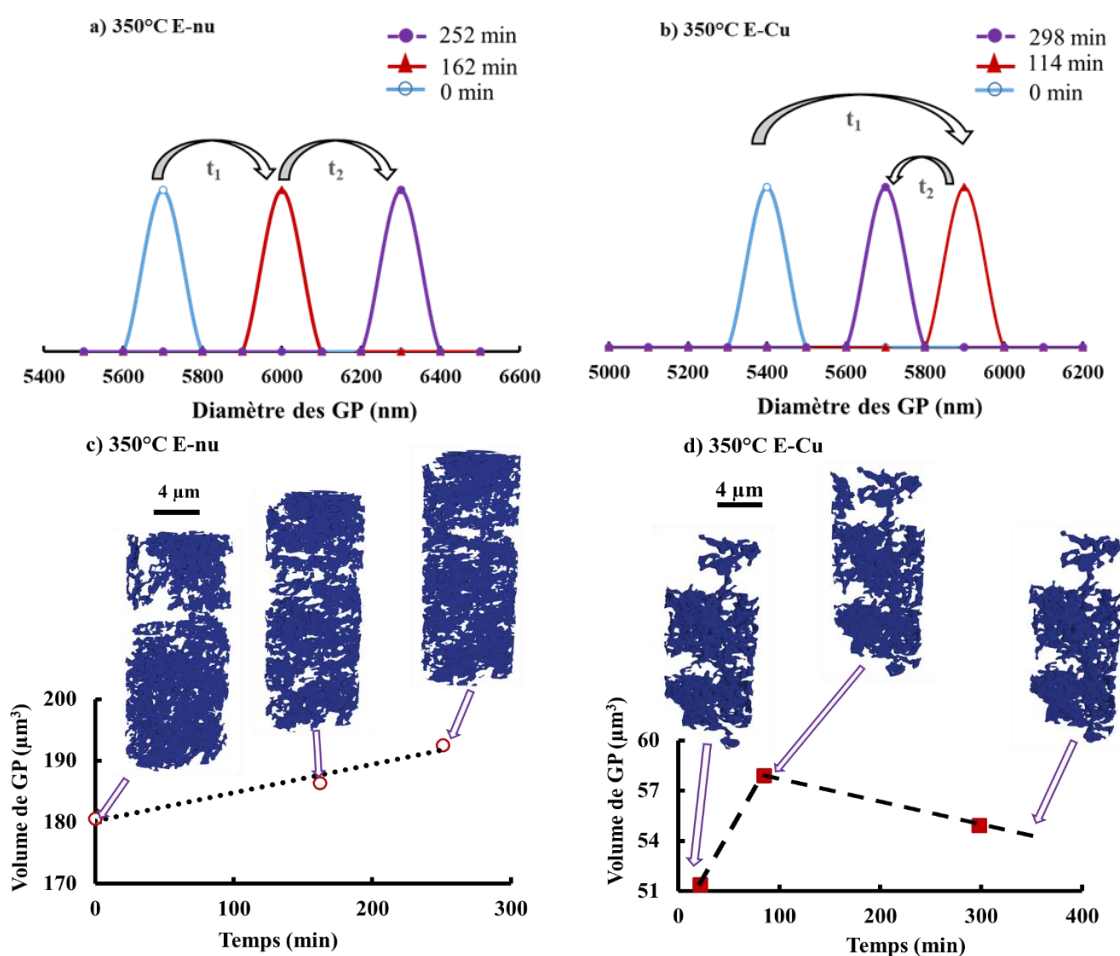


Figure 3.32 : Distribution du diamètre moyen des GP : a) 350°C E-nu, b) 350°C E-Cu. Evolution du GP le plus volumineux : c) 350°C E-nu, d) 350°C E-Cu

### 3.5.2.2 Evolution de la sphéricité des GP

L'évolution de la sphéricité moyenne des GP en fonction du temps pour tous les échantillons nus est représentée sur la Figure 3.33. Une évolution légèrement décroissante, globalement linéaire, est observée pour tous les échantillons. La Figure 3.34 présente quant à elle, l'évolution de la sphéricité moyenne des GP en fonction du temps pour tous les échantillons revêtus/mixte. On note, pour 200°C E-Cu, une diminution de la sphéricité moyenne des GP tout au long du vieillissement (Figure 3.34a). Pour les autres températures (260°C E-Cu, 300°C E-mixte et 350°C E-Cu), le comportement est plus complexe. On observe, pour les échantillons 260°C E-Cu et 350°C E-Cu, une diminution rapide de la sphéricité au début du vieillissement jusqu'à un temps  $t_{crit}$  avant qu'une déviation n'apparaisse (Figure 3.34b, d). Pour l'échantillon 300°C E-mixte, on note une évolution de la sphéricité moyenne des GP variant très peu jusqu'à un temps  $t_{crit}$  avant qu'une déviation n'apparaisse (Figure 3.34c). Ces  $t_{crit}$  sont dans les mêmes plages que ceux observés lors de l'évolution du volume moyen et du nombre de pores. Il est important de préciser que toutes ces évolutions de la sphéricité moyenne observées pour les GP sont inverses à celles de l'ensemble des pores présentées à la Figure 3.20 et à la Figure 3.21.

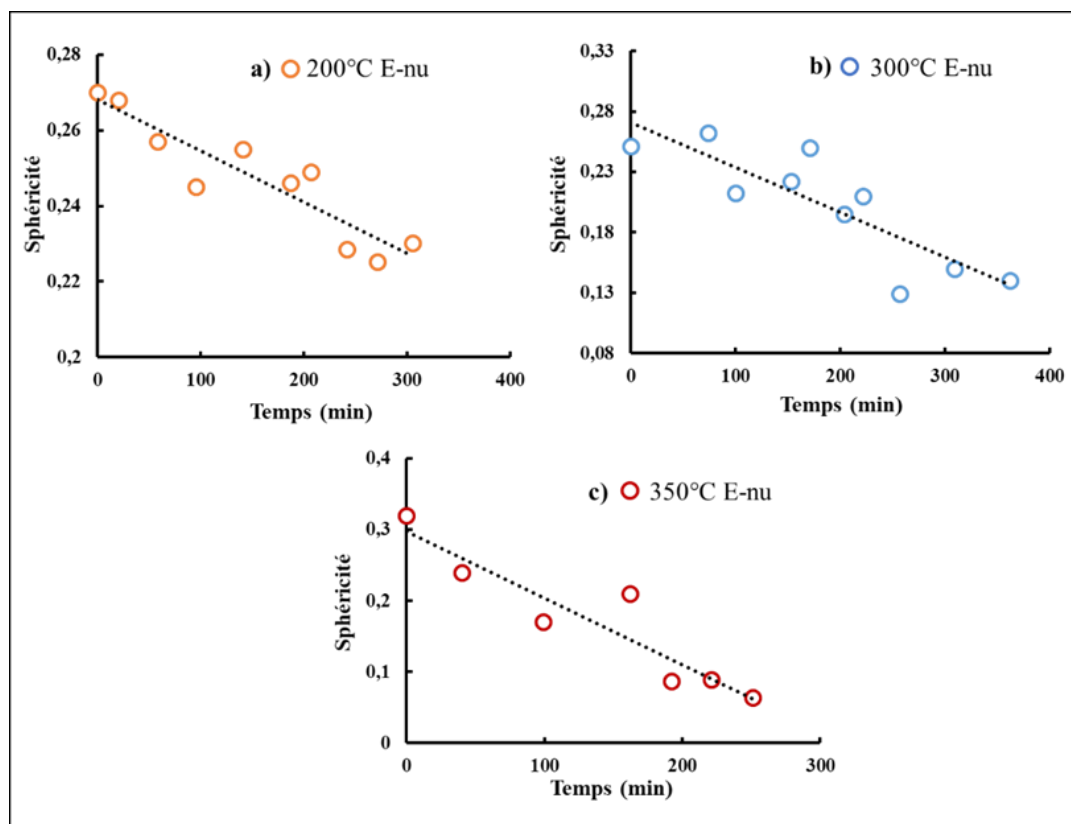


Figure 3.33 : Evolution de la sphéricité moyenne des GP des échantillons nus a) 200°C E-nu, b) 300°C E-nu et c) 350°C E-nu

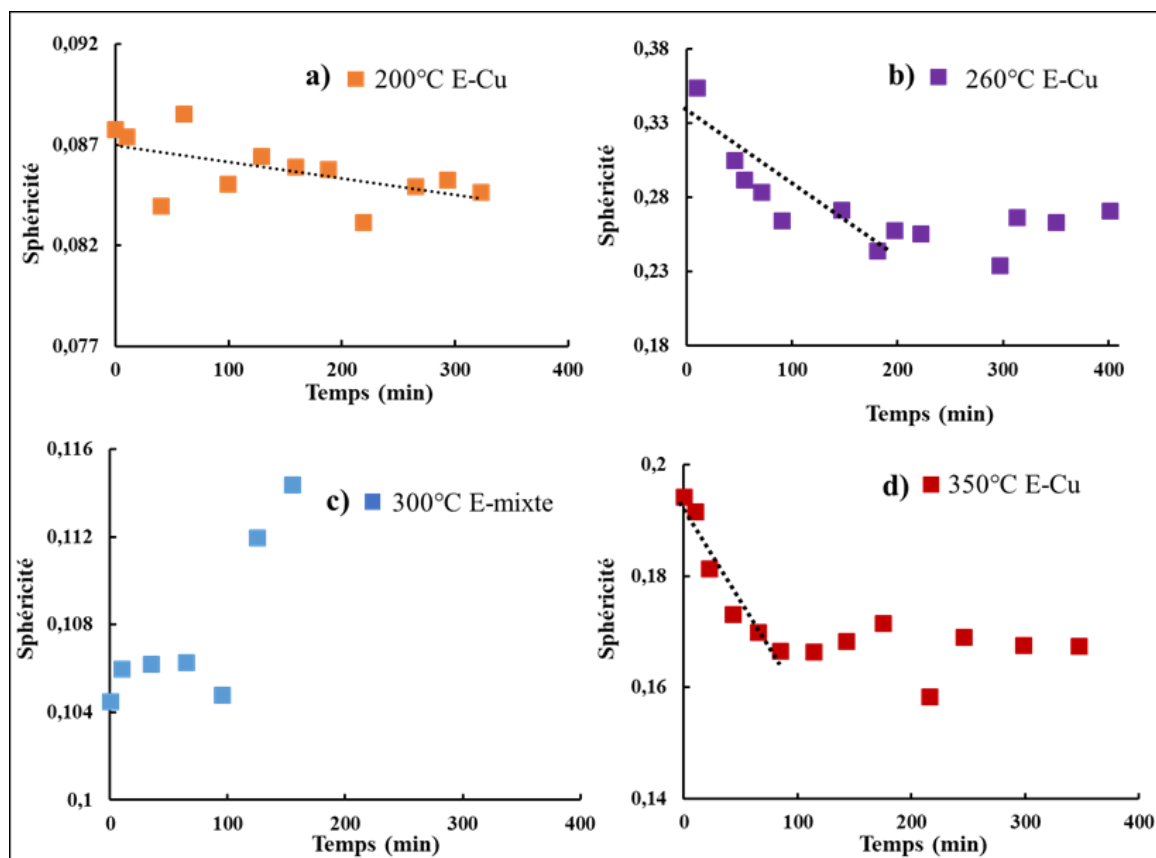


Figure 3.34 : Evolution de la sphéricité moyenne des GP des échantillons revêtus/mixte a) 200°C E-Cu, b) 260°C E-Cu, c) 300°C E-mixte et d) 350°C E-Cu

En résumé, l'analyse plus locale des pores en séparant les deux populations montre que l'évolution des pores peut être très complexe. En effet, les comportements des PP et des GP sont complètement différents au cours du vieillissement. Il a été trouvé que le volume moyen des PP ne varie presque pas au cours du vieillissement et qu'il n'y a pas de différence notable entre les évolutions des PP des différents types d'échantillons. Quant aux GP, leur évolution semble suivre celle de l'ensemble de la structure poreuse et dépend du type d'échantillon.

### 3.6 Effet de l'interface Cu sur l'évolution de la microstructure

Il a été observé tout au long de cette étude que la présence de l'interface Cu a un effet non négligeable sur l'évolution de la structure poreuse de l'Ag fritté. Il est donc question ici de quantifier et de comprendre mieux l'origine de cet effet. Pour ce faire, une étude a été réalisée sur différentes zones de l'échantillon 300°C E-mixte. La Figure 3.35 montre ces différentes zones : les zones proches de l'interface Cu et la zone à l'intérieur de l'Ag. L'épaisseur de la zone

proche de l'interface Cu considérée est d'environ  $1,3 \mu\text{m}$  (mesurée à partir de la surface libre de l'échantillon). Le but est de suivre l'évolution séparée du volume moyen des pores dans ces différentes zones.

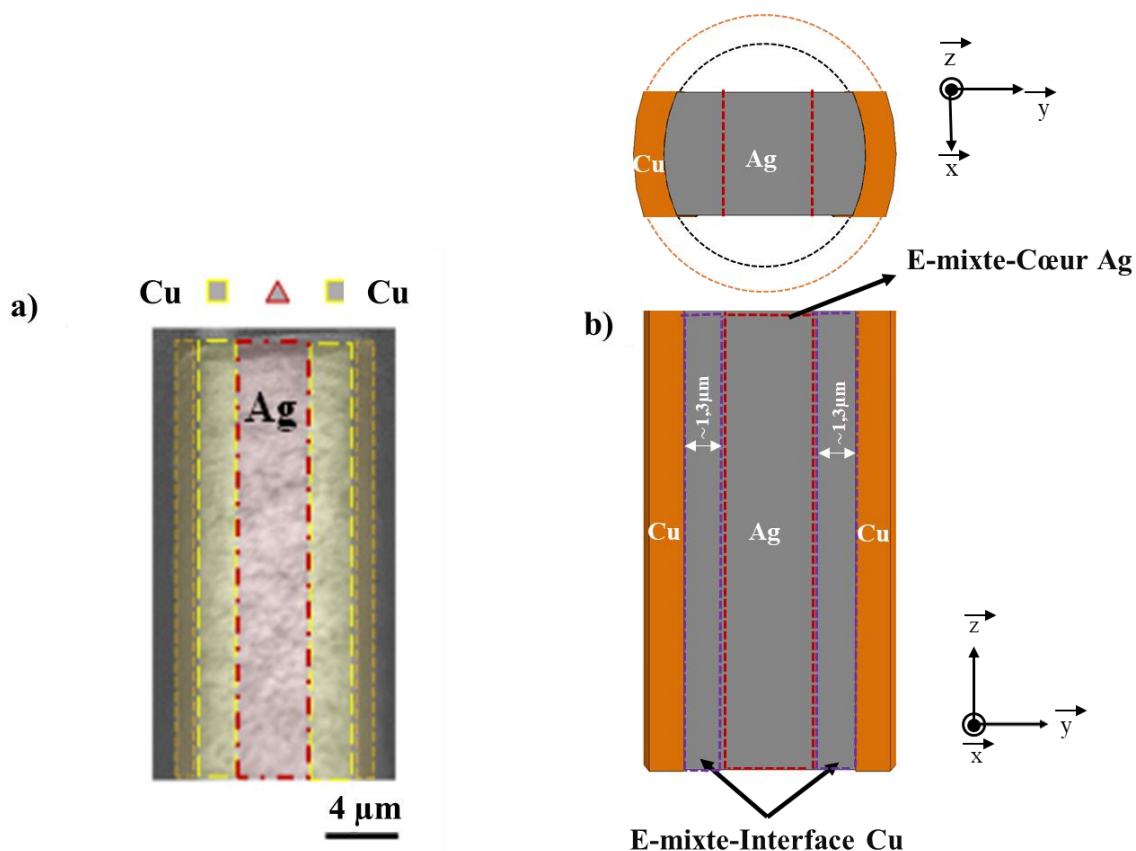


Figure 3.35 : Illustration des différentes zones étudiées pour l'échantillon E-mixte : a) échantillon mixte et b) représentation schématique des différentes zones

La Figure 3.36 montre l'évolution du volume moyen des pores des différentes zones de  $300^\circ\text{C}$  E-mixte définies sur la Figure 3.35. Ces évolutions sont comparées aux données des piliers entiers  $300^\circ\text{C}$  E-mixte et  $300^\circ\text{C}$  E-nu. On remarque que la cinétique de l'évolution des pores qui sont proches de l'interface Cu est différente de celle des pores au cœur de l'Ag. En effet, les deux évolutions de la structure poreuse (proche de l'interface Cu et au cœur de l'Ag) évoluent toutes linéairement conformément au mûrissement d'Ostwald comme dans le cas du pilier entier avec une cinétique accélérée pour les pores proches de l'interface Cu. Une déviation est ensuite observée pour la structure poreuse proche de l'interface Cu à un temps  $t_{\text{crit}}$  comme c'est le cas pour l'évolution globale de la structure du pilier entier. Aucune déviation n'est observée pour la région au cœur.

En comparant l'évolution de la structure poreuse de  $300^\circ\text{C}$  E-nu avec les évolutions des différentes zones de  $300^\circ\text{C}$  E-mixte, on remarque que l'évolution au cœur de ce dernier est la

plus proche de celle de l'échantillon nu. En d'autres termes, la microstructure se trouvant "loin" des interfaces Cu a tendance à évoluer comme dans le cas de l'échantillon sans interface mais, à priori, avec une cinétique un peu plus grande.

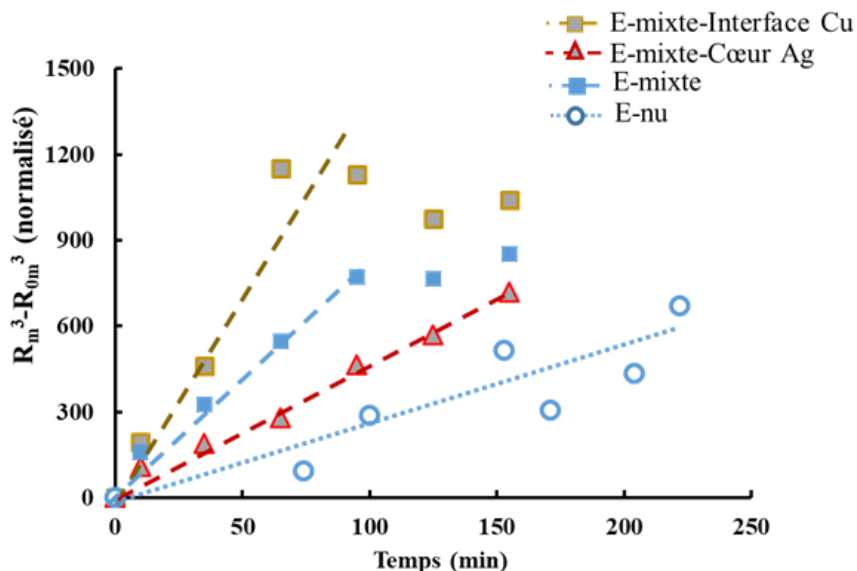


Figure 3.36 : Evolution du volume moyen des pores en fonction du temps pour E-mixte, E-mixte-Interface Cu, E-mixte-Cœur Ag et E-nu en représentation LSW

## 3.7 Discussion

### 3.7.1 Evolution de la microstructure poreuse à l'échelle des pores

Les études rapportées dans la littérature portant sur l'évolution de la structure poreuse de l'Ag fritté sont en grande majorité réalisées en 2D (étude surfacique) [5]–[8]. Toutes ces études surfaciques n'ont pas été en mesure d'identifier la présence de deux familles distinctes de pores. Dans ces études en 2D, tous les auteurs ont montré une augmentation systématique des diamètres équivalents des pores au cours du vieillissement peu importe la taille de ces derniers (exemple Figure 3.37).

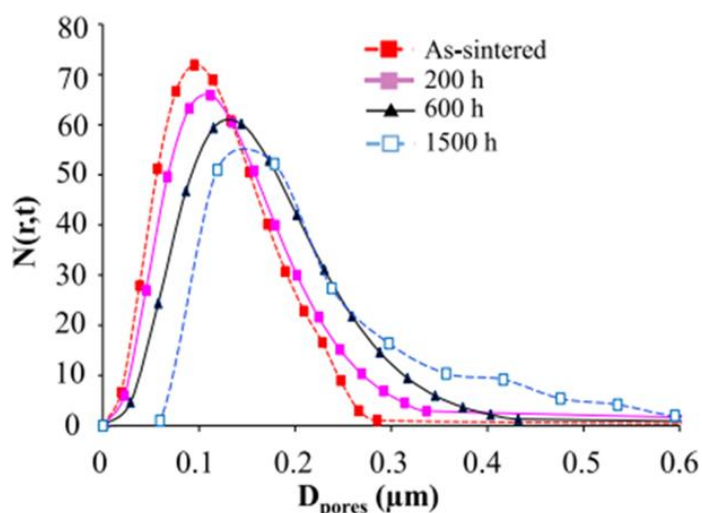


Figure 3.37 : Distribution des pores en fonction du temps de vieillissement à 125°C [5]

Les résultats obtenus au cours de notre étude mettent en évidence l'apport de la 3D *in situ*. Comme cela avait été suggéré dans des études 3D récentes [2]–[4], l'étude des microstructures 3D des échantillons d'Ag fritté a révélé qu'elles sont toutes composées des pores qu'on peut séparer en deux familles en fonction de leur taille : les PP et les GP. Le suivi *in situ* nous a permis de montrer que le volume des PP de tous les échantillons reste relativement constant au cours du vieillissement et seul le volume des GP évolue en suivant bien l'allure de l'évolution globale de la structure poreuse. Ceci n'est d'ailleurs pas surprenant car les GP représentent plus de 80% du volume poreux.

L'étude de la distribution des PP a montré que, quels que soient les types des échantillons (revêtus ou non), il n'y a pas d'évolution remarquable de leur diamètre moyen en fonction du temps de vieillissement (exemple Figure 3.38a et b). Cependant, des évolutions complètement différentes ont été observées pour la distribution du diamètre moyen des GP dans les deux types d'échantillons : i) pour les échantillons nus, le diamètre moyen des GP ne fait qu'augmenter au cours du vieillissement (Figure 3.38c) et ii) pour les échantillons revêtus présentant un  $t_{\text{crit}}$ , on remarque que le diamètre moyen des GP augmente dans un premier temps puis diminue après le temps  $t_{\text{crit}}$  (Figure 3.38d). On peut en déduire – au vu de ces résultats – que seuls les GP influencent véritablement l'évolution de la microstructure des échantillons d'Ag fritté.

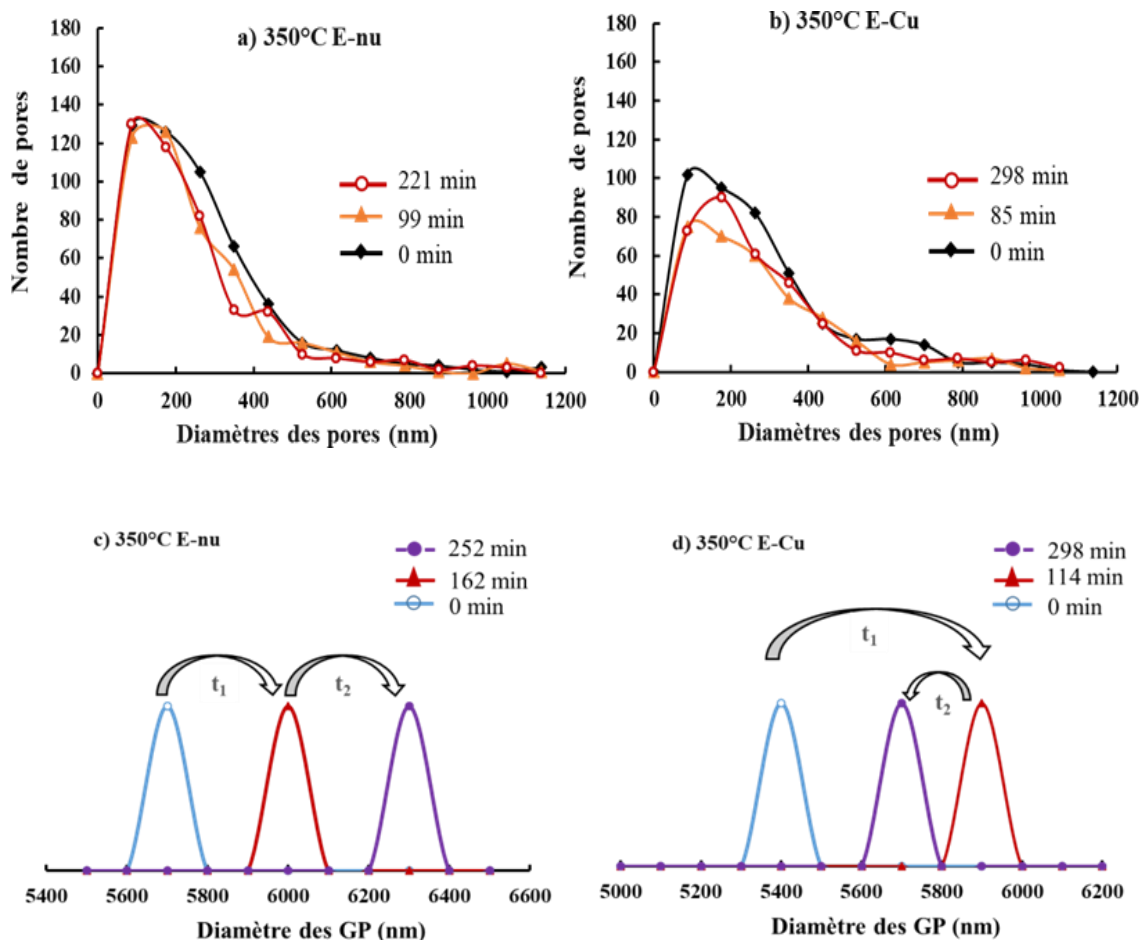


Figure 3.38 : Exemple d'évolution de la distribution des PP et des GP pour les deux types d'échantillons a), c) 350°C E-nu et b), d) 350°C E-Cu

Les différences entre notre étude et les travaux réalisés en 2D proviennent essentiellement du fait qu'en 2D, il est impossible de tenir compte de la connectivité des pores. La 2D ne permet pas de différencier les deux classes de pores. Autrement dit, dans une analyse surfacique, on ne peut considérer les GP que comme des PP distincts. À titre d'exemple, une analyse est réalisée en 3D puis en 2D sur une boîte d'un réseau de pore de taille d'environ  $5,6 \times 5,6 \times 5,6 \mu\text{m}^3$  extraite de l'échantillon 350°C E-Cu. La Figure 3.39 illustre ce volume 3D où la porosité est mise en couleur bleue et l'Ag est en transparent, ainsi que la représentation surfacique obtenue après une coupe suivant le plan rouge défini sur le rendu 3D (les pores sont en blanc et l'Ag en noir). L'étude 3D indique à  $t = 85$  minutes, la présence d'un seul pore de rayon équivalent de  $1,35 \mu\text{m}$  (Figure 3.39a) et à  $t = 216$  minutes, la présence de ce même pore unique mais avec une augmentation de taille pour atteindre un rayon équivalent de  $1,41 \mu\text{m}$  (Figure 3.39b). Cependant, l'étude en 2D nous montre de façon erronée la présence de plusieurs petits pores qui augmentent globalement de taille au cours du vieillissement avec un rayon moyen passant de  $0,30 \mu\text{m}$  à  $0,33 \mu\text{m}$ .



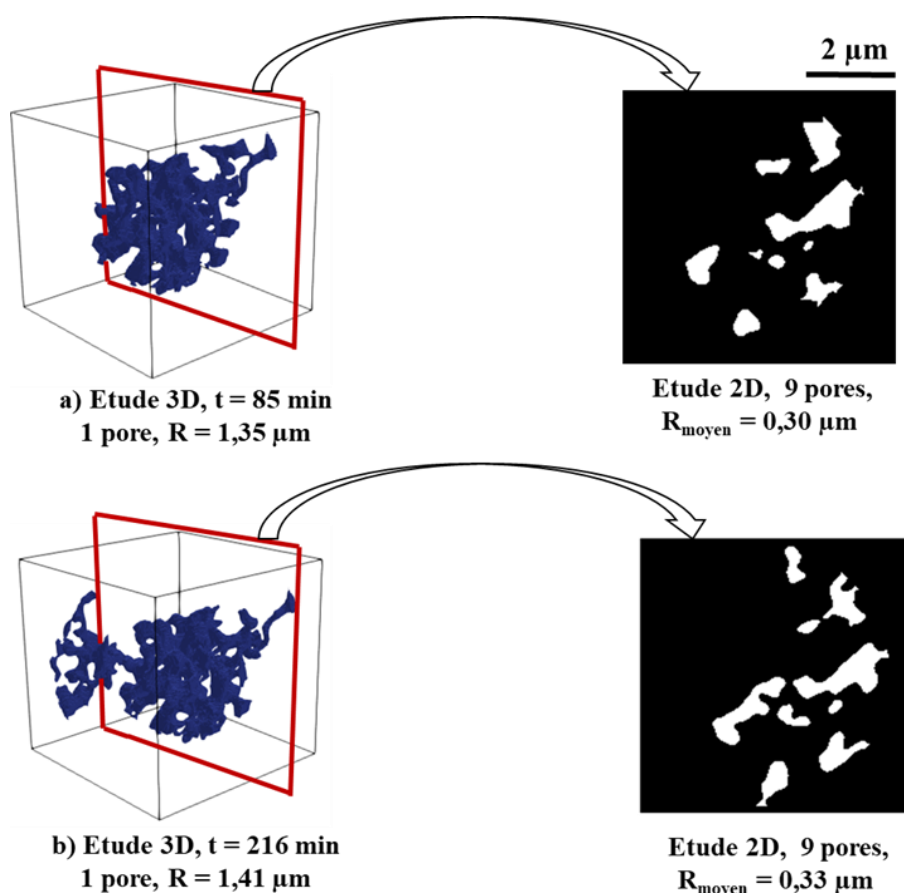


Figure 3.39 : Comparaison d'une étude 3D (volume 3D) et 2D (analyse de surface obtenue après une coupe suivant le plan rouge défini sur le rendu 3D)

### 3.7.2 Densité

Les différents résultats portant sur l'évolution de la densité de l'Ag fritté rapportés dans la littérature fait état à la fois de densification et d'absence de densification au cours du vieillissement. En effet dans les travaux précédents, la densité a été soit directement estimée en utilisant la fraction de surface des pores après des analyses d'images, soit obtenue en mesurant le rapport poids/volume des échantillons [5]–[7], [10], [11]. Dans notre étude 3D, on note que la densité n'évolue presque pas au cours du vieillissement pour les différentes températures d'essais malgré l'évolution non négligeable de la microstructure. L'absence de densification au cours du vieillissement - même pour des températures bien supérieures à la température de frittage ( $240^\circ\text{C}$ ) - indique que le frittage ne s'est pas poursuivi après l'étape initiale de frittage dans les conditions de vieillissement choisies. Ceci a été observé à la fois pour les échantillons nus et les échantillons revêtus/mixte. Dans ce dernier cas, cela est d'autant plus surprenant car les contraintes thermiques de compression se développant à l'intérieur de l'Ag, résultant de la

différence des CTE entre le Cu et l'Ag, sont supérieures à celle utilisée pour réaliser le frittage (~10 MPa) et les températures sont elles aussi très supérieures à celle du frittage (240°C) sauf le vieillissement à 200°C (Tableau 2.2). Bien qu'une densification ne puisse être exclue pour un temps de vieillissement plus long, il est toutefois surprenant que cela ne se soit pas déjà produite au cours de nos expériences car les coefficients d'auto-diffusion de l'Ag à 350°C sont de deux ordres de grandeur plus élevés qu'à 240°C et le temps de vieillissement (~420 minutes) est environ 140 fois plus long que le temps de frittage (3 minutes) [16], [17]. Il est donc probable qu'à ces températures, les contraintes thermiques soient relâchées très rapidement.

Il faut aussi noter que les études rapportant une variation de la densité avec le vieillissement sont souvent basées sur l'évolution de la fraction surfacique des pores. Par exemple, Choe *et al.* [6] ont conclu à une densification au cours du vieillissement dans leur étude 2D en se basant sur la Figure 3.40. Cependant, en multipliant la surface moyenne des pores avec le nombre de pores que ces derniers ont présenté dans la Figure 3.40, on obtient les résultats rapportés dans le Tableau 3.14 : la fraction surfacique des pores reste en fait quasi-constante au cours du vieillissement. Ceci est contraire à la conclusion tirée de leurs propres résultats. L'analyse de surface est potentiellement altérée par la dimension de la fenêtre d'étude : celle-ci doit être adaptée en fonction de la distribution surfacique des pores et de leurs dimensions.

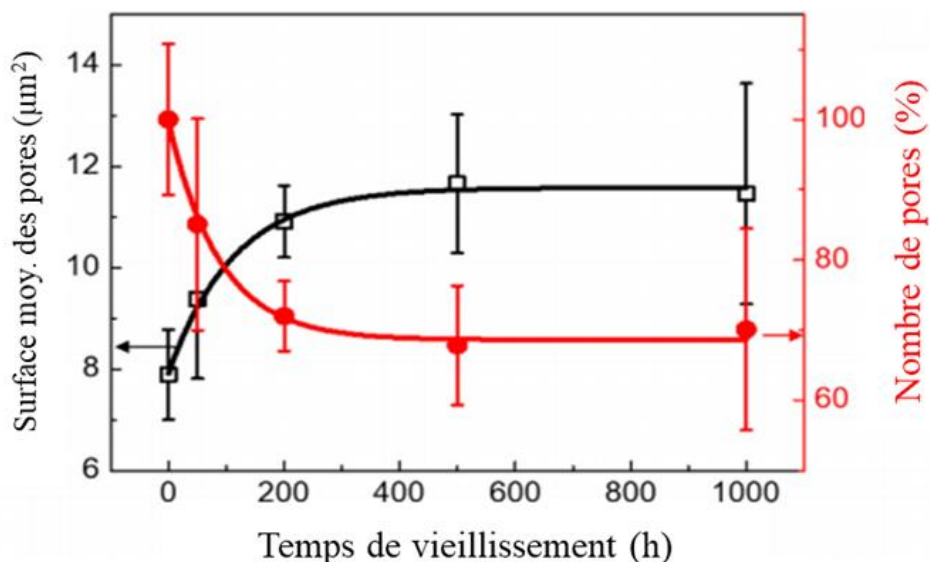


Figure 3.40 : Variation de la surface moyenne et du nombre de pores en fonction du temps d'exposition thermique (250°C) [6]

Tableau 3.14 : revue des résultats de [6]

Temps (heures)	0	50	200	500	1000
Surface moyenne des pores ( $\mu\text{m}^2$ )	7,9	9,3	10,8	11,5	11,3
Nombre de pores (%)	100	85	73	69	70
<b>Porosité surfacique (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	<b>790</b>	<b>790,5</b>	<b>788,4</b>	<b>793,5</b>	<b>791</b>

### 3.7.3 Evolution des pores dans le système nu et revêtu/mixte

#### 3.7.3.1 Evolution des pores dans le système nu

Dans le système nu, une évolution des pores suivant un comportement de type mûrissement d'Ostwald, concomitante à une légère sphéroïdisation globale des pores a été observée. L'évolution est donc pilotée par l'énergie de surface. Ceci est en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature que ce soit en 2D ou en 3D pour des températures de vieillissement plus faibles [4], [5]. Cependant, même si l'évolution de la sphéricité moyenne des pores augmente légèrement tout au long du vieillissement dans les conditions d'étude, ceci n'est pas le cas pour les deux familles de pores. En effet, il a été remarqué que les PP (surtout ceux n'interagissant pas avec les autres) ne font qu'augmenter leur sphéricité en majorité au cours du vieillissement thermique (exemple Figure 3.41).

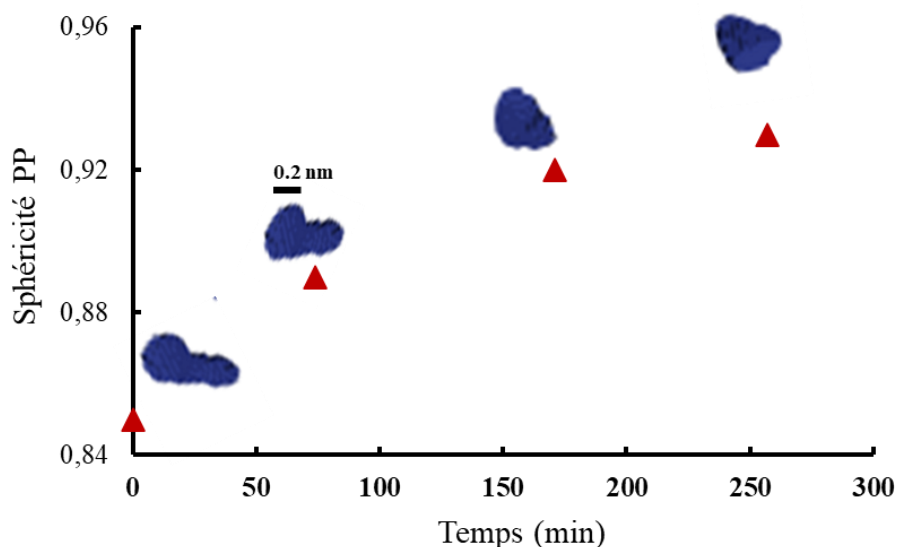


Figure 3.41 : Exemple d'évolution de la sphéricité d'un PP isolé (300°C E-nu)

En ce qui concerne les GP, leur sphéricité diminue légèrement au cours du temps. En effet, il a été observé qu'au cours du vieillissement thermique, l'évolution du volume des GP se fait par "branchage" avec les PP proches. Cette évolution des GP - au détriment des PP - est souvent bloquée par les grains d'Ag, qui les empêchent de tendre vers une sphéroïdisation (Figure 3.42).

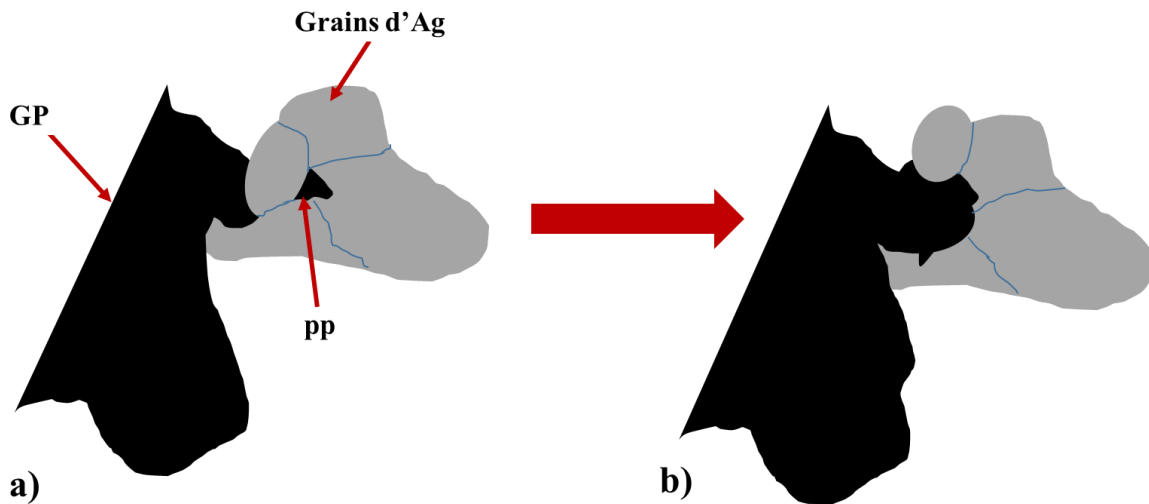


Figure 3.42 : Illustration d'interaction entre GP et PP a) GP et PP disjoints b) GP et PP joints (diminution de la sphéricité du GP)

### 3.7.3.2 Evolution des pores dans le système revêtu

On s'intéresse ici uniquement au comportement des piliers revêtus du Cu vieillis à 260°C et 350°C présentant un  $t_{crit}$ . Dans ces cas, il a été observé que l'évolution du volume moyen des pores suit, au moins jusqu'au  $t_{crit}$ , un comportement du type mûrissement d'Ostwald avant qu'une déviation n'apparaisse. En ce qui concerne l'évolution de la sphéricité moyenne des pores - spécialement des GP - et l'évolution du nombre des pores, les deux diminuent dans un premier temps jusqu'au  $t_{crit}$  avant de réaugmenter. Il a été trouvé que seuls les GP sont responsables de ces évolutions très complexes dans les piliers revêtus. La Figure 3.43 et le Tableau 3.15 présentent l'évolution de quelques GP dans les piliers revêtus. Sur la Figure 3.43a, le plus volumineux des GP dans l'échantillon 350°C E-Cu est représenté. On observe une augmentation du volume de ce dernier dans un premier temps, puis une diminution apparaît. On peut remarquer que cette diminution du volume s'opère avec l'apparition de 3 nouveaux PP dans la structure. Grâce à un plugin du logiciel ImageJ appelé "Skeletonize3D", la somme des longueurs des différentes branches constituant ce réseau de pores (appelé ici tortuosité 3D) a été également calculée et rapportée dans le Tableau 3.15. Les autres caractéristiques morphologiques de ce réseau de pores sont aussi indiquées dans ce tableau. On peut noter

qu'avant le  $t_{crit}$ , la tortuosité 3D du réseau GP augmente et sa sphéricité diminue. Après le  $t_{crit}$ , le phénomène inverse se passe *i.e.* la tortuosité 3D diminue et la sphéricité augmente. Un détail de ce comportement est donné à la Figure 3.43b pour un bout de GP extrait de l'échantillon 260°C E-Cu. Il apparaît donc qu'après  $t_{crit}$ , certaines branches se séparent des GP et forment des clusters de PP avec des sphéricités plus élevées.

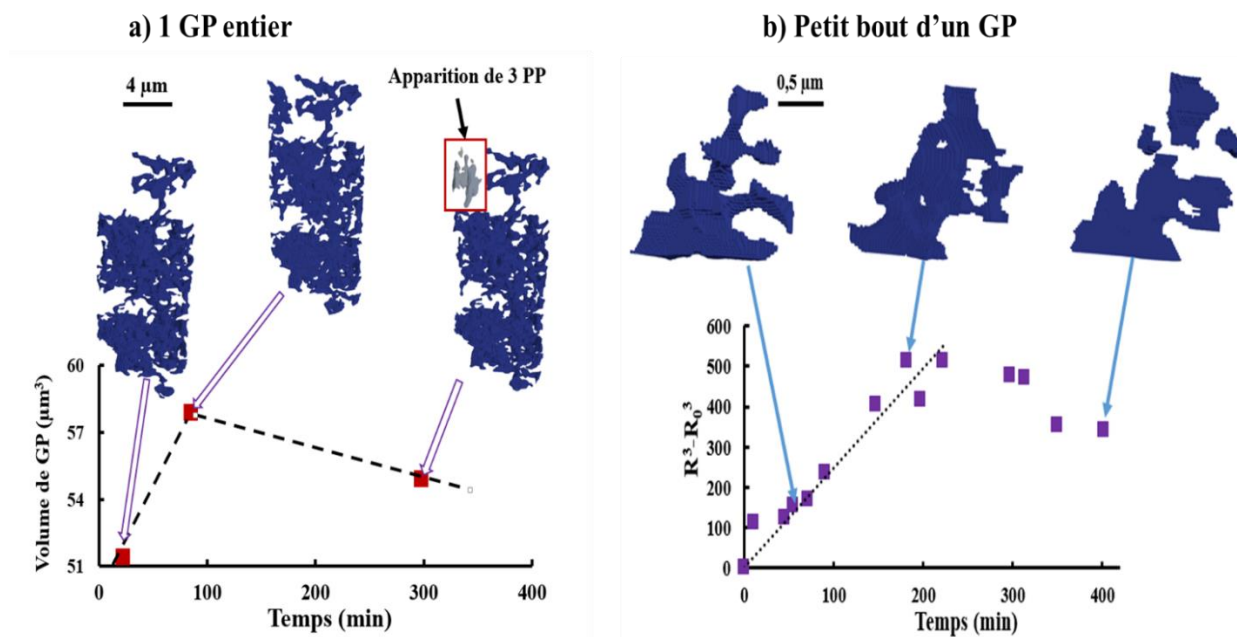


Figure 3.43 : a) Evolution du volume du plus grand pore dans 350°C E-Cu et b) évolution d'un bout du GP dans 260°C E-Cu.

Tableau 3.15 : Caractéristiques du GP présenté sur la figure 3.43a

Temps (min)	22	85	216
$V_T (\mu\text{m}^3)$	51,4	57,9	54,8
Nombre de pores	1 GP	1 GP	1 GP + 3 PP
Tortuosité 3D des GP ( $\mu\text{m}$ )	406,8	461,3	428,2
	0,13	0,12	0,13
Sphéricité			0,6
			0,9
			0,9

On rappelle que les contraintes thermiques développées dans le matériau fritté résultant de la différence des CTE entre le Cu et l'Ag en température ont été estimées entre - 22 MPa et - 45 MPa (pour des températures comprises entre 200°C et 350°C). Dans la littérature, il a été montré que lorsqu'un pore ondulé de forme cylindrique avec une longueur d'onde  $\lambda$  finie est piloté par l'énergie de surface, ce dernier se sépare en plusieurs pores sphériques sous certaines conditions (exemple Figure 3.44) [18]. Dans le cas des échantillons revêtus, il apparaît que les GP de

sphéricité très faible - présentant notamment de nombreuses ramifications - se séparent en plusieurs PP plus sphériques au cours du vieillissement.

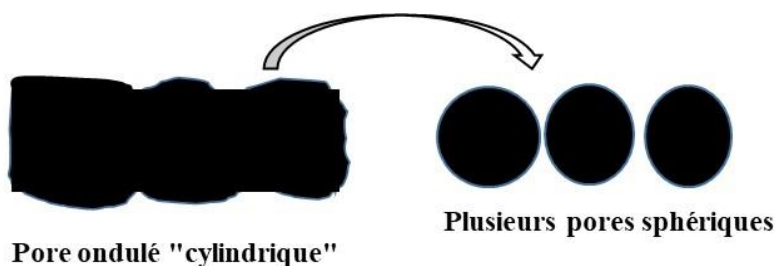


Figure 3.44 : Illustration de l'évolution morphologique d'un pore ondulé "cylindrique" (d'après [18]).

### 3.7.3.3 Evolutions observées dans l'échantillon mixte

On s'intéresse particulièrement ici au cas de l'échantillon mixte car celui-ci est plus proche d'un système substrat-joint réaliste, *i.e.* plan, que les échantillons cylindriques revêtus. La Figure 3.45 résume les évolutions du volume moyen des pores pour les différentes régions définies précédemment pour l'échantillon mixte (les évolutions du volume moyen des piliers entiers 300°C E-mixte et 300°C E-nu sont aussi représentées).

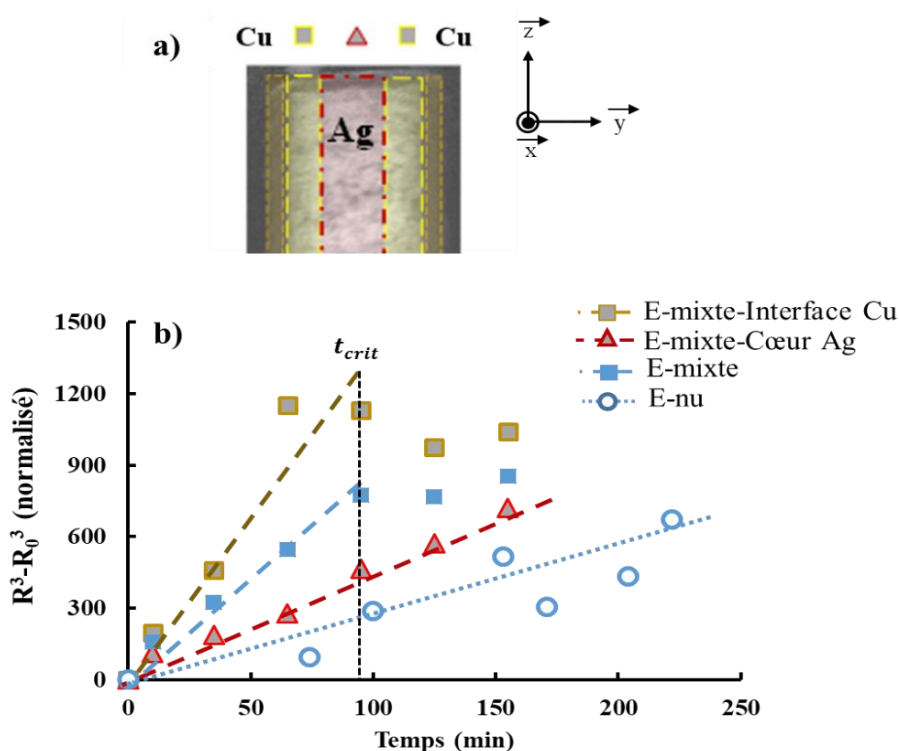


Figure 3.45 : a) Illustration des différentes zones étudiées pour l'échantillon E-mixte et b) évolution du volume moyen des pores des différentes zones en fonction du temps

On observe que l'évolution des pores au cœur de l'Ag est très proche de celle de l'échantillon nu (300°C E-nu). Les pores proches de l'interface Cu ont une évolution accélérée. En effet, on s'attend à ce que les contraintes thermiques dans l'Ag le long de l'interface (le long des axes (Ox) et (Oz)) soient égales à celles des échantillons cylindriques revêtus (même épaisseur Cu, même température). Le rapport d'épaisseur entre le Cu et l'Ag étant faible (proche de 0,25), on peut supposer que ces contraintes thermiques diminuent et tendent vers zéro lorsqu'on s'éloigne de l'interface Cu vers le centre de l'échantillon car l'Ag présente des surfaces libres (Figure 3.45a). Cependant, il faut noter que le niveau de contrainte au cœur de l'Ag pour l'échantillon mixte n'est pas nul comme ce serait le cas pour les échantillons nus. La Figure 3.46 illustre la distribution éventuelle des contraintes dans l'échantillon mixte. Ceci pourrait expliquer le comportement légèrement plus accéléré des structures poreuses au cœur de l'Ag de l'échantillon mixte comparativement aux données de l'échantillon nu. Mentionnons toutefois que ces données sont obtenues sur des zones de faible statistique. Néanmoins, nous pouvons en déduire - au vu de ces résultats - que les contraintes semblent jouer un rôle accélérateur sur l'évolution de la microstructure ne serait-ce que jusqu'au  $t_{crit}$ .

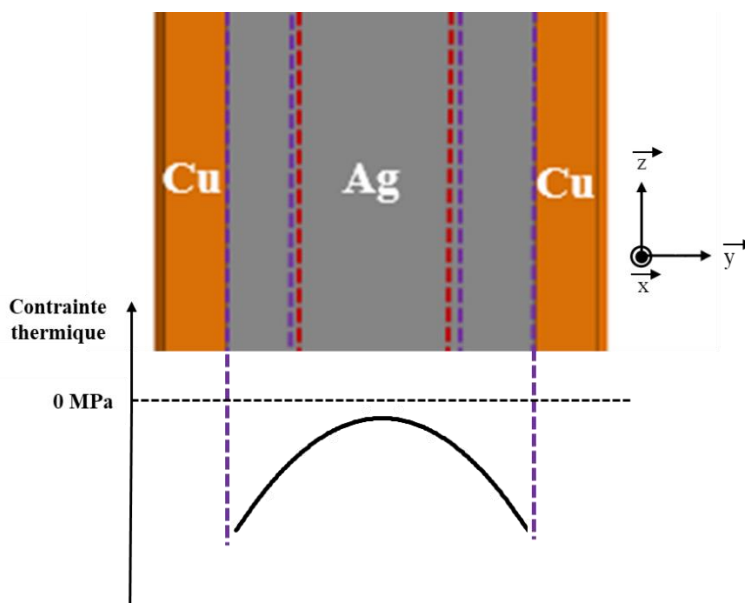


Figure 3.46 : Illustration de la distribution des contraintes thermiques dans l'échantillon mixte

### 3.7.3.4 Evolution des temps critiques en fonction de la température

Les temps critiques  $t_{crit}$  observés lors des évolutions microstructurales des piliers revêtus/mixte dépendent de la température. Étonnamment, pour l'échantillon revêtu vieilli à 200°C, aucun  $t_{crit}$  n'a pu être observé. Le phénomène étant thermiquement activé, nous pouvons estimer  $t_{crit}$  pour

200°C grâce à la loi classique d'Arrhenius, en utilisant les données obtenues aux températures plus élevées :

$$\frac{1}{t_{crit}} = \frac{1}{t_0} \times \exp\left(\frac{-Q_{tcrit}}{kT}\right) \quad 3.10$$

avec  $t_0$  une constante,  $Q_{tcrit}$  l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann ( $8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température.

La Figure 3.47 représente  $\log(1/t_{crit})$  en fonction de  $1/T$ . L'intervalle de valeur correspond à l'incertitude liée à la détermination des  $t_{crit}$  pour chaque température. Comme attendu pour un mécanisme thermiquement activé,  $\log(1/t_{crit})$  décroît linéairement en fonction de l'inverse de la température. À partir de la pente de la régression linéaire, on obtient une énergie d'activation de  $Q_{tcrit} = 13,2 \text{ KJ/mol}$ .

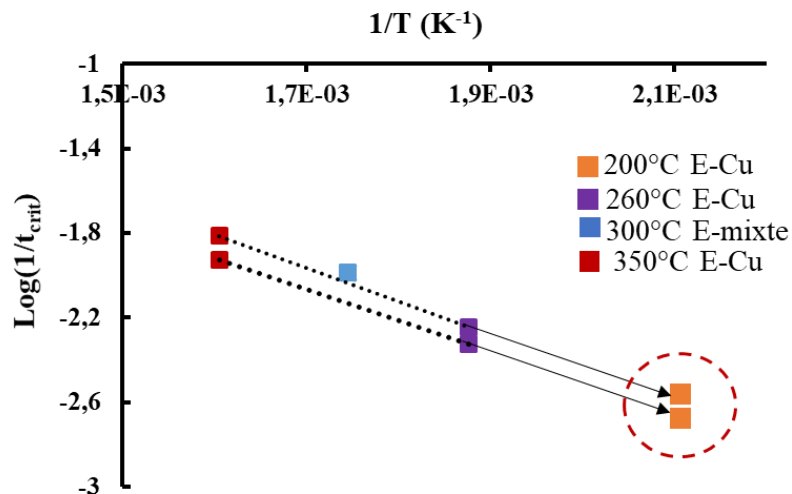


Figure 3.47 : Estimation du  $Q_{tcrit}$  et du temps  $t_{crit}$  pour 200°C E-Cu

En se basant sur les représentations des données de la Figure 3.47, une extrapolation à  $T = 200^\circ\text{C}$  donne un temps  $t_{crit}^{200}$  compris entre 421 minutes et 495 minutes. Ceci est au-delà du temps de vieillissement réalisé lors de notre étude (le vieillissement à  $200^\circ\text{C}$  n'a été effectué que pendant environ 350 minutes maximum), expliquant peut être le comportement monotone croissant linéaire du volume moyen observé. Ceci dit, dans nos conditions d'étude, si une accélération de la cinétique d'évolution des pores a été observée pour l'échantillon  $200^\circ\text{C}$  E-Cu comparativement à l'échantillon  $200^\circ\text{C}$  E-nu, la présence d'un  $t_{crit}$  n'est pas garanti. En effet, comme pour l'évolution des pores au cœur de l'échantillon mixte vieilli à  $300^\circ\text{C}$  (Figure 3.45), il est possible que les contraintes thermiques développées à l'intérieur de l'Ag pour



l'échantillon 200°C E-Cu restent suffisamment faibles pour que la cinétique d'évolution des pores soit contrôlée principalement par l'énergie de surface durant tout le vieillissement. Cette dernière hypothèse reste à vérifier.

### 3.7.4 Estimation de l'énergie d'activation $Q_{E-nu}$ et $Q_{E-Cu}$

D'après ce qui précède, l'évolution du volume moyen des pores au cours du vieillissement de tous les échantillons suit un comportement de type mûrissement d'Ostwald (jusqu'au  $t_{crit}$  pour les échantillons revêtus/mixte). Par ailleurs, la constante de cinétique de grossissement  $K$  dans la formule du mûrissement d'Ostwald varie classiquement avec la température selon une loi classique [19] :

$$R^3 - R_0^3 = K \times t \quad 3.11$$

avec :

$$K = \frac{8\gamma C_\infty v^2 D}{9R_g T}$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface,  $C_\infty$  est la solubilité des particules,  $v$  est le volume molaire,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce chimique (ici Ag),  $R_g$  est la constante du gaz parfait et  $T$  est la température.

On peut écrire une relation de proportionnalité entre  $(K \times T)$  et l'énergie d'activation :

$$K \times T \propto \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad 3.12$$

avec  $Q$  l'énergie d'activation de la diffusion,  $T$  la température et  $k$  la constante de Boltzmann.

L'énergie d'activation des différents systèmes a donc été estimée en traçant l'équation 3.13 (Figure 3.48).

$$\log(K \times T) = -\frac{Q}{kT} \quad 3.13$$

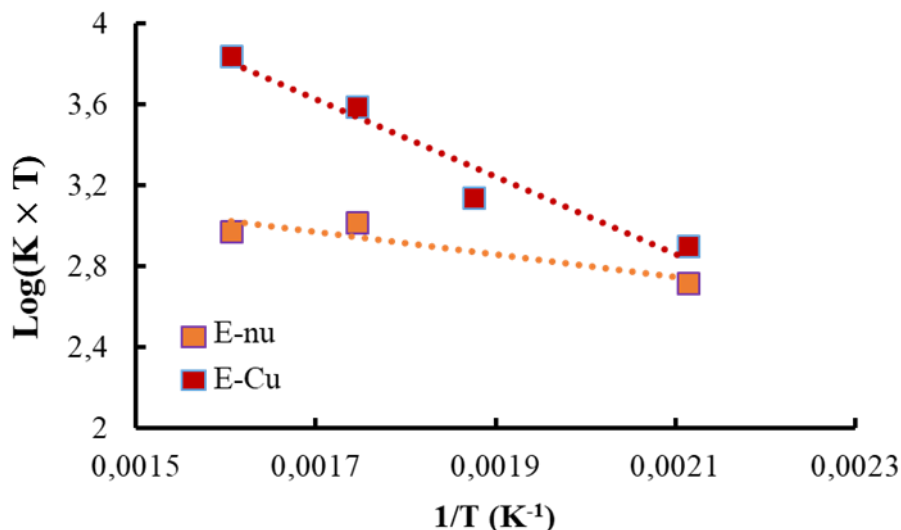


Figure 3.48 : Variation de  $K \times T$  en fonction de  $1/T$

Les pentes des régressions linéaires de la Figure 3.48 permettent d'obtenir les constantes  $Q_{E-nu}$  et  $Q_{E-Cu}$ , correspondant respectivement à l'énergie d'activation pour le système nu et pour le système revêtu/mixte :

$$Q_{E-nu} = 3,8 \text{ KJ/mol} \quad \text{pour les échantillons nus}$$

$$Q_{E-Cu} = 15,4 \text{ KJ/mol} \quad \text{pour les échantillons revêtus/mixte}$$

On remarque que l'énergie d'activation dans le système revêtu/mixte ( $Q_{E-Cu}$ ) est supérieure à celle du système nu ( $Q_{E-nu}$ ). De manière très intéressante, les énergies d'activation  $Q_{t_{crit}}$  et  $Q_{E-Cu}$  sont de même ordre de grandeur. Le mécanisme responsable de l'accélération du mûrissement d'Ostwald induite par la présence du revêtement de Cu (*i.e.* les contraintes thermiques) semble ainsi être en étroite corrélation avec le mécanisme impliqué avec  $t_{crit}$ . Les valeurs d'énergie d'activation estimées pour la diffusion dans le cas des matériaux revêtus et nus interpellent toutefois sur le mécanisme mis en jeu lors des évolutions. En effet, si une cinétique de croissance plus rapide des pores pour les échantillons revêtus par rapport à celles mesurées pour les échantillons nus (avant  $t_{crit}$ ) est systématiquement observée, il est surprenant que la barrière de diffusion soit supérieure.

De nombreuses études rapportent dans la littérature que la diffusion devient plus difficile dans les monocristaux sous contrainte (*i.e.* une diminution de la diffusion et donc une augmentation de la barrière de diffusion  $Q_E$  [20]–[22]). Ceci étant, si on compare les niveaux de contraintes présentes lors de ces études (en général, compressions isostatiques de plusieurs centaines de

MPa voire plusieurs GPa) et les nôtres, il y a au moins un à plusieurs ordres de grandeur de différence : les nôtres sont globalement très faibles. Par exemple, si on s'intéresse aux données portant sur l'auto-diffusion dans les monocristaux d'Or à 527°C sous contraintes (Figure 3.49), on peut remarquer que pour une contrainte de 45 MPa (en pointillé dans la Figure 3.49), correspondant à la température la plus importante (350°C) dans notre étude, l'évolution du coefficient de diffusion est assez marginale.

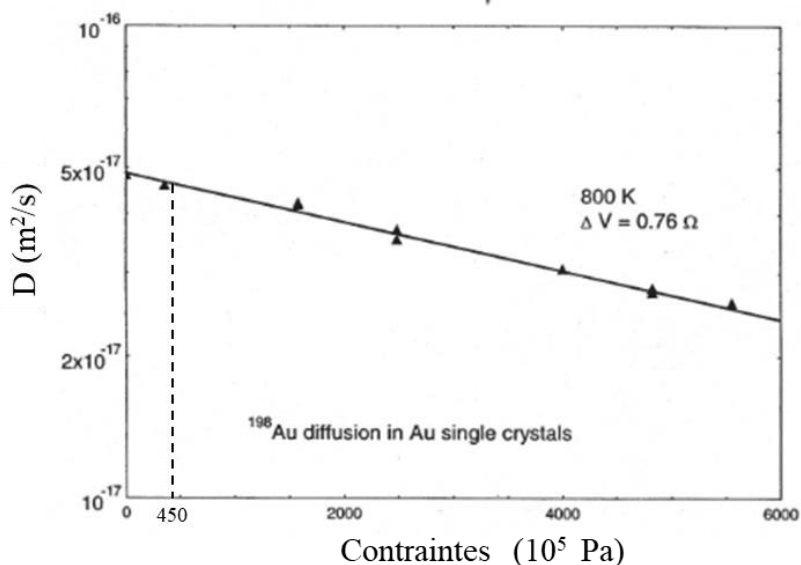


Figure 3.49 : Evolution de l'auto-diffusion dans l'Or sous contrainte hydrostatique à 800 K [22]

De plus, ces études de la littérature portent toutes sur des matériaux homogènes, parfaitement denses, et les essais sont réalisés à température constante pour un niveau de contrainte appliqué variable. Ces conditions sont très différentes des conditions rencontrées dans notre étude, pour lesquelles les contraintes dépendent directement de la température appliquée. De plus, notre étude porte sur un matériau très poreux et, pour les températures de vieillissement étudiées, les contraintes thermiques sont toujours supérieures à la limite d'élasticité [17], [23], [24]. Dans ce cas, il a été rapporté dans la littérature que ces contraintes se relaxent assez rapidement au début du vieillissement [17]. En outre, la géométrie complexe des pores laisse présager d'une distribution de niveaux de contraintes localement très hétérogène dans l'Ag fritté. La Figure 3.50 illustre par exemple la répartition des contraintes locales dans l'Ag poreux après une simulation en traction simple autour d'un cluster de pores issus des données tomographiques (les détails du calcul par éléments finis sont donnés dans le chapitre suivant). Ces gradients de contrainte seront d'autant plus importants quand la température augmente.

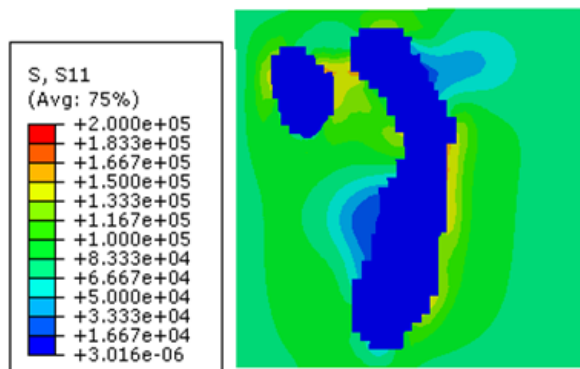


Figure 3.50 : Répartition des contraintes locales dans un matériau poreux (la couleur bleue dans la cartographie correspond aux pores où les contraintes sont quasi-nulles)

À la vue de ces observations, on peut légitimement émettre l'hypothèse que l'énergie d'activation obtenue dans notre étude pour le système revêtu/mixte ne peut pas être directement comparée aux données de la littérature. En effet, dans notre cas, deux effets simultanés se cumulent car dépendant l'un de l'autre : la température et les contraintes thermiques. Pour pouvoir distinguer clairement l'énergie d'activation liée à la température et celle liée à l'effet de la contrainte, il faudrait fixer le même niveau de contraintes pour toutes les températures.

### 3.7.5 Croissance de grains d'Ag

Lors du vieillissement thermique, la croissance des grains d'Ag dans le matériau fritté a été rapporté dans la littérature, la cinétique de croissance étant liée à la température [6], [25]. La question se pose du rôle de la croissance des grains sur l'évolution des pores. Il a été montré lors d'une étude en 2D sous microscope optique [25], que si l'évolution du matériau (Ag fritté) en contact avec une feuille de verre est quasi-inexistante à 200°C, celle-ci suit un comportement de type mûrissement d'Ostwald à partir de 250°C (Figure 3.51). Cependant pour les temps correspondant à nos expériences, ne dépassant guère 300 minutes, cette croissance reste assez limitée et relativement similaire pour les températures de test (250°C, 300°C et 350°C). En revanche, la cinétique initiale de croissance, avant qu'un régime stationnaire ne s'instaure, est différente en fonction de la température : de manière logique, plus la température est élevée, plus la cinétique d'évolution initiale est rapide (Figure 3.51). Il est intéressant de remarquer que le temps nécessaire pour atteindre ce régime stationnaire de croissance est d'environ 75 minutes à 350°C, 100 minutes à 300°C et 175 minutes à 260°C, soit à peu près les temps critiques de transition de régime de croissance des pores dans les piliers revêtus/mixte obtenus par le modèle d'Ostwald. Il faut cependant noter que les expériences rapportées dans les travaux [25] se sont déroulées sans effet de contrainte et que, dans notre cas, la croissance des grains est attendue

pour les deux types d'échantillons (piliers nus et piliers revêtus/mixte). Or, le temps critique n'existe que dans le seul cas des piliers revêtus/mixte, dans lesquels des contraintes thermiques se développent à cause de la différence de CTE entre l'Ag et le Cu. D'après nos observations, s'il est fortement probable que la croissance des grains dans le matériau influe sur l'évolution des pores, cet effet ne semble pas être fondamental pour expliquer l'évolution des pores observée dans notre étude au cours du vieillissement.

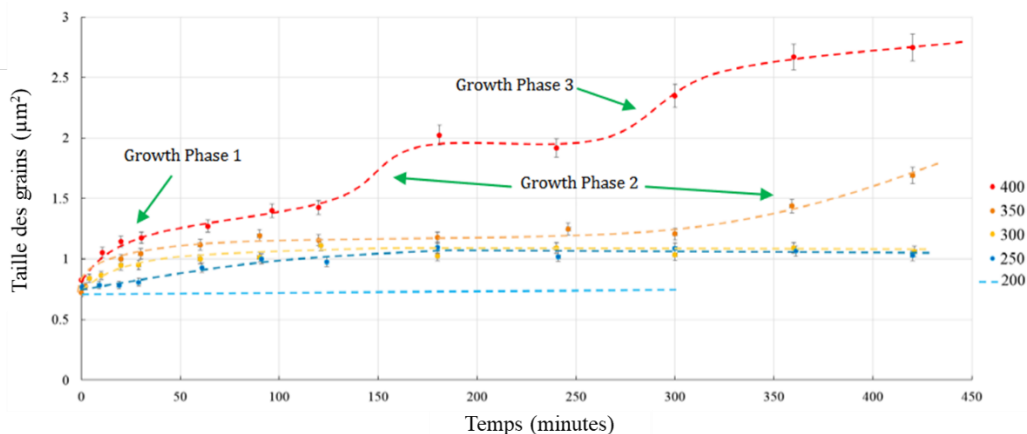


Figure 3.51 : Evolution de la taille de grains d'Ag en fonction du temps [25]

### 3.7.6 Flux atomiques locaux

On sait que lorsque la température est suffisamment élevée, des phénomènes de diffusion (lacunaire ou ad-atome) en parallèle avec d'autres phénomènes plastiques comme la montée des dislocations, peuvent se produire. Il est bien établi que ces phénomènes de diffusion, soit en surface ou soit en volume, sont pilotés par des gradients de potentiel chimique ou de concentration [26]–[29]. Pour les phénomènes de diffusion en surface, le flux d'espèce diffusante est directement relié au gradient du potentiel chimique par la relation suivante :

$$J_{surf} = -D_{surf} \nabla \mu \quad 3.14$$

avec  $J_{surf}$  le flux de l'espèce diffusante en surface,  $D_{surf}$  le coefficient de diffusion surfacique et  $\nabla \mu$  le gradient de potentiel chimique de l'espèce diffusante entre 2 points de la surface. Ce potentiel chimique  $\mu$  peut s'écrire de la façon suivante [27] :

$$\mu = \Omega(\epsilon + \gamma \tau) \quad 3.15$$

avec  $\Omega$  le volume molaire,  $\epsilon$  la densité d'énergie élastique,  $\gamma$  l'énergie de surface et  $\tau$  la courbure de la surface.

Pour la diffusion en volume, le flux peut s'écrire :

$$J_{Vol} = -D_{Vol}\nabla C \quad 3.16$$

avec  $J_{Vol}$  le flux de l'espèce diffusante en volume,  $D_{Vol}$  le coefficient de diffusion en volume et  $\nabla C$  le gradient de concentration.

Avec ces définitions du flux (équations 3.14 et 3.16), on associe des conditions sur les surfaces des pores. En effet, la concentration en espèce diffusante  $C_{surf}$  proche de la surface dépendant du potentiel chimique et de la température vérifie la condition de Gibbs-Thomson :

$$C_{surf} = C_0 \left(1 - \frac{\mu}{k_B T}\right) \quad 3.17$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\mu$  le potentiel chimique.

À partir de ces équations 3.14, 3.15, 3.16 et 3.17, on peut tirer les conclusions suivantes :

Dans le cas du matériau non-contraint *i.e.* les piliers nus, le flux des espèces diffusantes (lacunes ou ad-atomes) lors de la diffusion en volume ou en surface est dirigé des surfaces des pores présentant une courbure importante vers les surfaces de courbure moindre afin de minimiser l'énergie de surface (Figure 3.52). Ceci est cohérent avec les évolutions observées dans les piliers nus : une évolution des pores suivant un comportement de type mûrissement d'Ostwald, concomitante à une légère sphéroïdisation globale des pores. Ceci pourrait également expliquer les effets "collage / décollage" des clusters de petits pores observés car ceux-ci ne semblent être pas en mesure de minimiser leur énergie de surface : il y a toujours dans ce système une zone possédant une courbure supérieure à proximité d'une zone de courbure moindre.

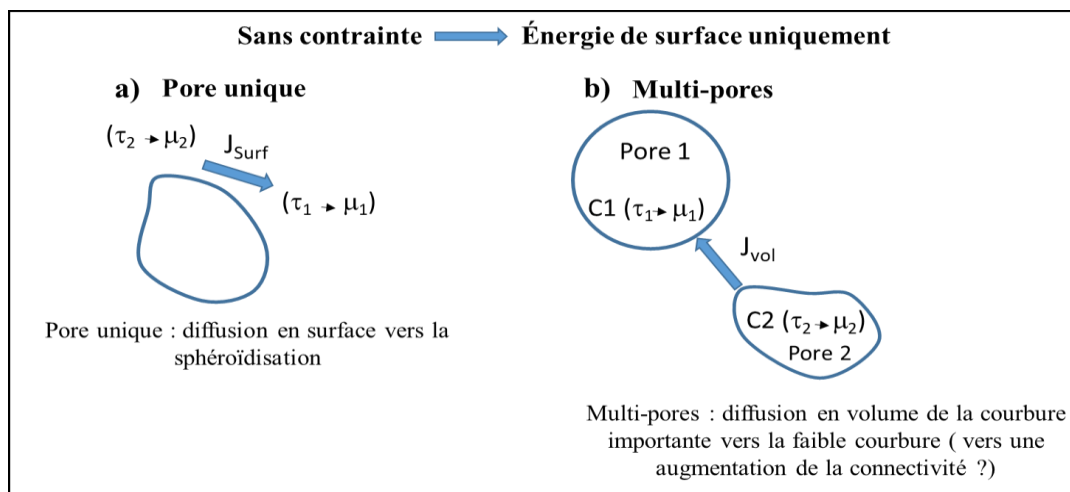


Figure 3.52 : Scénario pour l'évolution des pores dans le système nu / revêtu lié à la courbure des pores

En ce qui concerne les échantillons dans lesquels se développent des contraintes thermiques, la variation de densité locale d'énergie élastique autour des pores (Figure 3.50) peut aussi contribuer au flux des espèces diffusantes (Figure 3.53).

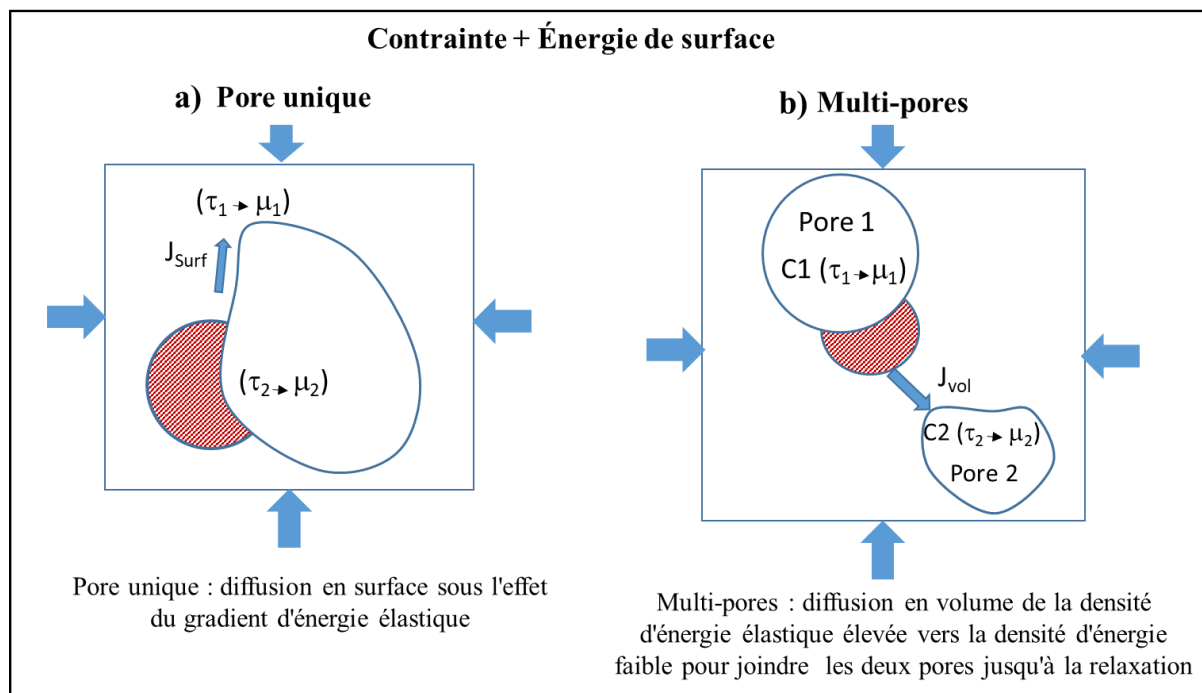


Figure 3.53 : Scénario pour l'évolution des pores dans le système revêtu/mixte lié aux hétérogénéités de distribution de la densité d'énergie élastique locale

Les évolutions de la porosité dans les échantillons revêtus/mixte semblent donc être gouvernées par la double contribution de la densité d'énergie élastique (provoquée par les contraintes thermiques résultant de la différence des CTE entre le Cu et l'Ag) d'une part et de l'énergie de surface (provoquée par la courbure) d'autre part. Rappelons que les deux types d'échantillons présentent des microstructures poreuses très proches à l'état initial.

La contrainte thermique provoque des variations locales de densités d'énergie élastique (donc des gradients locaux) (voir Figure 3.50) qui sont d'autant plus élevées que la température est importante. Dans ce contexte, plus la température est élevée, plus le flux d'espèce diffusante générés par les gradients locaux de densité d'énergie élastique est grand. D'après les observations expérimentales, la cinétique d'évolution avant le temps critique  $t_{crit}$  est d'autant plus rapide que la température est élevée. Dans tous les cas, à température égale, l'évolution est plus rapide pour le matériau revêtu que pour le matériau nu. On peut donc raisonnablement émettre l'hypothèse que le gradient d'énergie élastique local est un phénomène de premier ordre sur les cinétiques d'évolutions initiales (jusqu'au  $t_{crit}$ ) des matériaux revêtus. Il semble même prendre le pas sur les gradients d'énergie de surface, la sphéricité des GP diminuant rapidement

lors de cette croissance rapide initiale. Le temps critique observé pour les échantillons revêtus semble quant à lui correspondre à une transition de mécanisme d'évolution, entre gradient local de contrainte et gradient local de courbure. Il faut souligner que le temps critique est d'autant plus court que la température est élevée. Parallèlement, le différentiel entre la contrainte thermique (augmentant avec la température) et la limite d'élasticité est de plus en plus grand au fur et à mesure que la température de vieillissement est grande : la contrainte thermique augmente et la limite d'élasticité diminue avec la température. On s'attend donc à une relaxation des contraintes thermiques d'autant plus rapide que la température est élevée. Le  $t_{crit}$  pourrait donc être lié à un niveau de relaxation de contrainte suffisant pour que les gradients de courbure redeviennent le phénomène prédominant pilotant l'évolution des pores dans les systèmes revêtus, comme dans le cas du matériau nu (Figure 3.54). Ceci est en accord avec une augmentation de la sphéricité observé pour les GP dans le matériau revêtu dès le  $t_{crit}$  passé. Le rôle de la déformation plastique impliquée lors de la relaxation progressive de la contrainte thermique peut être aussi considéré pour la première partie de croissance (avant  $t_{crit}$ ), celle-ci générant une augmentation de la densité des lacunes dans les zones les plus déformées, facilitant la diffusion.

Cette hypothèse est supportée par les observations réalisées pour l'échantillon mixte : i) proche de l'interface, un  $t_{crit}$  est observé tandis que ii) dans la partie centrale de l'échantillon, pour laquelle la contrainte thermique est faible, aucun  $t_{crit}$  n'est mis en évidence.

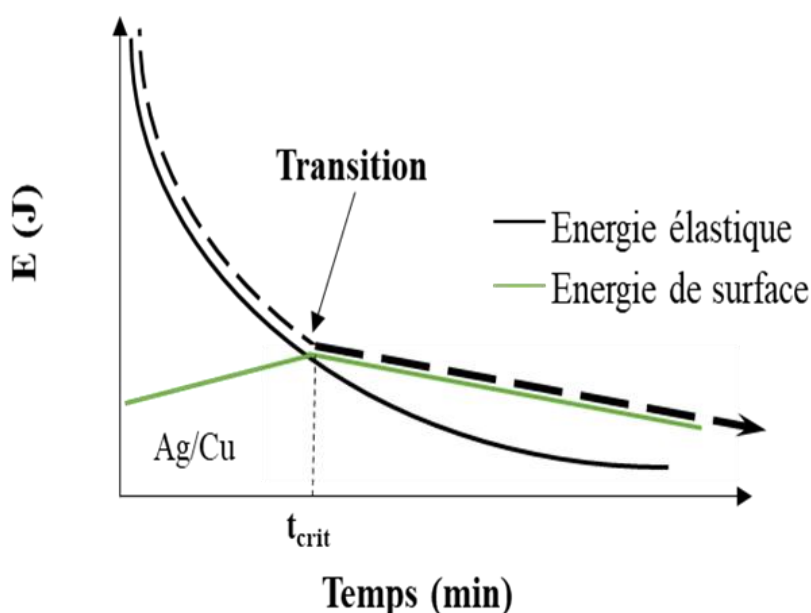


Figure 3.54 : Evolution de l'énergie élastique et de l'énergie de surface dans le système Ag/Cu



### 3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, l'évolution de la structure nanoporeuse de l'Ag fritté et, en particulier, le rôle de l'interface avec le Cu ont été étudiés au cours du vieillissement sur une plage de température comprise entre 200°C et 350°C.

L'analyse des microstructures de tous les échantillons à l'état fritté a révélé qu'elles sont composées de structure poreuse très complexe. Les pores constituant toutes ces microstructures peuvent être séparés en deux catégories en fonction de leur volume : les petits pores (PP : très petits pores isolés) représentant plus de 99% du nombre total des pores et les gros pores (GP : réseau de pores de diamètre équivalent très important) qui ne sont accessibles qu'en tomographie 3D.

Malgré une densité qui reste quasiment constante au cours du vieillissement, l'étude de la structure poreuse de tous les échantillons a montré une évolution notable en fonction du temps. Cette évolution est complètement différente pour les deux types d'échantillons (nus et revêtus/mixte). Pour tous les échantillons nus, un comportement similaire a été observé : le volume moyen des pores suit une évolution croissante linéaire, le nombre de pores diminue et la sphéricité moyenne des pores augmente légèrement au cours du vieillissement dans les conditions choisies. Pour les échantillons revêtus/mixte, ces évolutions sont plus complexes et ne sont pas toutes similaires. Dans le cas de l'échantillon revêtu vieilli à 200°C, le comportement au cours du vieillissement semble suivre celui des échantillons nus. Pour les autres, une augmentation du volume moyen des pores jusqu'à un temps critique a été d'abord observée avant l'apparition d'une déviation. On a noté que plus la température est élevée, plus ce temps critique est court.

L'analyse plus locale des pores en les séparant en deux populations en fonction de leur taille - pour tous les échantillons - a montré que le volume moyen des PP reste relativement constant durant le vieillissement thermique et seuls les quelques GP présents dans les microstructures pilotent principalement les évolutions. Pour les échantillons nus, les évolutions des GP suivent uniquement un comportement du type mûrissement d'Ostwald (donc pilotées par un mécanisme de diffusion). S'agissant des échantillons revêtus/mixte, ces évolutions semblent être pilotées par la diffusion mais aussi par des contraintes thermiques, expliquant le comportement complexe de ces derniers. Il ressort que la maîtrise de l'évolution de la structure poreuse de la pâte d'Ag fritté revient à contrôler les réseaux de porosité (les GP) qui s'étalent des fois sur l'ensemble du volume des échantillons.

Enfin, il a été trouvé que pour une même température donnée, la cinétique d'évolution des microstructures des échantillons revêtus/mixte est rapide que celle des échantillons nus. Le revêtement du Cu semble jouer un rôle accélérateur sur l'évolution de la microstructure (surtout au début du vieillissement).

### 3.9 Références bibliographiques

- [1] J. Carr, X. Milhet, P. Gadaud, S. A. E. Boyer, G. E. Thompson, et P. Lee, « Quantitative characterization of porosity and determination of elastic modulus for sintered micro-silver joints », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 225, p. 19-23, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.03.037.
- [2] S. Zabihzadeh, S. Van Petegem, M. Holler, A. Diaz, L. I. Duarte, et H. Van Swygenhoven, « Deformation behavior of nanoporous polycrystalline silver. Part I: Microstructure and mechanical properties », *Acta Mater.*, vol. 131, p. 467-474, juin 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.04.021.
- [3] W. Rmili, N. Vivet, S. Chupin, T. Le Bihan, G. Le Quilliec, et C. Richard, « Quantitative Analysis of Porosity and Transport Properties by FIB-SEM 3D Imaging of a Solder Based Sintered Silver for a New Microelectronic Component », *J. Electron. Mater.*, vol. 45, n° 4, p. 2242-2251, avr. 2016, doi: 10.1007/s11664-015-4288-1.
- [4] X. Milhet *et al.*, « Evolution of the nanoporous microstructure of sintered Ag at high temperature using in-situ X-ray nanotomography », *Acta Mater.*, vol. 156, p. 310-317, sept. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.06.047.
- [5] P. Gadaud, V. Caccuri, D. Bertheau, J. Carr, et X. Milhet, « Ageing sintered silver: Relationship between tensile behavior, mechanical properties and the nanoporous structure evolution », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 669, p. 379-386, juill. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.05.108.
- [6] C. Choe, S. Noh, C. Chen, D. Kim, et K. Suganuma, « Influence of thermal exposure upon mechanical/electrical properties and microstructure of sintered micro-porous silver », *Microelectron. Reliab.*, vol. 88-90, p. 695-700, sept. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.07.048.
- [7] H. Zhang *et al.*, « Microstructural and mechanical evolution of silver sintering die attach for SiC power devices during high temperature applications », *J. Alloys Compd.*, vol. 774, p. 487-494, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.067.
- [8] S. A. Paknejad, G. Dumas, G. West, G. Lewis, et S. H. Mannan, « Microstructure evolution during 300°C storage of sintered Ag nanoparticles on Ag and Au substrates », *J. Alloys Compd.*, vol. 617, p. 994-1001, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.062.

- [9] A. Chaijaruwanich, P. D. Lee, R. J. Dashwood, Y. M. Youssef, et H. Nagaumi, « Evolution of pore morphology and distribution during the homogenization of direct chill cast Al–Mg alloys », *Acta Mater.*, vol. 55, n° 1, p. 285-293, janv. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.08.023.
- [10] F. Yu, R. W. Johnson, et M. Hamilton, « Pressureless, Low Temperature Sintering of Micro-scale Silver Paste for Die Attach for 300°C Applications », *Addit. Conf. Device Packag. HiTEC HiTEN CICMT*, vol. 2014, n° HITEC, p. 000165-000171, janv. 2014, doi: 10.4071/HITEC-WA21.
- [11] R. Dou, B. Xu, et B. Derby, « High-strength nanoporous silver produced by inkjet printing », *Scr. Mater.*, vol. 63, n° 3, p. 308-311, août 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.04.021.
- [12] Y. K. Chen-Wiegart *et al.*, « Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 12, p. 4972-4981, juill. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.05.012.
- [13] W. Ostwald, « Studies on formation and transformation of solid materials », *Z Phys Chem*, vol. 22, p. 289-330, 1897.
- [14] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, n° 1, p. 35-50, avr. 1961, doi: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [15] R. Osserman, « The isoperimetric inequality », *Bull. Am. Math. Soc.*, vol. 84, n° 6, p. 1182-1238, 1978, doi: 10.1090/S0002-9904-1978-14553-4.
- [16] N. Q. Lam, S. J. Rothman, H. Mehrer, et L. J. Nowicki, « Self-diffusion in silver at low temperatures », *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, vol. 57, p. 225-236, mai 1973, doi: 10.1002/pssb.2220570122.
- [17] X. Milhet, P. Gadaud, V. Caccuri, D. Bertheau, D. Mellier, et M. Gerland, « Influence of the Porous Microstructure on the Elastic Properties of Sintered Ag Paste as Replacement Material for Die Attachment », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n° 10, p. 3948-3956, oct. 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3791-8.

- [18] L. Kulinsky, J. D. Powers, et A. M. Glaeser, « Morphological evolution of pre-perturbed pore channels in sapphire », *Acta Mater.*, vol. 44, n° 10, p. 4115-4130, oct. 1996, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00022-5.
- [19] A. J. Shahani, X. Xiao, K. Skinner, M. Peters, et P. W. Voorhees, « Ostwald ripening of faceted Si particles in an Al-Si-Cu melt », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 673, p. 307-320, sept. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.06.077.
- [20] D. Connétable et P. Maugis, « Effect of stress on vacancy formation and diffusion in fcc systems: Comparison between DFT calculations and elasticity theory », *Acta Mater.*, vol. 200, p. 869-882, nov. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.09.053.
- [21] A. J. Ardell et S. V. Prikhodko, « Coarsening of  $\gamma'$  in Ni–Al alloys aged under uniaxial compression: II. Diffusion under stress and retardation of coarsening kinetics », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 17, p. 5013-5019, oct. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00327-6.
- [22] H. Mehrer, « Diffusion in Solids under Pressure », *Defect Diffus. Forum*, vol. 309-310, p. 91-112, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.91.
- [23] V. Caccuri, « Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance: influence du vieillissement. », *Thèse de doctorat, ISAE-ENSMA*, 2014.
- [24] V. Caccuri, X. Milhet, P. Gadaud, D. Bertheau, et M. Gerland, « Mechanical Properties of Sintered Ag as a New Material for Die Bonding: Influence of the Density », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 12, p. 4510-4514, déc. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3458-x.
- [25] S. A. Paknejad, A. Mansourian, J. Greenberg, K. Khatba, L. Van Parijs, et S. H. Mannan, « Microstructural evolution of sintered silver at elevated temperatures », *Microelectron. Reliab.*, vol. 63, p. 125-133, août 2016, doi: 10.1016/j.microrel.2016.06.007.
- [26] C. H. Wu, « The chemical potential for stress-driven surface diffusion », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 44, n° 12, p. 2059-2077, déc. 1996, doi: 10.1016/S0022-5096(96)00059-2.
- [27] D. J. Srolovitz, « On the stability of surfaces of stressed solids », *Acta Metall.*, vol. 37, n° 2, p. 621-625, févr. 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90246-0.
- [28] D. Pino Muñoz, J. Bruchon, F. Valdivieso, et S. Drapier, « Simulation directe du frittage à l'échelle des grains par diffusion surfacique et volumique. », 10e colloque national en calcul des structures, Giens, France, mai 2011.

- [29] K. Garikipati, L. Bassman, et M. Deal, « A lattice-based micromechanical continuum formulation for stress-driven mass transport in polycrystalline solids », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 49, n° 6, p. 1209-1237, juin 2001, doi: 10.1016/S0022-5096(00)00081-8.



## **4 Influence de la structure poreuse sur le comportement mécanique de l'Ag fritté : Simulation numérique**

### **4.1 Introduction**

Nous proposons dans ce chapitre une démarche par simulation numérique en champs complets par éléments finis afin d'étudier l'influence de la structure poreuse sur le comportement mécanique de l'Ag fritté. Les résultats présentés dans ce chapitre sont limités, en première approche, au régime élastique linéaire. Il s'agit de mettre en place une chaîne d'outils permettant de réaliser et d'exploiter de telles simulations numériques à partir d'images 3D de microstructures nanoporeuses réelles. Tout d'abord, un bref état de l'art autour de la modélisation du comportement mécanique des matériaux poreux sera présenté. Ensuite, la description de la procédure numérique ainsi que les différentes microstructures expérimentales et numériques utilisées pour les simulations seront respectivement présentées. Puis, les premiers résultats portant sur le comportement effectif de l'Ag fritté en élasticité linéaire seront exposés et discutés en fonction du taux de porosité et de l'arrangement spatial des pores. L'influence de l'arrangement spatial des pores sur la distribution des champs locaux sera également analysée. Une définition de la limite d'élasticité macroscopique basée sur l'analyse des distributions de contraintes locales de von Mises dans l'Ag sera proposée. Enfin, dans la dernière partie, des premiers résultats obtenus sur d'autres configurations d'études plus réalistes, mais basées sur la même stratégie de simulations, seront présentés pour illustrer certaines perspectives directes de ce travail, en particulier sur l'évaluation des contraintes locales d'origine thermique et leur rôle éventuel sur l'évolution de la structure nanoporeuse au cours du vieillissement.

### **4.2 Etat de l'art : modélisation micromécanique des matériaux poreux**

L'utilisation des matériaux poreux ne cessent de croître dans le monde industriel en raison des procédés de fabrication et des caractéristiques de ces matériaux [1]–[5]. En complément des études expérimentales, essentielles mais coûteuses, des relations entre propriétés et structure poreuse (cf. [6] par exemple dans le cas de l'Ag fritté poreux ainsi que les autres références du chapitre 1 : [7]–[9]) peuvent être abordées par les approches théoriques de modélisation et de simulations numériques.



La micromécanique des matériaux hétérogènes, utilisant des méthodes de transition d'échelles et d'homogénéisation, vise à déterminer la réponse mécanique d'un matériau hétérogène en fonction du comportement local de ses différents constituants, de leur morphologie et de leur arrangement spatial.

#### 4.2.1 Généralités sur l'homogénéisation

Le comportement effectif d'un matériau hétérogène dépend de tous ses constituants. Ainsi, pour une modélisation du comportement plus précise d'un matériau hétérogène, il serait tentant de prendre en compte l'effet de chacune des hétérogénéités composant le matériau. Cependant, il est en général impossible de procéder ainsi à l'échelle de la structure complète. De plus, toutes les informations microstructurales locales ne sont pas toujours nécessaires pour une modélisation. La modélisation du comportement d'un milieu hétérogène passe alors par la définition d'un milieu fictif homogène équivalent : le comportement macroscopique des deux milieux (hétérogène et homogène) doit être identique (Figure 4.1). L'homogénéisation permet de réaliser cette transition d'échelles pour prédire le comportement d'un milieu multiphasé à partir de la connaissance du comportement, de la morphologie et de la répartition spatiale de chacune des phases.

Le concept d'homogénéisation d'un matériau hétérogène passe par la détermination d'un volume élémentaire représentatif (VER) du matériau. Ce VER est formé à partir d'un ensemble des constituants choisis pour la description du matériau à étudier. Il doit satisfaire trois conditions essentielles :

- Être plus grand que la taille caractéristique des constituants afin que leur nombre soit suffisant pour permettre une représentation statistique correcte du matériau à étudier.
- Être plus petit que la taille caractéristique de la structure mécanique ou plus précisément, plus petit que la longueur caractéristique des fluctuations des champs macroscopiques dans la structure (ce qui n'est en général pas vérifié en présence de fissures).
- Avoir des propriétés qui doivent être indépendantes de l'endroit du matériau où il est prélevé.

On a alors trois dimensions caractéristiques (Figure 4.1) :

- $L$  : la taille caractéristique de la structure.
- $l$  : la taille du VER.
- $d$  : la taille caractéristique des hétérogénéités du matériau.

La taille du VER ( $l$ ) doit être suffisamment petite par rapport à la taille caractéristique de la structure ( $L$ ) pour permettre une description continue des champs de contraintes, de déformations, de déplacements, ..., satisfaisant aux équations de la mécanique des milieux continus. En même temps,  $l$  doit être suffisamment grande par rapport la taille des hétérogénéités  $d$  pour pouvoir décrire de manière représentative la microstructure et le comportement du matériau. Dans ce cas, l'hypothèse de séparation des échelles est satisfaite.

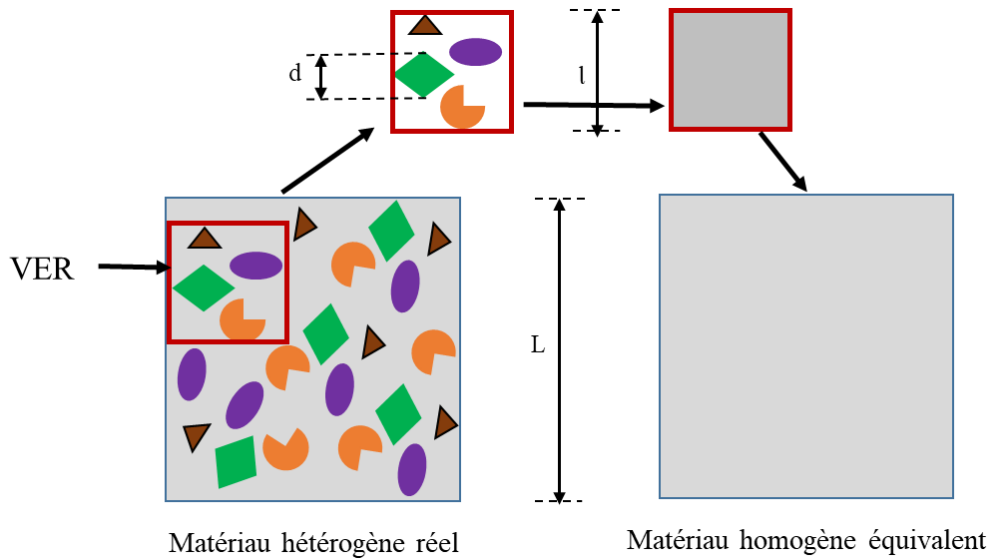


Figure 4.1 : Principe de transition d'échelles et d'homogénéisation, notion de Volume Élémentaire Représentatif (VER)

Dans la suite de ce chapitre où l'on travaillera dans le cadre des hypothèses des petites perturbations,  $\bar{x}$  désignera le vecteur position au sein du matériau à l'échelle microscopique, et  $\bar{u}(\bar{x})$ ,  $\bar{\sigma}(\bar{x})$ ,  $\bar{\varepsilon}(\bar{x})$  désigneront respectivement les champs de déplacements, de contraintes et de déformations microscopiques. Les champs de contraintes et de déformations macroscopiques seront désignés respectivement par  $\bar{\bar{\Sigma}}$  et  $\bar{\bar{E}}$ .

On peut relier les champs locaux ou microscopiques et les champs macroscopiques par des relations de moyenne volumique :

$$\bar{\bar{E}} = \langle \bar{\varepsilon}(\bar{x}) \rangle \quad \text{et} \quad \bar{\bar{\Sigma}} = \langle \bar{\sigma}(\bar{x}) \rangle \quad 4.1$$

où  $\langle . \rangle$  est l'opérateur de moyenne sur le domaine  $V$  considéré et défini par :

$$\langle h(\bar{x}) \rangle = \frac{1}{|V|} \int_V h(\bar{x}) d\bar{x} \quad 4.2$$

On note que le domaine  $V$  doit correspondre au VER introduit précédemment pour définir les grandeurs macroscopiques de l'équation 4.1.

Les méthodes de transition d'échelles peuvent, en général, se décomposer en 3 étapes :

- L'étape de **représentation** consistant à décrire le VER ou la microstructure (les différentes phases ou constituants en présence, leur fraction volumique mais éventuellement leur morphologie et leur arrangement spatial) et le comportement local des phases/constituants.
- L'étape de **localisation** (ou de **concentration**) consistant à déterminer les champs locaux au sein du VER en lui imposant un état de déformation (ou de contrainte) macroscopique via des conditions aux limites. Elle nécessite la résolution du problème local.
- L'étape d'**homogénéisation** consistant à définir le comportement macroscopique en réalisant le passage des grandeurs locales aux grandeurs macroscopiques par la réalisation de moyennes volumique (équations 4.1 et 4.2).

Lorsqu'on se place dans le cas de l'élasticité linéaire, les contraintes et déformations locales sont reliées par les relations suivantes :

$$\bar{\sigma}(\bar{x}) = \bar{\bar{C}}(\bar{x}) : \bar{\varepsilon}(\bar{x}) \quad \text{ou} \quad \bar{\varepsilon}(\bar{x}) = \bar{\bar{S}}(\bar{x}) : \bar{\sigma}(\bar{x}) \quad 4.3$$

où  $\bar{\bar{C}}$  et  $\bar{\bar{S}}$  désignent respectivement le tenseur d'ordre 4 des constantes élastiques ou des rigidités et le tenseur d'ordre 4 des souplesses ou des complaisances élastiques.

Le comportement macroscopique sera alors aussi élastique linéaire. Il sera décrit par le tenseur des rigidités effectif  $\bar{\bar{C}}^{\text{eff}}$  (ou le tenseur des souplesses  $\bar{\bar{S}}^{\text{eff}}$ ) décrivant la réponse effective du matériau hétérogène.

$$\text{Si on impose une déformation } \bar{\bar{E}} : \quad \langle \bar{\sigma} \rangle = \bar{\bar{C}}^{\text{eff}} : \bar{\bar{E}} \quad 4.4$$

$$\text{Si on impose une contrainte } \bar{\bar{\Sigma}} : \quad \langle \bar{\varepsilon} \rangle = \bar{\bar{S}}^{\text{eff}} : \bar{\bar{\Sigma}} \quad 4.5$$

Ce tenseur effectif  $\bar{\bar{C}}^{\text{eff}}$  (ou  $\bar{\bar{S}}^{\text{eff}}$ ) dépend de la méthode d'homogénéisation utilisée.

Les différentes approches d'homogénéisation peuvent être classifiées en deux principales familles : les approches en champs moyens et les approches en champs complets.

- Les approches en champs complets se basent sur une description explicite de la microstructure à l'échelle considérée pour déterminer les champs locaux au sein du VER par résolution du problème local (étape de localisation). A l'exception de cas particuliers très simples en termes de microstructures et de comportement, celles-ci requièrent

l'utilisation de méthodes numériques (méthode des éléments finis (EF), méthode basée sur la transformée de Fourier rapide (FFT)).

- Les approches d'homogénéisation en champs moyens se basent sur une description statistique partielle de la microstructure et sur des hypothèses plus ou moins fortes sur la distribution des champs locaux pour traiter le problème local. Elles conduisent à des formulations analytiques ou semi-analytiques et peuvent fournir des prédictions acceptables du comportement effectif tout en ayant un coût de mise en œuvre très faible (comparativement aux approches en champs complets). En revanche, elles n'apportent qu'une information limitée sur les champs locaux.

Dans la suite de cet état de l'art, nous présenterons, brièvement et sans être exhaustif, certaines caractéristiques principales de chaque approche ainsi que des résultats obtenus dans le cas des matériaux poreux utiles pour la suite de ce chapitre. Le lecteur désireux d'approfondir les notions d'homogénéisation en mécanique des matériaux est renvoyé à l'ouvrage de référence [10] ainsi qu'à la référence [11] consacrée au cas des milieux poreux.

## 4.2.2 Approches en champs moyens

### 4.2.2.1 Cas des milieux poreux en élasticité linéaire

Le matériau poreux peut être considéré comme un milieu biphasé, constitué d'une phase solide élastique linéaire isotrope (de module de compressibilité  $k^s$  et de coefficient de cisaillement  $\mu^s$ ) et d'une phase poreuse dont la fraction volumique, ou porosité, est notée  $P$ . On considère que les pores sont vides (pression nulle) et qu'ils correspondent à un milieu élastique linéaire et isotrope dont les modules sont nuls ou tendent vers zéro.

Les **bornes supérieures de Voigt et inférieures de Reuss** reposent respectivement sur l'hypothèse de déformations uniformes (Voigt) et de contraintes uniformes (Reuss) au sein du VER. Elles conduisent à des formulations simples de type "loi des mélanges" où seule la fraction volumique des phases intervient. Dans le cas des milieux poreux, la borne supérieure de Voigt conduit donc à :

$$\mu^{Voigt} = (1 - P)\mu^s \quad \text{et} \quad E^{Voigt} = (1 - P) E^s \quad 4.6$$

tandis que la borne inférieure de Reuss est nulle.

L'**estimation de Mori-Tanaka** tient compte de l'interaction entre les hétérogénéités. Elle implique la moyenne de la déformation dans les hétérogénéités (ou inclusion) de mêmes formes

et de mêmes caractéristiques au sein d'une matrice soumise à une déformation  $\bar{\bar{E}}$  à l'infini. Dans le cas d'un milieu poreux avec une structure de pores isotropes, on obtient (voir, par exemple, la référence [11] pour plus de détails) :

$$k^{mt} = k^s \frac{4(1-P)\mu^s}{3Pk^s + 4\mu^s} \quad \text{et} \quad \mu^{mt} = \mu^s \frac{(1-P)(9k^s + 8\mu^s)}{9k^s(1 + \frac{2}{3}P) + 8\mu^s(1 + \frac{3}{2}P)} \quad 4.7$$

On peut montrer que l'estimation de Mori-Tanaka coïncide avec la borne supérieure de Hashin et Shtrikman.

Le **modèle de Ramakrishnan & Arunachalam** [12], s'appuyant sur les travaux de Hashin et Shtrikman [13], [14], fournit :

$$\mu^{Ra} = \frac{\mu^s(1-P)^2}{(1+b_\mu P)} \quad \text{et} \quad E^{Ra} = \frac{E^s(1-P)^2}{(1+b_E P)} \quad 4.8$$

où  $b_\mu = \frac{11-19\nu^s}{4(1+\nu^s)}$  et  $b_E \in [2\nu^s, 3\nu^s]$ .

La Figure 4.2 présente les résultats expérimentaux des travaux de [8], [9] comparés aux trois modèles précédents. On remarque qu'il y a relativement une bonne corrélation entre le modèle de Ramakrishnan ( $b_E = 3\nu^s$ ) et les résultats expérimentaux (surtout les résultats de [8]). Les modules de Young obtenus expérimentalement sont inférieurs à la borne supérieure de Voigt et à l'estimation de Mori-Tanaka.

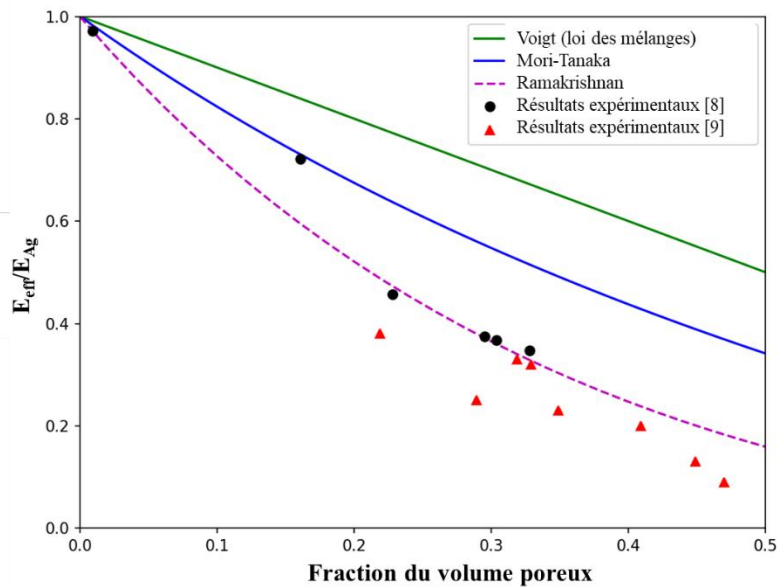


Figure 4.2 : Comparaison des résultats expérimentaux et les modèles en champs moyens

#### 4.2.2.2 Autres approches en élasticité linéaire

Il existe de très nombreux travaux portant sur la prédiction du comportement élastique linéaire effectif basés sur une grande variété de schémas d'homogénéisation en champs moyens, tels que la méthode d'Eshelby dilué, le modèle auto-cohérent,..., et de multiples variantes qui ne seront pas utilisées, ni détaillées ici. On pourra toutefois mentionner certains travaux suivants.

Imani *et al.* [15] ont proposé un schéma de type Mori-Tanaka modifié (MT1 et MT2) qui améliore l'estimation dans le domaine de porosité élevée (30%-60%) en tenant compte de porosité connectée et/ou ouverte (Figure 4.3).

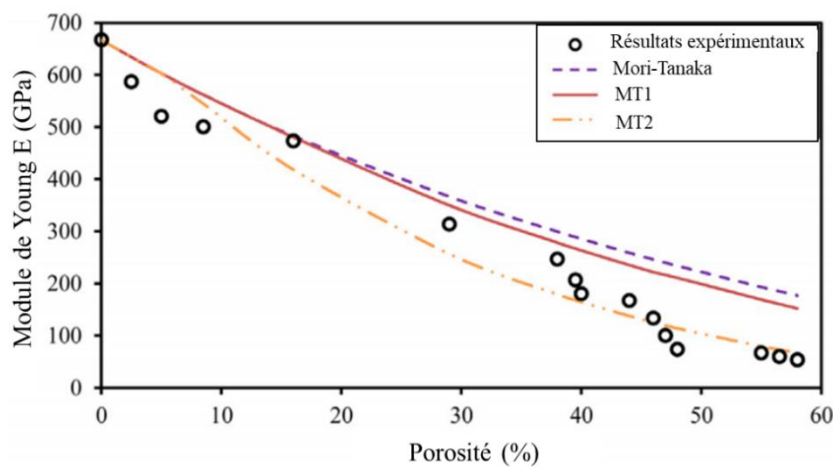


Figure 4.3 : Comparaison entre les résultats obtenus avec des schémas de Mori-Tanaka classique et modifié (MT1, MT2) et les valeurs expérimentales pour le module de Young des céramiques piézoélectriques poreuses [15]

Haller *et al.* [16] ont aussi proposé un modèle de type Mori-Tanaka généralisé, fondé sur l'approche par motifs morphologiques représentatives, pour tenir compte d'un effet de surface à l'échelle de cavités nanométriques d'un dioxyde d'uranium irradié.

Par principe de récurrence, Timothy & Meschke [17] ont formulé un modèle qualifié de "cascade continuum micromechanics (CCM)" à différents niveaux  $n$  pour décrire toute une hiérarchie de microstructures poreuses. Dans ce cadre, le modèle à niveau 1 coïncide avec l'estimation de Mori-Tanaka tandis qu'il tend vers l'estimation auto-cohérente à mesure que  $n$  augmente, mais en évitant des prédictions aberrantes à plus de 50% de porosité. Il améliore la prédiction faite pour des céramiques frittées dont la porosité n'est pas complètement fermée (Figure 4.4).

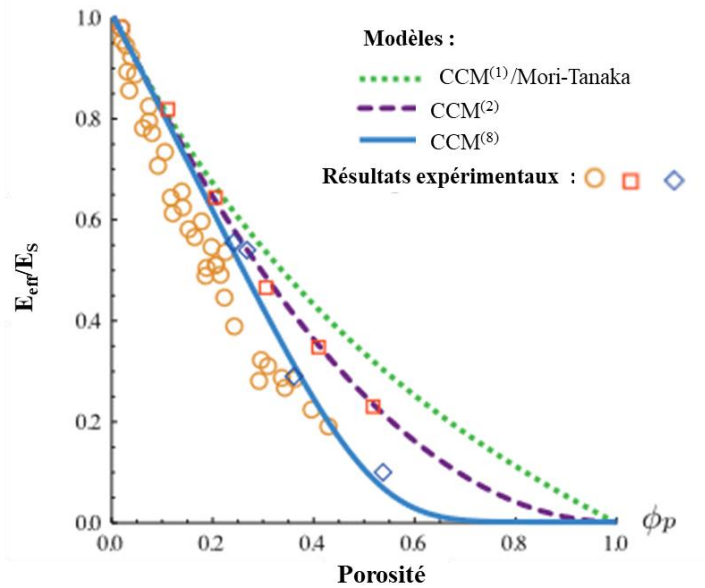


Figure 4.4 : Module élastique relatif en fonction de la porosité de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) : Comparaison des données expérimentales et des prédictions du modèle CCM [17]

### 4.2.3 Approches en champs complets

Les approches d'homogénéisation en champs complets s'appuient sur une description explicite de la microstructure à l'échelle retenue pour déterminer la réponse macroscopique du matériau. Cela exige en amont la génération d'une microstructure numérique et/ou sa reconstruction à partir d'une image obtenue expérimentalement. Dans ce cadre, la résolution du problème local est, en général, réalisée avec des méthodes numériques, en premier lieu la méthode des éléments finis (EF). Dans ce cas, la précision des résultats obtenus dépend notamment de la qualité du maillage dont la réalisation peut être très difficile et coûteuse.

Des développements récents ont suscité un intérêt accru pour la méthode basée sur la transformée de Fourier rapide (FFT) pour la modélisation multi-échelle des matériaux numériques [18]. Cette méthode est basée sur les fonctions de Green développées en élasticité [19] et permet de s'affranchir du maillage car elle utilise des grilles d'images voxélisées comme données d'entrée. Elle présente un grand intérêt lorsque la microstructure est compliquée et difficile à reconstruire et/ou à mailler. Elle donne des résultats aussi précis que les modèles EF lorsque les constituants sont élastiques linéaires et que le contraste entre les phases n'est pas trop important [20]. De plus, elle est moins coûteuse en temps de calcul que la méthode EF. Cependant, ce gain de temps peut être limité dans le cas de forts contrastes entre les différentes phases (exemple des matériaux poreux) [21], [22].

L'homogénéisation numérique nécessite d'imposer des conditions aux limites sur la frontière du VER afin de lui appliquer l'état de déformation ou de contrainte macroscopique définissant le chargement du problème local. Les principaux types de conditions aux limites utilisés sont :

- Conditions de déformation homogène au contour ou KUBC (*Kinetic Uniform Boundary Conditions*)
- Conditions de contrainte homogène au contour ou SUBC (*Static Uniform Boundary Conditions*)
- Conditions périodiques ou PBC (*Periodic Boundary Conditions*)

Seules les conditions aux limites périodiques vont principalement nous intéresser dans ces travaux. En effet, ce type de conditions aux limites est souvent considéré comme conditions aux limites optimales pour les milieux hétérogènes car, quelle que soit la taille du volume considéré, elles permettent d'avoir des résultats plus proches des propriétés effectives du matériau qu'avec d'autres conditions limites [23]. Elles sont très utilisées pour la détermination des propriétés élastiques et thermiques des matériaux hétérogènes [24]–[28].

Malgré l'augmentation des capacités informatiques, les approches en champs complets restent très coûteuses et lourdes. En général, elles sont mises en œuvre pour évaluer les performances et les limites des modèles en champs moyens. Dans le cas des milieux poreux élastiques linéaires, on pourra citer par exemple les travaux de Imani *et al.* [15] (dont le modèle de Mori-Tanaka modifié a été confronté à des simulations EF en champs complets) et ceux de Gatt *et al.* [29] (investiguant notamment l'effet du rapport de forme de pores ellipsoïdaux). Sur la base de calculs en EF et en FFT, Anoukou *et al.* [30] ont investigué l'influence de la dispersion en taille et/ou en forme des porosités ellipsoïdales en confrontant les résultats obtenus avec l'estimation de Hashin-Shtrikman-Willis.

On notera également que les approches en champs moyens et en champs complets peuvent également permettre de prédire d'autres propriétés physiques, par exemple, en restant dans le cas linéaire, la conductivité thermique (voir [26], [31]–[35] dans le cas de l'Ag fritté et [36] pour les milieux poreux en général).

Mentionnons, pour terminer, quelques travaux notables où le comportement macroscopique élasto-plastique de milieux poreux est étudié par des simulations en champs complets. Celles-ci impliquent en général des cavités sphériques ou ellipsoïdales isolées dans le cadre de l'étude



de l'endommagement ductile en vue d'évaluer et d'améliorer des modélisations micromécaniques en champs moyens de type Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) [37]–[40].

A l'aide de simulation FFT en 2D et 3D, Bilger *et al.* [37] ont mis en évidence l'influence néfaste de la présence de cluster de pores sphériques sur la limite d'élasticité macroscopique. Ce résultat est illustré sur la Figure 4.5 et est relatif à des simulations 2D avec une porosité de 4,6%.

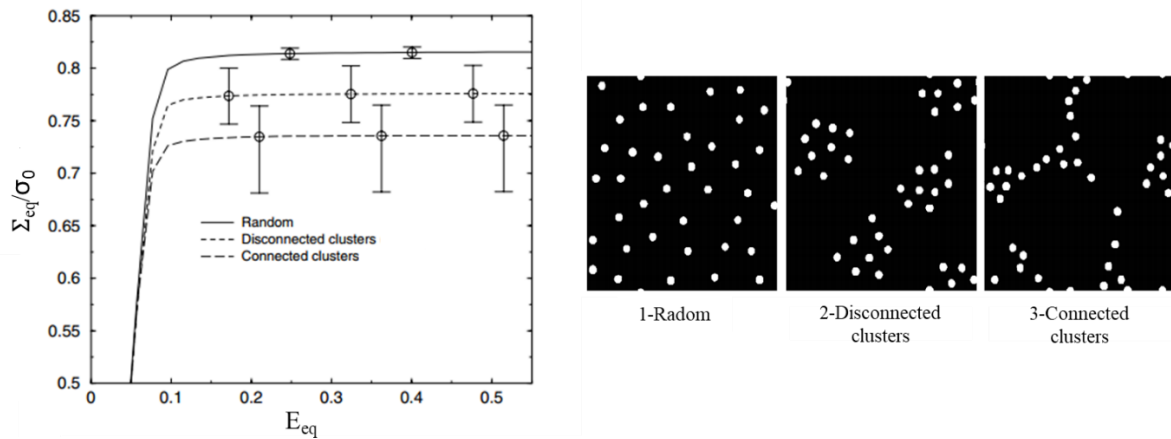


Figure 4.5 : Problèmes bidimensionnels : contraintes équivalentes en fonction de la déformation équivalente [37]

Les quelques résultats obtenus en 3D, pour une porosité très faible de 0,6%, semblent suivre cette tendance également. Ces auteurs ont indiqué que l'introduction d'une dispersion de taille de pores à porosité constante dans la matrice, a un effet adoucissant. Au contraire, Khdir *et al.*[39] ont observé la même limite d'élasticité macroscopique pour une population unimodale ou bimodale de pores sphériques entre 10% et 15% de porosité.

On pourra également mentionner, pour terminer, les travaux récents de Su *et al.* [41] proposant des simulations 2D en champ de phase du comportement thermo-élasto-plastique de l'Ag fritté nanoporeux en présence de rupture et ceux de Shen et Brinson [42] proposant des simulations 2D et 3D en champs complets par éléments finis pour prédire le comportement élasto-plastique du titane poreux.

Dans ce travail, la mise en place des simulations en champs complets, en utilisant la méthode EF est envisagée pour, dans un premier temps, étudier le comportement effectif élastique linéaire du matériau poreux que l'on pourra confronter avec les approximations des modèles en champs moyens et les données expérimentales. Ensuite, les distributions des champs locaux de contraintes seront analysées, toujours en élasticité linéaire, en vue de capturer l'influence de la structure poreuse en termes de morphologie et d'arrangement spatial. Ces simulations préliminaires constitueront un outil d'analyse pour évaluer le comportement non linéaire ultérieur, dont la réelle prise en compte constitue une perspective à ce travail. Enfin, nous aborderons quelques pistes de travail portant sur des configurations d'études plus réalistes (basées sur des images 3D réelles mieux résolues, ou décrivant un système substrat/joint) pour illustrer leur potentiel pour mieux évaluer les contraintes thermiques dans un matériau poreux et leur effet sur la structure de porosité au cours du vieillissement.

### 4.3 Description des simulations éléments finis

Les simulations par la méthode des EF ont été réalisées avec le solveur implicite Abaqus/Standard. La procédure de simulations peut être scindée en trois grandes étapes : l'étape de pré-traitement consistant à définir les modèles d'entrée, ensuite l'étape de simulation puis le post-traitement.

#### 4.3.1 Définition des modèles EF

*L'étape de pré-traitement consiste à définir le modèle et à créer le ou les fichiers d'entrée du calcul qui constituent les données de notre problème. D'un point de vue pratique, cette étape est réalisée quasi-automatiquement par un script python qui écrit un fichier texte (fichier.inp d'entrée – input d'Abaqus) avec la syntaxe adaptée pour ce code. Il prend comme arguments en entrée l'image 3D segmentée de la microstructure ainsi que toutes les grandeurs utiles (propriétés du matériau, déplacement imposé en conditions aux limites, ...).*

##### 4.3.1.1 Type de maillage

Dans ces travaux, le maillage dit "voxélisé" a été utilisé. A partir d'une image déjà segmentée, ce type de maillage consiste à définir pour chaque voxel de l'image, un élément hexaédrique linéaire régulier (C3D8 suivant la désignation d'Abaqus) du modèle (Figure 4.6). L'idée est de générer une grille régulière aux dimensions de l'image d'entrée avec le type d'éléments

appropriés. Dans le cas des grandes images, ce type de maillage peut dépasser les ressources de calcul, ce qui nécessiterait dans certains cas des modifications du modèle (comme par exemple diminution de la résolution de l'image, maillage adaptatif, décomposition du domaine...) et/ou le recours à d'autres méthodes numériques (FFT). Dans notre étude, les plus grandes images 3D utilisées pour les simulations ont des tailles de  $200 \times 200 \times 200$  voxels, ce qui conduit à des modèles de  $8E6$  éléments en utilisant le maillage voxelisé. Avec cette méthode de maillage, les pores sont aussi maillés. Ainsi le maillage de l'Ag fritté se fait par création de sets d'éléments pour chaque label (pores et Ag) pour leur assigner ensuite leurs propriétés respectives. Des sets de nœuds sont aussi créés à la frontière des modèles pour permettre de définir les conditions aux limites.

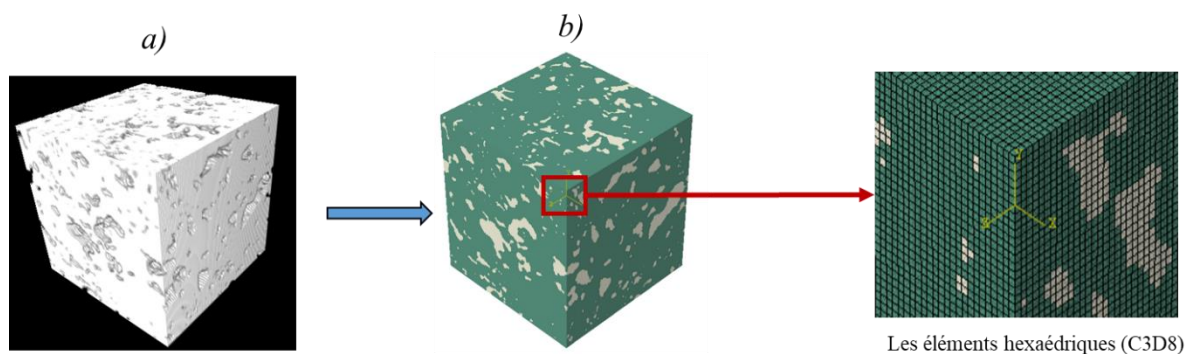


Figure 4.6 : Maillage voxelisé d'une image 3D -a) Image 3D d'Ag fritté -b) maillage voxelisé de l'image 3D (Ag en vert et les pores en blanc)

#### 4.3.1.2 Propriétés locales des constituants

Les propriétés mécaniques locales de chaque constituant, ici l'Ag et les pores, sont définies et assignées à chacun des sets d'éléments créés lors du maillage. On suppose que l'Ag possède un comportement élastique linéaire isotrope défini par le module de Young et le coefficient de Poisson reportés dans le Tableau 4.1. Le même choix a été fait pour les pores en prenant des valeurs numériques suffisamment faibles pour qu'ils n'aient aucune influence sur les propriétés effectives du matériau.

Tableau 4.1 : Définition du comportement local des phases de l'Ag fritté

	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\nu</math></b>
Ag	72	0,38
Pore	0,00001	0,001

### 4.3.1.3 Conditions aux limites

Dans cette étude, deux types de conditions aux limites ont été utilisés :

- i) Les conditions aux limites périodiques (PBC) ont été employées pour imposer différents états de déformation macroscopiques  $\bar{\bar{E}}$  nécessaires à la mise en œuvre de la procédure d'homogénéisation numérique décrite à la section 4.3.2.
- ii) Les conditions aux limites mixtes avec déplacement homogène imposé sur certaines faces et d'autres faces perpendiculaires libres de charges ont été employées pour imposer un état de contrainte macroscopique  $\bar{\bar{\Sigma}}$  uniaxial (permettant de se placer dans le cas d'un essai mécanique classique).

#### 4.3.1.3.1 Conditions aux limites périodiques

Pour un tenseur de déformation macroscopique  $\bar{\bar{E}}$  correspondant à un chargement à appliquer à un corps, le champ de déplacement pour tous les points appartenant à la frontière  $\partial V$  du volume considéré  $V$  doit satisfaire la relation suivante :

$$\bar{u} = \bar{\bar{E}} \cdot \bar{x} + \bar{v} \quad 4.9$$

avec  $\bar{v}$  la fluctuation périodique, c'est-à-dire qu'elle prend les mêmes valeurs sur deux points se trouvant sur les faces opposées de  $\partial V$ . Par exemple, sur la Figure 4.7, en appliquant les conditions aux limites périodiques, nous aurons les mêmes valeurs de fluctuation aux points A et B. Pour ces deux points, l'équation 4.9 conduit à :

$$\bar{u}(\bar{x}^B) - \bar{u}(\bar{x}^A) = \bar{\bar{E}} \cdot (\bar{x}^B - \bar{x}^A) \quad 4.10$$

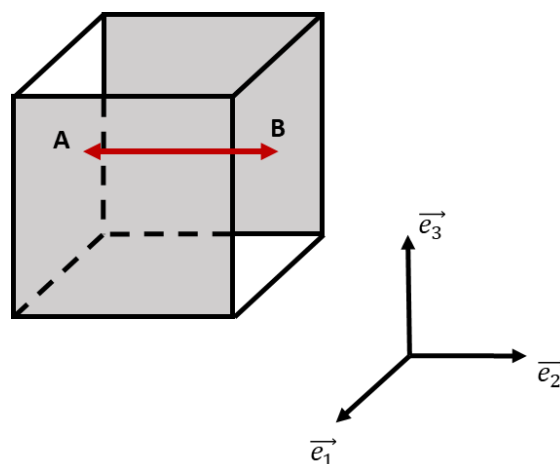


Figure 4.7 : Les points A et B sur deux faces opposées normales à  $\vec{e}_2$

L'équation 4.10 est alors implémentée dans le fichier d'entrée Abaqus pour les six faces du cube. Les nœuds appartenant aux arêtes et aux sommets du cube sont traités séparément afin d'éviter d'imposer des conditions surabondantes (= *overconstraints*).

Pour plus de détails sur l'implémentation des conditions aux limites périodiques cinématiques, le lecteur est renvoyé aux références [24], [28] (ainsi qu'aux références incluses).

Ces conditions aux limites périodiques permettent de garantir la relation de la moyenne :

$$\bar{\bar{E}} = \langle \bar{\bar{\varepsilon}} \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \bar{\bar{\varepsilon}} \partial V \quad 4.11$$

#### 4.3.1.3.2 Conditions aux limites mixtes pour l'application d'une traction simple

On considère un volume cubique  $V$  de longueurs  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$  le long des directions respectives  $\vec{e}_1, \vec{e}_2$  et  $\vec{e}_3$  et de faces  $X_0, X_1, Y_0, Y_1, Z_0$  et  $Z_1$  (Figure 4.8). Les conditions aux limites avec l'application de traction simple (TS) dans ces travaux consistent, dans le cas d'une traction suivant  $\vec{e}_1$ , à bloquer les déplacements normaux des faces  $X_0, Y_0, Z_0$  (conditions de symétrie), et ensuite imposer un déplacement  $u_1 = u^d$  sur la face  $X_1$ , les faces  $Y_1$  et  $Z_1$  étant libre. La valeur du déplacement imposé  $u^d$  est choisie pour imposer une déformation axiale macroscopique  $E_{11}$  donnée (équation 4.12). Ce type de conditions permet de réaliser un état de contrainte macroscopique uni-axial (vérifié *a posteriori*) avec un pilotage sur la déformation macroscopique axiale. Il est utilisé ici pour se rapprocher à un état mécanique simple correspondant à un essai classique.

$$E_{11} = \frac{u^d}{l_1} \quad 4.12$$

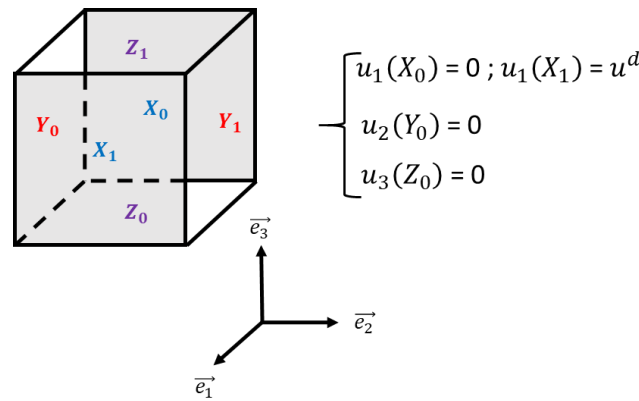


Figure 4.8 : Application d'une traction simple suivant la direction  $\vec{e}_1$

### 4.3.2 Procédure d'homogénéisation numérique

Les constituants du matériau étant supposés élastiques linéaires (par ailleurs isotropes dans cette étude), le comportement effectif est également élastique linéaire et peut donc s'écrire comme suit :

$$\bar{\Sigma} = \bar{\mathbb{C}}^{\text{eff}} : \bar{E} \quad 4.13$$

où  $\bar{\mathbb{C}}^{\text{eff}}$  désigne le tenseur effectif des modules d'élasticité.

En utilisant la notation de Voigt, autrement dit, en réécrivant les 6 composantes respectives des tenseurs  $\bar{\Sigma}$  et  $\bar{E}$  en 2 vecteurs colonnes et toutes les composantes du tenseur d'ordre 4,  $\bar{\mathbb{C}}^{\text{eff}}$  en une matrice 6×6, on a l'équation suivante :

$$\begin{bmatrix} \Sigma_{11} \\ \Sigma_{22} \\ \Sigma_{33} \\ \Sigma_{12} \\ \Sigma_{13} \\ \Sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} E_{11} \\ E_{22} \\ E_{33} \\ 2E_{12} \\ 2E_{13} \\ 2E_{23} \end{bmatrix} \quad 4.14$$

Dans ce travail, six chargements élémentaires unitaires (3 extensions uni-axiales dans les trois directions et 3 glissements simples) sont appliqués à nos modèles pour procéder à l'homogénéisation complète en élasticité avec les PBC.

- 3 extensions dans les trois directions

$$\bar{E}^1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{E}^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{E}^3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 4.15$$

- 3 glissements simples

$$\bar{E}^4 = \begin{bmatrix} 0 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{E}^5 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{E}^6 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0,5 & 0 \end{bmatrix} \quad 4.16$$

Pour chacun de ces six chargements élémentaires, le problème local est résolu par la méthode des EF et on obtient une série de relations linéaires entre la contrainte et la déformation.

Par exemple, en appliquant la première extension uni-axiale  $\bar{\bar{E}}^1$ , c'est-à-dire,  $E_{11}=1$  et  $E_{22}=E_{33}=E_{12}=E_{13}=E_{23}=0$ , on obtient après le post-traitement (calcul de la moyenne spatiale des six composantes de  $\bar{\bar{\Sigma}}^1$ ), la première colonne de  $\bar{\bar{\bar{C}}}^{\text{eff}}$  :

$$\begin{bmatrix} \Sigma^1_{11} \\ \Sigma^1_{22} \\ \Sigma^1_{33} \\ \Sigma^1_{12} \\ \Sigma^1_{13} \\ \Sigma^1_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & ? & ? & ? & ? & ? \\ C_{21} & ? & ? & ? & ? & ? \\ C_{31} & ? & ? & ? & ? & ? \\ C_{41} & ? & ? & ? & ? & ? \\ C_{51} & ? & ? & ? & ? & ? \\ C_{61} & ? & ? & ? & ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad 4.17$$

avec :

$$\Sigma^1_{11} = C_{11} \quad 4.18$$

$$\Sigma^1_{22} = C_{21} \quad 4.19$$

$$\Sigma^1_{33} = C_{31} \quad 4.20$$

$$\Sigma^1_{12} = C_{41} \quad 4.21$$

$$\Sigma^1_{13} = C_{51} \quad 4.22$$

$$\Sigma^1_{23} = C_{61} \quad 4.23$$

De même, le premier glissement simple  $\bar{\bar{E}}^4$ , permet d'obtenir la 4<sup>ème</sup> colonne de  $\bar{\bar{\bar{C}}}^{\text{eff}}$  :

$$\begin{bmatrix} \Sigma^4_{11} \\ \Sigma^4_{22} \\ \Sigma^4_{33} \\ \Sigma^4_{12} \\ \Sigma^4_{13} \\ \Sigma^4_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ? & ? & ? & C_{14} & ? & ? \\ ? & ? & ? & C_{24} & ? & ? \\ ? & ? & ? & C_{34} & ? & ? \\ ? & ? & ? & C_{44} & ? & ? \\ ? & ? & ? & C_{54} & ? & ? \\ ? & ? & ? & C_{64} & ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad 4.24$$

avec :

$$\Sigma^4_{11} = C_{14} \quad 4.25$$

$$\Sigma^4_{22} = C_{24} \quad 4.26$$

$$\Sigma^4_{33} = C_{34} \quad 4.27$$

$$\Sigma^4_{12} = C_{44} \quad 4.28$$

$$\Sigma^4_{13} = C_{54} \quad 4.29$$

$$\Sigma^4_{23} = C_{64} \quad 4.30$$

On procède de cette manière pour les six chargements afin de construire les tenseurs homogénéisés d'élasticité et/ou de souplesse du matériau.

On rappelle que pour un matériau parfaitement isotrope, le tenseur d'élasticité  $\overset{\equiv}{\mathbf{C}}_{iso}$  prend la forme suivante :

$$\overset{\equiv}{\mathbf{C}}_{iso} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad 4.31$$

avec :

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad 4.32$$

Le module de Young  $E$ , le module de cisaillement  $\mu$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont donnés par :

$$E = \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}} \quad 4.33$$

$$\mu = C_{44} \quad 4.34$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad 4.35$$

Lorsque la relation 4.32 n'est pas satisfaite, la matrice des rigidités élastiques présente une symétrie cubique (décrite par 3 constantes indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). Le coefficient de Zener  $\alpha$  décrit le degré d'anisotropie dans ce cas (on retrouve le cas isotrope si  $\alpha = 1$ ) :

$$\alpha = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad 4.36$$

**Remarque :** Cette procédure d'homogénéisation numérique, décrite dans le cadre de l'élasticité linéaire, peut être généralisée au cas de la thermoélasticité en tenant compte de l'expansion thermique  $\alpha$  (à ne pas confondre avec le coefficient de Zener). La loi de comportement locale peut s'écrire alors :  $\overset{\equiv}{\boldsymbol{\sigma}} = \overset{\equiv}{\mathbf{C}} : (\overset{\equiv}{\boldsymbol{\varepsilon}} - \alpha \Delta \overset{\equiv}{\mathbf{T}})$ . Cela nécessite d'introduire un 7<sup>ème</sup> chargement



élémentaire pour lequel la déformation macroscopique  $\bar{\bar{E}}$  est nulle et un incrément de température  $\Delta T$  unitaire est imposé.

#### 4.4 Microstructures expérimentales et virtuelles

Pour les différentes simulations, nous avons eu besoin des "boîtes" de forme parallélépipédique (cubique en particulier) pour pouvoir appliquer plus simplement les conditions aux limites, en particulier les PBC. Cependant, les images tomographiques 3D obtenues expérimentalement dans ce travail (chapitres 2 et 3) correspondent à des échantillons cylindriques de diamètre d'environ 8  $\mu\text{m}$ . La taille des boîtes cubiques maximales pouvant être extraites de ces images cylindriques est d'environ 5,6 $\times$ 5,6 $\times$ 5,6  $\mu\text{m}^3$ . Par ailleurs, il a été montré dans le chapitre 3 (§ 3.2) que les images issues des travaux de Carr *et al.* [43] ont des caractéristiques communes à celles identifiées en tomographie dans ces travaux, mais avec des dimensions plus importantes (7,5 $\times$ 7,5 $\times$ 7,5  $\mu\text{m}^3$ ). Afin de réaliser les simulations sur des images de volume relativement grand, le choix a été porté sur celles de Carr *et al.* [43]. Ces dernières sont ensuite utilisées pour générer plusieurs autres images de porosité allant de 7% à 22%.

L'utilisation de ces images et ses variantes générées a pour but d'évaluer le rôle de la structure poreuse sur le comportement du matériau, en termes de porosité mais aussi de part la morphologie et l'arrangement spatial des pores. Des images supplémentaires sont également générées par placement de sphères (pores de forme sphérique) pour répondre à cet objectif.

##### 4.4.1 Images 3D expérimentales

La Figure 4.9 présente les deux images 3D expérimentales issues des travaux de [43]. Comme présenté dans le chapitre 3 (§ 3.2), la taille de chacune des deux images 3D est de 7,5 $\times$ 7,5 $\times$ 7,5  $\mu\text{m}^3$ . Nous gardons les mêmes notations que dans le chapitre 3 pour désigner ces deux images (AS et AG). La porosité de l'image AS est de 10,8% et celle de l'image AG est de 17,8%.

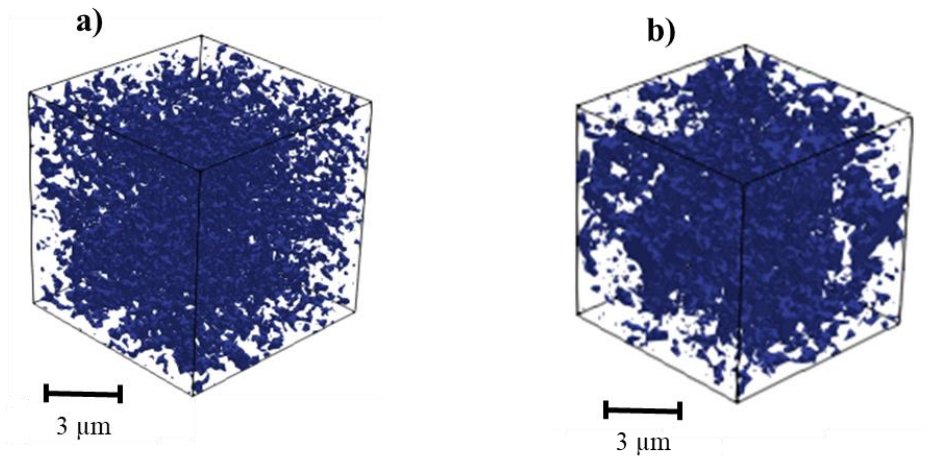


Figure 4.9 : Image 3D de la structure poreuse des deux microstructures (seuls les pores sont visibles)  
a) AS et b) AG

## 4.4.2 Génération des images virtuelles

### 4.4.2.1 Images générées par transformation morphologique d'AS et d'AG

Afin de pouvoir réaliser des simulations sur une plus large gamme de porosité, des images virtuelles supplémentaires ont été générées à partir des deux images AS et AG. En effet, ces images virtuelles sont obtenues en réalisant différentes séquences d'opérations morphologiques d'érosion (= *erode*) et/ou de dilatation (= *dilate*), appliquées à la phase "argent", à l'aide du logiciel de traitement d'images ImageJ/Fiji sur les images AS et AG. Les détails de ces opérations morphologiques sont présentés dans l'annexe B.

En appliquant ces différentes opérations sur les deux images AS et AG, six autres images virtuelles 3D supplémentaires, dont la porosité varie de 7% à 22%, ont été obtenues (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 : 6 variantes obtenues via le traitement des images AS et AG

Image 3D expérimentale	Nom	Opérations subies	Porosité (P)
AS (P =10,8%)	AS <sup>1</sup>	Dilate + Erode	7,2%
	AS <sup>2</sup>	Erode + Dilate	11,1%
	AS <sup>3</sup>	Dilate + 2 Erode	17,8%
AG (P =17,8%)	AG <sup>1</sup>	Dilate	10,3%
	AG <sup>2</sup>	Dilate + Erode	16,0%
	AG <sup>3</sup>	Dilate + 2 Erode	22,5%

On remarque qu'après l'opération de dilatation sur AG, on obtient une image  $AG^1$ , avec un taux de porosité très proche de l'image AS. De même, l'opération d'une dilatation et deux érosions consécutives sur l'image AS donne une image  $AS^3$  avec un même taux de porosité que l'AG. Bien que les taux de porosités soient très proches pour ces images, la morphologie et l'arrangement spatial des pores sont différents (Figure 4.10).

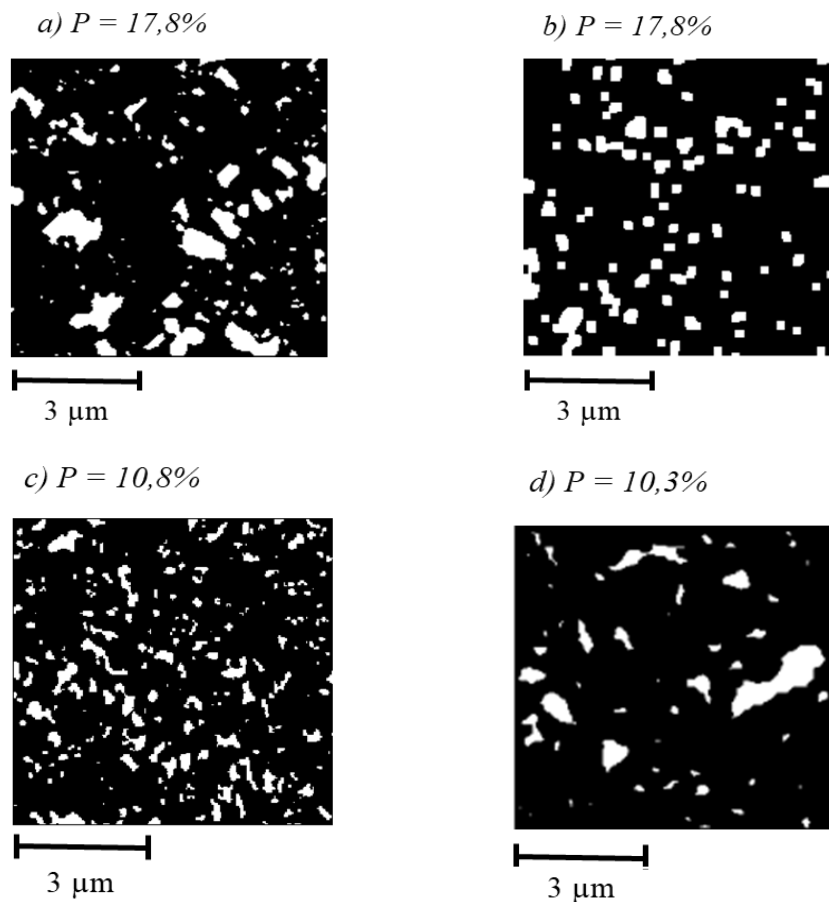


Figure 4.10 : Exemple d'une section - a) AG, b)  $AS^3$ , c) AS et d)  $AG^1$  (les pores sont en blanc et l'Ag en noir)

#### 4.4.2.2 Images générées numériquement avec des pores sphériques

Des images virtuelles ayant quasiment le même taux de porosité que les deux images AS et AG mais des morphologies et des arrangements spatiaux de pores différents ont été proposées afin de quantifier, en l'exagérant, l'effet de la structure poreuse sur les propriétés effectives du matériau, et surtout sur la répartition des champs locaux. Pour ce faire, un code Python a été développé pour générer des images numériques composées des pores de formes sphériques. Ces images générées sont de 3 types : i) l'image avec des pores sphériques de même taille distribués aléatoirement (Figure 4.11b), ii) l'image avec des pores sphériques de même taille distribués

périodiquement (Figure 4.11c) et iii) l'image avec un unique pore sphérique centré (Figure 4.11d).

Dans le premier cas basé sur le placement aléatoire de sphères identiques, l'intersection de plusieurs sphères est autorisée (Figure 4.11b).

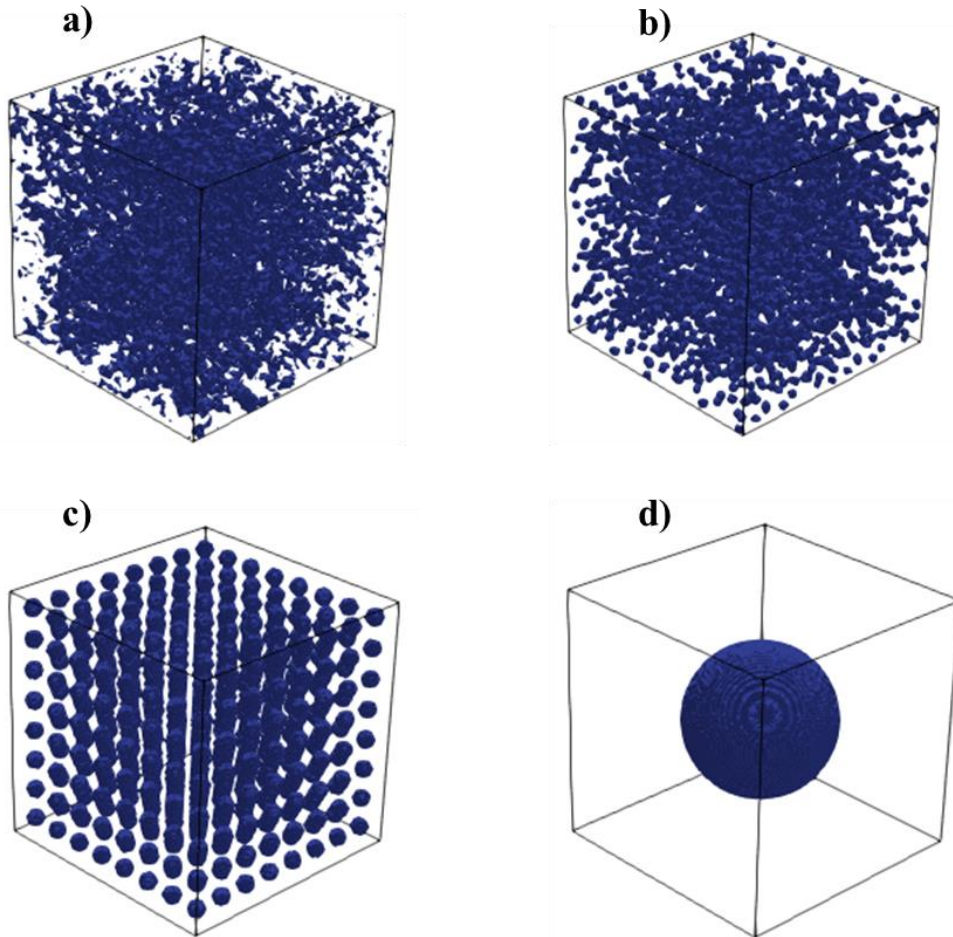


Figure 4.11 : Différents types d'image : a) AS, b)  $AS_{aléatoire}$  (image de microstructure avec des pores sphériques de même taille et distribués aléatoirement), c)  $AS_{périodique}$  (image de microstructure avec des pores sphériques de même taille et distribués périodiquement et d)  $AS_{Uniquepore}$  (image de microstructure avec un unique pore sphérique)

Les mêmes types d'images ont aussi été générés pour AG. Le Tableau 4.3 présente le nombre de pores ( $N_p$ ), le volume moyen des pores ( $V_m$ ) et la porosité P de chacune des microstructures.

Tableau 4.3 : Caractéristiques microstructurales des 8 images

Echantillon	$N_p$	$V_m$ (voxel)	P (%)
AS	5252	164,5	10,8
AS <sub>-aléatoire</sub>	3688	236,44	10,9
AS <sub>-périodique</sub>	512	1656,6	10,6
AS <sub>-Uniquepore</sub>	1	872000	10,9
AG	3865	368,4	17,8
AG <sub>-aléatoire</sub>	6224	228,8	17,8
AG <sub>-périodique</sub>	512	2796,8	17,9
AG <sub>-Uniquepore</sub>	1	1424000	17,8

## 4.5 Comportement élastique effectif

On décrit ici les résultats sur le comportement élastique effectif des différentes images des microstructures obtenues avec la procédure d'homogénéisation complète basée sur les six chargements imposés avec les conditions aux limites périodiques (PBC). A titre de comparaison, pour évaluer l'effet des conditions aux limites et de la procédure d'homogénéisation, on présentera quelques résultats obtenus avec les simulations de traction simple (TS).

Les résultats relatifs aux deux images initiales AS et AG seront présentés en détail dans un premier temps. Ensuite l'ensemble des données obtenues sur les différentes microstructures définies sera présenté puis discuté.

### 4.5.1 Résultats obtenus pour les deux images 3D expérimentales

A titre d'illustration, la Figure 4.12 montre un exemple du champ de la contrainte équivalente de Von Mises dans le cas de la microstructure AS soumise à un chargement de glissement simple unitaire.



On observe que les deux matrices d'élasticité sont très proches d'un comportement cubique. En effet, on a  $C_{11} \approx C_{22} \approx C_{33}$ ,  $C_{12} \approx C_{13} \approx C_{23}$  et  $C_{44} \approx C_{55} \approx C_{66}$ , les autres composantes étant quasiment nulles (nous verrons plus loin si cela correspond de plus à un comportement isotrope, c'est-à-dire si la relation 4.32 est satisfaite). Mentionnons toutefois que les différences sont un peu plus marquées dans le cas de l'image AG que l'image AS. Globalement, les modules d'élasticité sont plus faibles dans le cas de l'image AG car celle-ci est plus poreuse. On notera également que les deux matrices sont bien symétriques, du moins avec la précision indiquée (la symétrie n'étant pas forcée par la procédure d'homogénéisation). Il faut aussi mentionner que les résultats obtenus n'étaient pas sensibles aux valeurs de module de Young et de coefficient de Poisson choisies pour les pores (à plus ou moins 2 ordres de grandeurs).

Afin de décrire le comportement effectif à l'aide des modules "ingénieurs" (module de Young, de cisaillement, coefficient de Poisson) pour un comportement isotrope, cubique ou orthotrope, nous procéderons suivant les deux méthodes simples décrites dans la suite.

La matrice d'élasticité obtenue par homogénéisation numérique n'étant pas parfaitement isotrope (ni cubique, ni orthotrope), il serait nécessaire de définir plus rigoureusement le comportement isotrope (ou cubique ou orthotrope) le plus proche en introduisant une mesure de l'écart à la classe de symétrie considérée (voir exemple [29], [30], [44]–[46]).

#### 4.5.1.1 Définition du comportement isotrope équivalent

Pour chacune des deux matrices obtenues, on propose de définir la matrice cubique définie par les 3 constantes  $\overline{C_{11}}$ ,  $\overline{C_{12}}$  et  $\overline{C_{44}}$ , avec :

$$\overline{C_{11}} = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3}, \quad \overline{C_{12}} = \frac{C_{12} + C_{13} + C_{23}}{3}, \quad \overline{C_{44}} = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \quad 4.39$$

On peut ensuite définir le coefficient de Zener correspondant :

$$\overline{\alpha} = \frac{2 \overline{C_{44}}}{\overline{C_{11}} - \overline{C_{12}}} \quad 4.40$$

Les différentes valeurs obtenues pour les deux images AS et AG sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \overline{C_{11AS}} = 86,3 \text{ GPa} & \overline{C_{11AG}} = 63,7 \text{ GPa} \\ \overline{C_{12AS}} = 45,3 \text{ GPa} & \overline{C_{12AG}} = 29,7 \text{ GPa} \\ \overline{C_{44AS}} = 20,2 \text{ GPa} & \overline{C_{44AG}} = 16,3 \text{ GPa} \\ \overline{\alpha_{AS}} = 0,99 & \overline{\alpha_{AG}} = 0,96 \end{array}$$

Les coefficients de Zener obtenus, qui ne sont pas exactement égaux à 1, constitue un indicateur de l'écart à l'isotropie des deux matrices initialement obtenues. Cet écart est légèrement plus important pour AG.

A partir des  $\overline{C}_{11}$ ,  $\overline{C}_{12}$  et  $\overline{C}_{44}$ , on peut définir le module de Young E, le module de cisaillement  $\mu_1$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  en utilisant les équations 4.33-4.35. On obtient :

$$\begin{aligned} E = 55,1 \text{ GPa} \quad \mu_1 = 20,2 \text{ GPa} \quad \nu = 0,34 \quad \text{pour AS} \\ E = 44,8 \text{ GPa} \quad \mu_1 = 16,3 \text{ GPa} \quad \nu = 0,32 \quad \text{pour AG} \end{aligned}$$

Un second module de cisaillement  $\mu_2$  peut être défini par :

$$\mu_2 = \frac{\overline{C}_{11} - \overline{C}_{12}}{2} \quad 4.41$$

valant 20,5 GPa pour AS et 17 GPa pour AG (s'écartant peu de  $\mu_1$ , le rapport  $\mu_1/\mu_2$  correspondant au coefficient  $\overline{\alpha}$  très proche de 1).

#### 4.5.1.2 Approche alternative et influence des conditions aux limites

Par inversion, on peut aussi définir la matrice des souplesses élastiques effectives  $\mathbf{S}_{ij}$  en notation de Voigt. En mettant à zéro les termes presque nuls, on obtient une forme orthotrope dont on peut définir les 3 modules de Young :

$$E_1^{PBC} = \frac{1}{S_{11}} \quad E_2^{PBC} = \frac{1}{S_{22}} \quad E_3^{PBC} = \frac{1}{S_{33}} \quad 4.42$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 4.4. Les 3 modules de Young sont très proches. Un écart légèrement plus important est noté dans le cas de l'image AG (indiquant également un écart à l'isotropie un peu plus prononcé pour cette microstructure). Cependant, les modules de Young ainsi obtenus sont en moyenne très proches des valeurs obtenues précédemment. Cela indique que la technique utilisée pour déterminer le comportement effectif isotrope n'a qu'un effet négligeable pour les cas de figure envisagés ici.

Tableau 4.4 : Les modules de Young dans les trois directions des microstructures AS et AG

	$E_1$ (GPa)	$E_2$ (GPa)	$E_3$ (GPa)	E (moyen)	Ecart type
AS (porosité 10,8%)	55,8	55,0	54,5	55,1	0,65
AG (porosité 17,8%)	46,1	42,3	45,0	44,5	1,95



Afin d'évaluer également l'effet des conditions aux limites, nous avons considéré l'application de traction simple (TS) en imposant un déplacement axial homogène correspondant à une déformation axiale macroscopique unitaire (cf. § 4.3.1.3). Dans ce cas, le module de Young effectif correspond alors à la moyenne spatiale de la contrainte axiale. Par exemple, dans le cas d'une traction simple suivant  $\vec{e}_1$ , on a :

$$E_1^{TS} = \Sigma_{11} \quad 4.43$$

Le Tableau 4.5 regroupe le module de Young dans les 3 directions des deux images AS et AG ainsi que leurs moyennes et leurs écarts types pour les trois tractions simples. Comme remarqué dans le cas des conditions périodiques (Tableau 4.4), l'écart type est plus important pour AG. Les valeurs obtenues avec les conditions aux limites TS sont très proches de celles obtenues dans les conditions périodiques (PBC). Au vu de ces écarts faibles, on peut conclure que, pour les images considérées, les résultats des simulations sont peu affectés par les types de conditions aux limites.

Tableau 4.5 : Les modules de Young dans les trois directions (traction simple)

	$E_1$ (GPa)	$E_2$ (GPa)	$E_3$ (GPa)	E (moyen)	Ecart type
AS (porosité 10,8%)	55,7	54,8	54,4	55,0	0,67
AG (porosité 17,8%)	47,0	41,5	44,3	44,5	2,75

En résumé, l'interprétation des résultats relatifs aux deux images AS et AG indique que ces dernières sont quasi parfaitement isotropes. Les conditions aux limites n'ont pas d'influence notable sur les résultats, ce qui suggère que la taille des éléments de volume considérés est suffisamment grande. Dans la suite de ce chapitre, la méthode de détermination des modules "ingénieurs" telle que décrite dans la section 4.5.1.1 sera utilisée.

#### 4.5.2 Evolution du comportement élastique effectif en fonction de la porosité

Des simulations avec des conditions aux limites périodiques ont été réalisées également pour les six variantes issues des deux images AS et AG. Le comportement mécanique de ces variantes est encore une fois très proche de celui d'un matériau parfaitement isotrope. Les tenseurs d'élasticité de ces dernières sont tous présentés dans l'annexe C.

Les modules d'élasticité des six variantes ont été calculés comme dans le cas des images AS et AG et présentés dans Tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Modules élastiques des six variantes

	Porosité (%)	E (GPa)	$\mu$ (GPa)	$\nu$
AS	10,8	55,1	20,2	0,34
AS <sup>1</sup>	7,2	61,0	22,1	0,36
AS <sup>2</sup>	11,1	55,0	20,0	0,34
AS <sup>3</sup>	17,8	44,8	16,2	0,32
AG	17,8	44,6	16,3	0,32
AG <sup>1</sup>	10,3	55,1	19,8	0,34
AG <sup>2</sup>	16,0	47,4	17,1	0,32
AG <sup>3</sup>	22,5	39,6	14,2	0,30

Les modules de Young normalisés (module de Young effectif du matériau sur le module de Young de l'Ag dense ( $E_{\text{eff}}/E_{\text{Ag}}$ )) et les modules de cisaillement normalisés (module de cisaillement effectif du matériau sur le module de cisaillement de l'Ag dense ( $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{Ag}}$ )) des images expérimentales et des six variantes sont représentés sur la Figure 4.13. Les points rouges indiquent les modules obtenus avec les deux images expérimentales initiales. Les points en couleur cyan indiquent les modules des variantes issues de l'image AS et les points en noir indiquent les modules des variantes issues de l'image AG. Ces résultats sont comparés à la borne supérieure de Voigt (loi des mélanges), à l'estimation de Mori-Tanaka et au modèle de Ramakrishnan. Les modules dépendent principalement du taux de porosité et diminuent avec l'augmentation de la porosité. Ces modules sont nettement inférieurs à la borne supérieure de Voigt. Ils sont compris entre le modèle de Mori-Tanaka et modèle analytique de Ramakrishnan.

Les images ayant des taux de porosité très proches ou identiques ( $P_{\text{AS}} = 10,8\%$ ,  $P_{\text{AS}^2} = 11,1\%$ ,  $P_{\text{AG}^1} = 10,3\%$  d'une part ;  $P_{\text{AG}} = 17,8\%$  et  $P_{\text{AS}^3} = 17,8\%$  d'autre part) ont des modules de Young et de cisaillement très proches malgré l'arrangement spatial des pores différent. Ceci semble indiquer que l'arrangement spatial des pores influe très peu sur les propriétés effectives du matériau, dans la gamme des microstructures étudiées.

Ce résultat suggère que, pour les joints d'Ag frittés, le vieillissement thermique n'influencera pas son comportement élastique si l'évolution de la microstructure s'effectue à porosité constante (= densité constante) comme observé expérimentalement dans le chapitre 3.

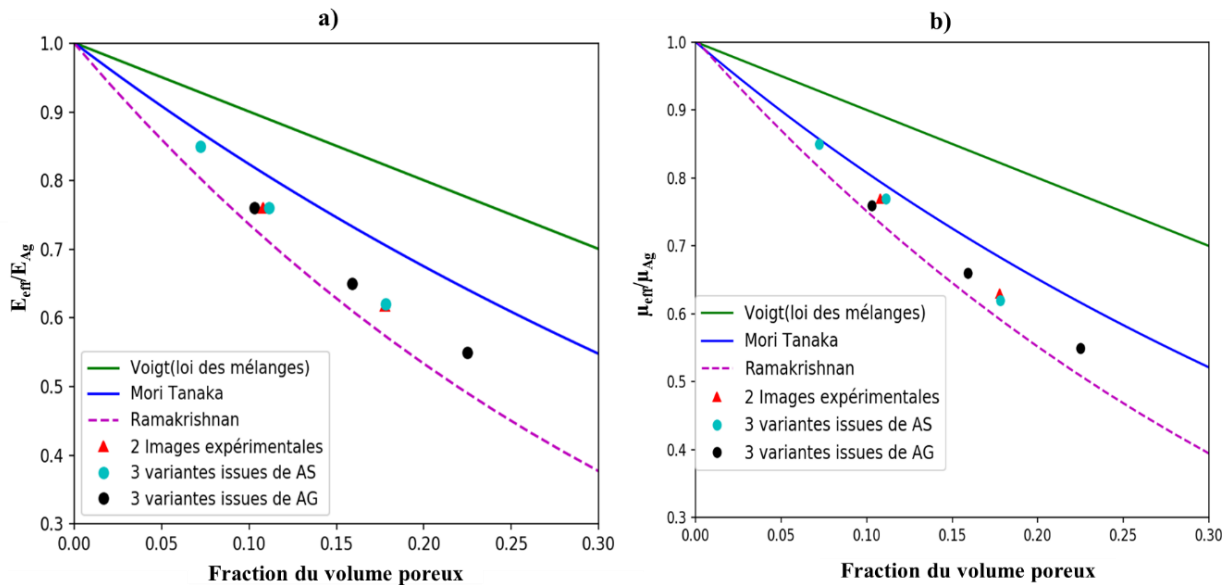


Figure 4.13 : Influence du taux de porosité sur les modules "ingénieurs" comparé à d'autres modèles  
a) le module de Young et b) le module de cisaillement

### 4.5.3 Effet de la distribution et de la morphologie des pores sur les propriétés effectives

Des simulations numériques de traction simple ont aussi été réalisées avec les six images générées avec des pores de forme sphérique. Le module de Young obtenu pour ces six images est présenté dans le Tableau 4.7 (celui des images expérimentales AS et AG est aussi indiqué). On remarque que le module de Young des images virtuelles avec un pore unique et avec des pores périodiques est très légèrement supérieur à celui des images expérimentales (AS et AG) et à celui des images avec des pores sphériques distribués aléatoirement (Tableau 4.7). Ces faibles écarts constatés peuvent provenir d'une erreur de discrétisation (densité de maillage insuffisante) qui pourrait être corrigée en s'inspirant de la procédure proposée par Gatt *et al.* [29]. Néanmoins, ces différences entre les modules, qu'elles résultent réellement d'un effet de microstructure et/ou d'un effet de discrétisation, sont très faibles et peuvent être négligées devant l'effet de la porosité. Ceci signifie une fois de plus que seul le taux de porosité a une influence prépondérante sur le comportement élastique effectif de l'Ag fritté. Ces résultats corroborent ceux présentés à la section précédente : l'évolution de la microstructure poreuse (à porosité constante), n'impactera probablement pas les propriétés effectives élastiques de l'Ag fritté au cours du vieillissement thermique.

Tableau 4.7 : Caractéristiques et module de Young des 8 images

<b>Echantillon</b>	<b>Porosité (%)</b>	<b>E (GPa)</b>
AS	10,8	55,7
AS <sub>-aléatoire</sub>	10,9	56,6
AS <sub>-périodique</sub>	10,6	59,0
AS <sub>-Uniquepore</sub>	10,9	58,2
AG	17,8	47,0
AG <sub>-aléatoire</sub>	17,8	47,1
AG <sub>-périodique</sub>	17,9	49,1
AG <sub>-Uniquepore</sub>	17,8	50,7

#### 4.5.4 Synthèse et discussion

À l'issue des résultats portant sur le comportement élastique effectif de l'Ag fritté, il a été trouvé que ce dernier est quasi parfaitement isotrope. Les résultats obtenus avec les conditions aux limites périodiques et les tractions simples sont très proches. Toutes les simulations réalisées semblent indiquer que les propriétés élastiques du matériau ne dépendent majoritairement que du taux de porosité et très peu de l'arrangement spatial des pores dans la gamme des microstructures investiguées. La Figure 4.14 présente la comparaison de nos résultats relatifs au module de Young, avec les données expérimentales obtenues dans les travaux de [8], [9] et les prédictions des trois modèles de champs moyens décrits précédemment. Il ressort que même si les valeurs exactes obtenues dans notre étude par simulation sont différentes à celles des données expérimentales, la tendance générale est très similaire. On notera également que les données expérimentales correspondent principalement à des porosités comprises entre 20% et 50% alors que les simulations ont été réalisées entre 10% et 20% environ. Il faudra envisager à l'avenir de compléter les données expérimentales et les cas simulés pour permettre une meilleure confrontation. Enfin, le positionnement des résultats numériques par rapport aux courbes de modèles en champs moyens est cohérent avec les résultats de la littérature rapportés par [15], [29] (dans le cas des céramiques poreuses) et par [33] (dans le cas de l'Ag fritté).

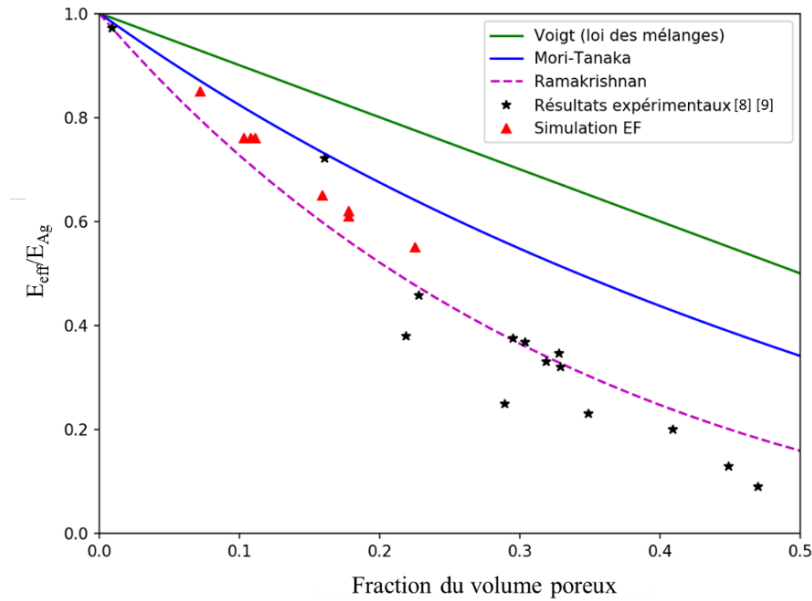


Figure 4.14 : Comparaison entre les résultats obtenus par simulation, les 3 modèles et les valeurs expérimentales pour le module de Young (GPa)

Par ailleurs, les résultats obtenus pour l'image AG présentaient un écart à l'isotropie légèrement plus important que ceux obtenus pour l'image AS. La Figure 4.15, qui présente la variation du taux de porosité surfacique dans les trois directions (i, j, k) du volume 3D des deux images expérimentales en fonction de la profondeur (1 pixel = slice), permet d'apporter une explication à cet écart plus important constaté pour l'image AG. En effet, dans le cas de l'image AG, les porosités présentent des tailles caractéristiques plus élevées que celles de l'image AS, ce qui induit, à l'échelle du volume étudié, des fluctuations assez importantes de la porosité surfacique plus ou moins importante d'une direction à une autre. Pour cette microstructure, le domaine considéré ne constitue probablement pas un VER. On peut imaginer qu'en considérant un volume nettement plus large, ces fluctuations aléatoires s'estompent. Cependant, les dimensions caractéristiques des microstructures utilisées dans cette étude pourraient atteindre l'épaisseur totale d'un joint d'Ag fritté. Dans ce cas, la séparabilité des échelles et l'existence du VER ne seraient pas garanties et les composants réels pourraient présenter un comportement stochastique, comme mentionné également par Su *et al.* [41].

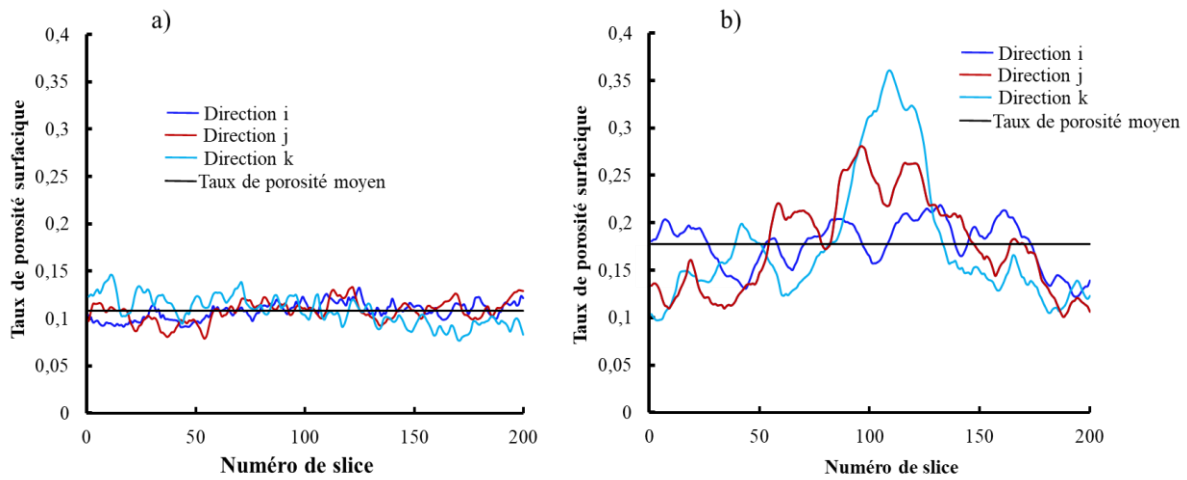


Figure 4.15 : Taux de porosité par slice a) AS et b) AG

Il apparait donc que, même si l'évolution de la structure poreuse de l'Ag fritté au cours du vieillissement n'affecte pas le comportement élastique linéaire, celle-ci pourrait impacter le degré d'anisotropie du matériau, du moins localement. En effet, il a été montré dans le chapitre 3, qu'au cours du vieillissement, les gros pores augmentent globalement leur volume au détriment des petits (jusqu'à un temps critique pour les échantillons revêtus). Ainsi, les tailles caractéristiques des pores augmentent avec le temps. On pourrait alors imaginer qu'au cours du vieillissement, le matériau poreux présentera de plus en plus un écart à l'isotropie important.

#### Remarque sur l'expansion thermique :

Comme mentionné à la fin du paragraphe 4.3, l'homogénéisation peut s'effectuer dans le cas thermoélastique où le comportement local s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} : (\bar{\varepsilon} - \alpha \Delta T \bar{I}) \quad 4.44$$

avec  $\bar{C}$  la matrice d'élasticité de l'Ag (pour un comportement isotrope défini par le module de Young  $E = 72$  GPa et le coefficient de Poisson  $\nu = 0,38$ ) et  $\alpha$  le coefficient d'expansion thermique (CTE) valant  $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

La loi thermoélastique effective s'écrit :

$$\bar{\Sigma} = \langle \bar{\sigma} \rangle = \bar{C}^{eff} : (\bar{E} - \bar{\alpha}^{eff} \Delta T) \quad 4.45$$

Connaissant la matrice d'élasticité effective  $\bar{C}^{eff}$  déterminée préalablement, on peut déterminer le tenseur d'expansion thermique effectif  $\bar{\alpha}^{eff}$  en imposant une déformation macroscopique nulle ( $\bar{E} = \bar{0}$ ) et un incrément de température unitaire ( $\Delta T = 1$ ). Pour les matériaux poreux, on

a vérifié que le CTE effectif est le même que celui de l'Ag, c'est-à-dire que  $\bar{\alpha}^{eff} = \bar{\alpha}$ , comme observé expérimentalement [6].

## 4.6 Analyse de la distribution des contraintes dans le matériau Ag

Précédemment, il a été trouvé que la morphologie et la répartition spatiale des pores n'ont pas un effet prononcé sur le comportement élastique effectif du matériau "Ag fritté". Seul le taux de porosité a une influence prépondérante sur ce dernier. Dans cette section, par des simulations en traction simple (TS) suivant  $\vec{e}_1$ , la distribution des champs locaux dans la matrice "Ag" sera analysée en utilisant les deux microstructures expérimentales initiales (AS et AG) et les six microstructures générées avec des pores sphériques. Il s'agit de quantifier l'effet de la morphologie et de l'arrangement spatial des pores, à porosité constante, sur la distribution des contraintes locales dans l'Ag. Cela permettrait d'identifier les microstructures susceptibles de favoriser le développement de plasticité et/ou d'endommagement à une échelle très locale.

*Remarque :* Comme déjà mentionné, les valeurs de contraintes correspondent à des simulations réalisées, en élasticité linéaire, à une déformation macroscopique axiale unitaire (100% de déformation). Les valeurs de contraintes, atteignant alors des dizaines de GPa, ne sont données qu'à titre de comparaison entre les différentes microstructures.

### 4.6.1 Moyennes et écarts types des contraintes

Le Tableau 4.8 présente la moyenne et l'écart type (STD) des contraintes axiales  $\sigma_{11}$  et de cisaillement  $\sigma_{12}$  déterminées aux points d'intégration dans l'ensemble des éléments correspondant à la phase "Ag" du modèle.

Tableau 4.8 : Moyenne et écart-type des contraintes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{12}$  dans l'Ag

Echantillon	Porosité (%)	$\sigma_{11}$ (GPa)		$\sigma_{12}$ (GPa)	
		$\langle \sigma_{11} \rangle$	STD	$\langle \sigma_{12} \rangle$	STD
AS	10,8	62,5	18,8	9,06E-9	6,12
AS <sub>—aléatoire</sub>	10,9	63,8	17,6	4,19E-8	5,94
AS <sub>—périodique</sub>	10,6	66,0	17,6	1,74E-5	4,06
AS <sub>—uniquepore</sub>	10,9	65,3	19,6	2,53E-5	3,52
AG	17,8	57,2	22,8	4,44E-8	7,53
AG <sub>—aléatoire</sub>	17,8	57,7	22,0	1,71E-7	7,49
AG <sub>—périodique</sub>	17,9	63,3	21,7	-1,57E-6	4,44
AG <sub>—uniquepore</sub>	17,8	62,0	23,8	7,72E-8	3,47

On remarque que les moyennes des contraintes sont de même ordre pour les microstructures ayant des taux de porosité quasiment égaux. À porosité égale, les contraintes axiales pour les microstructures ayant un seul pore centré dans la matrice ou des pores avec une distribution périodique semblent être légèrement supérieures à celles des microstructures obtenues expérimentalement ou celles ayant des pores avec une distribution aléatoire. Les moyennes des contraintes de cisaillement  $\langle \sigma_{12} \rangle$  sont bien nulles pour toutes les 8 microstructures. Cependant, les écarts types de ces contraintes étant non-nul (et non-négligeable), il existe des points dans le modèle ayant localement des contraintes de cisaillement relativement importantes malgré une moyenne nulle. On remarque aussi que ces écarts types sont légèrement plus élevés dans le cas des microstructures réelles et des microstructures avec les pores distribués aléatoirement comparativement aux autres. De plus, alors qu'on impose la même déformation  $E_{11}$  ( $E_{11}=1$ ), on note que  $\langle \sigma_{11} \rangle_{AG}$  est inférieure à  $\langle \sigma_{11} \rangle_{AS}$  dans "Ag" mais l'écart type, et donc la fluctuation des contraintes locales, est légèrement plus importante pour les microstructures de type AG.

#### 4.6.2 Distribution des contraintes dans Ag

Les courbes de la Figure 4.16 présentent la distribution (fonction de densité de probabilité ou *probability density function* (PDF)) des contraintes locales ( $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{12}$ ) et des contraintes équivalentes de Von Mises ( $\sigma_{eq}$ ) dans la matrice "Ag" des deux images de microstructures expérimentales (AS et AG). Toutes les distributions ont des tendances similaires pour les deux microstructures. On remarque que, pour la contrainte de traction  $\sigma_{11}$  et de Von Mises  $\sigma_{eq}$ , les distributions sont non symétriques (Figure 4.16a et c). De plus, les distributions sont plus étroites dans le cas d'AS, indiquant des répartitions de contraintes plus uniformes dans cette dernière. Comme déjà observé au Tableau 4.8, pour une même déformation macroscopique imposée, la contrainte axiale moyenne dans l'Ag pour la microstructure AG  $\langle \sigma_{11} \rangle_{AG}$  est inférieure à celle pour la structure AS  $\langle \sigma_{11} \rangle_{AS}$  mais leurs pics des distributions sont presque à la même valeur de contrainte. Ainsi, si les deux microstructures subissaient la même contrainte axiale macroscopique, c'est l'Ag de la microstructure AG qui subirait localement les contraintes les plus élevées.

La "population" de contraintes proches de 0 MPa résulte des surfaces libres de pores. Elle n'est visible que pour la contrainte axiale  $\sigma_{11}$  (dans la direction de la traction imposée) car les autres contraintes sont nulles en moyenne (cf. par exemple la distribution de  $\sigma_{12}$ ). Celle-ci est plus prononcée dans le cas de la structure AG car elle est plus poreuse. De plus, la morphologie des pores dans la structure AG correspond certainement à une surface de pores par unité de volume



plus importante que dans la structure AS. Notons également que la résolution des images, la densité et le type de maillage associé, sont aussi certainement insuffisants pour capturer très précisément ces détails dans la distribution des contraintes.

Comme déjà constaté dans la section précédente, on remarque qu'il n'y a pas de différence notable entre les distributions des contraintes de cisaillement pour les deux microstructures (Figure 4.16b). Elles sont toutes symétriques, centrées à 0 MPa et présentent une dispersion assez importante, celle-ci étant légèrement plus élevée pour AG.

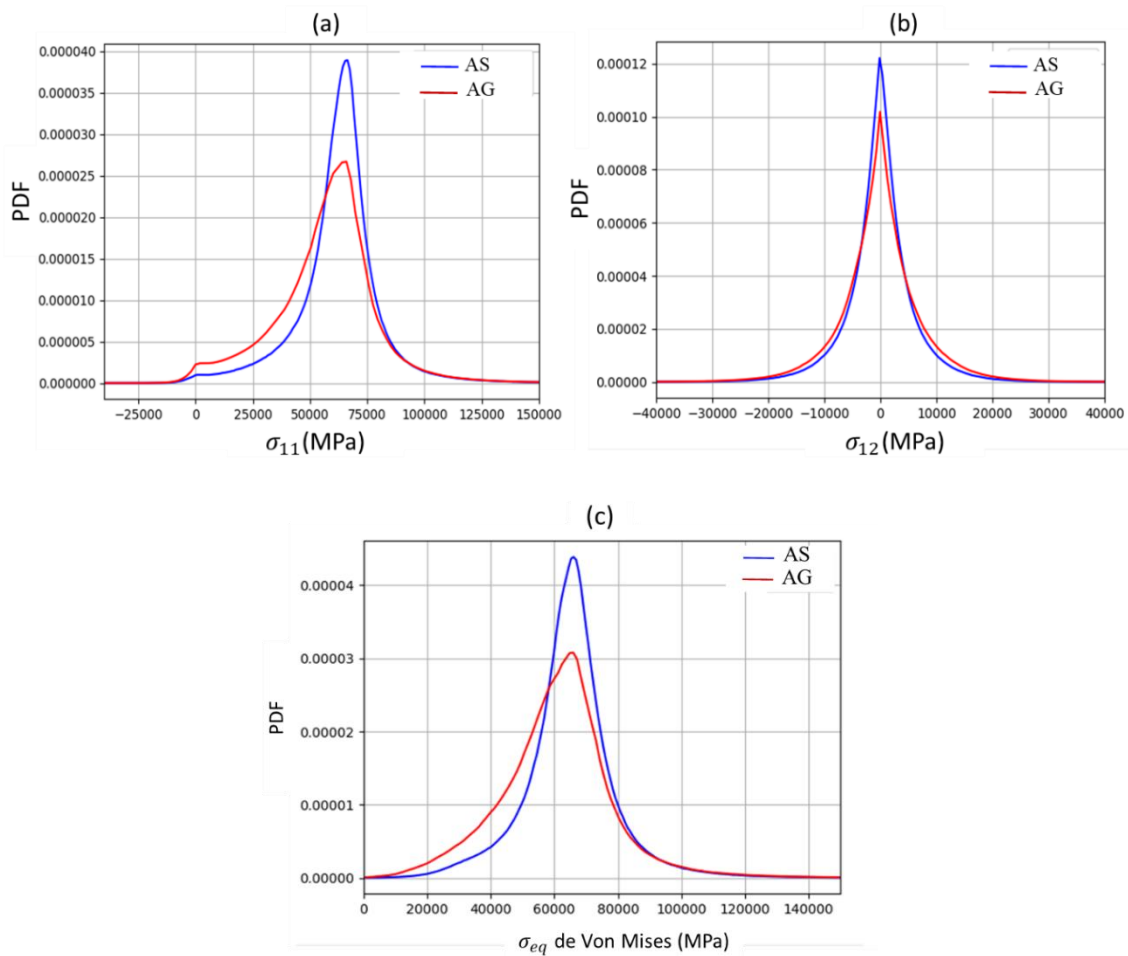


Figure 4.16 : Distribution des contraintes dans le matériau Ag des microstructures AS et AG pour une déformation macroscopique 100% : (a)-  $\sigma_{11}$ , (b)-  $\sigma_{12}$  et (c)  $\sigma_{eq}$

Afin d'étudier l'influence de la morphologie et de l'arrangement spatial des pores sur la répartition des champs locaux, les distributions des contraintes de traction et de Von Mises des deux microstructures expérimentales sont comparées avec celles des microstructures générées numériquement par placement aléatoire de sphères identiques (Figure 4.17). On rappelle que les taux de porosité des microstructures comparées sont quasiment les mêmes (Tableau 4.8). Il

apparaît que les distributions des contraintes sont très similaires pour les microstructures ayant les mêmes taux de porosité. La forme sphérique des pores des microstructures générées n'a pas d'influence notable sur les distributions.

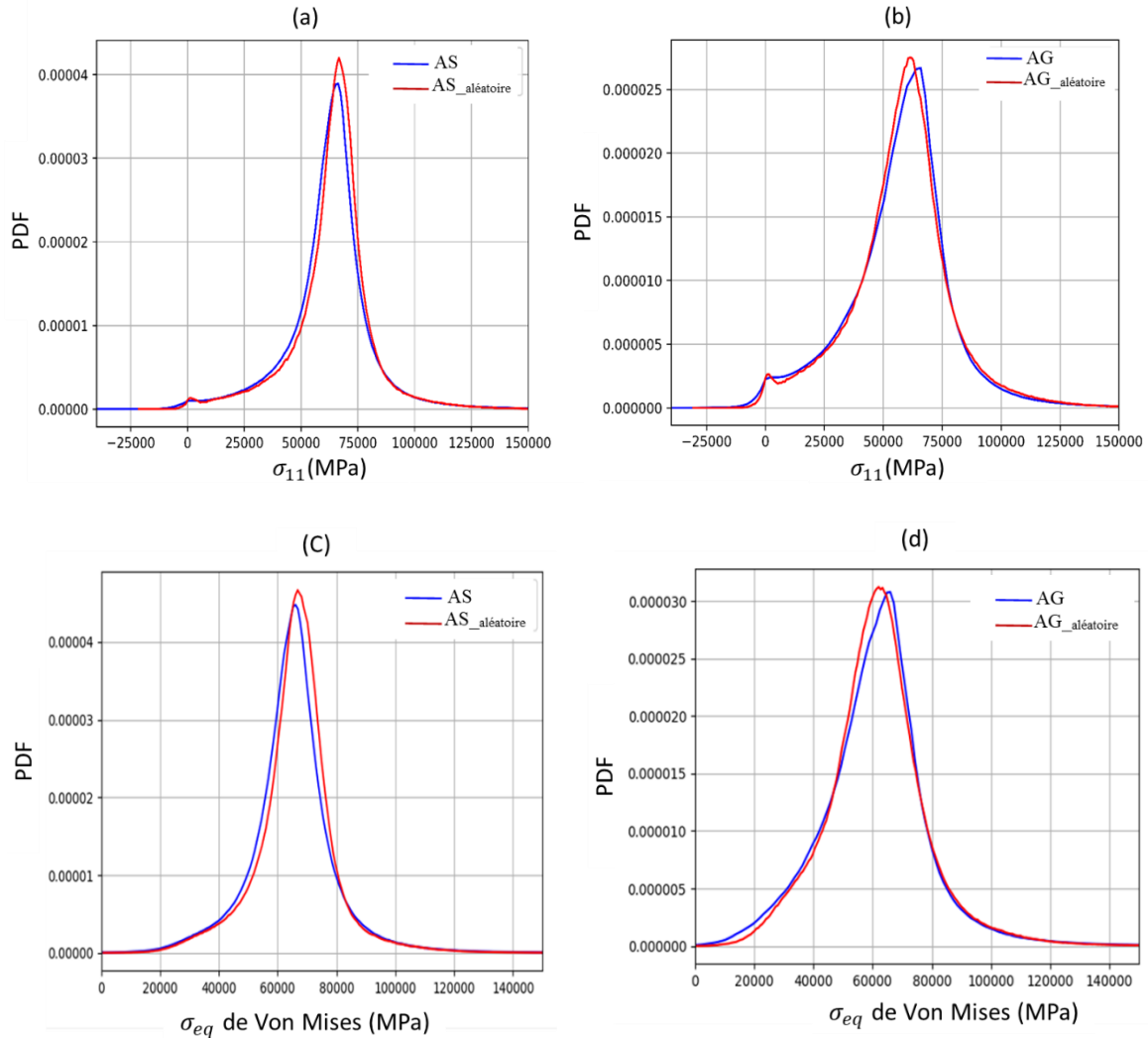


Figure 4.17 : Comparaisons des distributions des contraintes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{eq}$  dans le matériau Ag pour une déformation macroscopique 100% : (a), (c)- porosité  $\approx 10,8\%$  et (b),(d)-porosité  $\approx 17,8\%$

La Figure 4.18 illustre deux exemples de cartographie des contraintes. La couleur bleue dans la cartographie correspond aux pores où les contraintes sont quasi-nulles. On peut remarquer que les contraintes locales sont plus importantes aux interfaces pores/Ag que dans la matrice Ag.

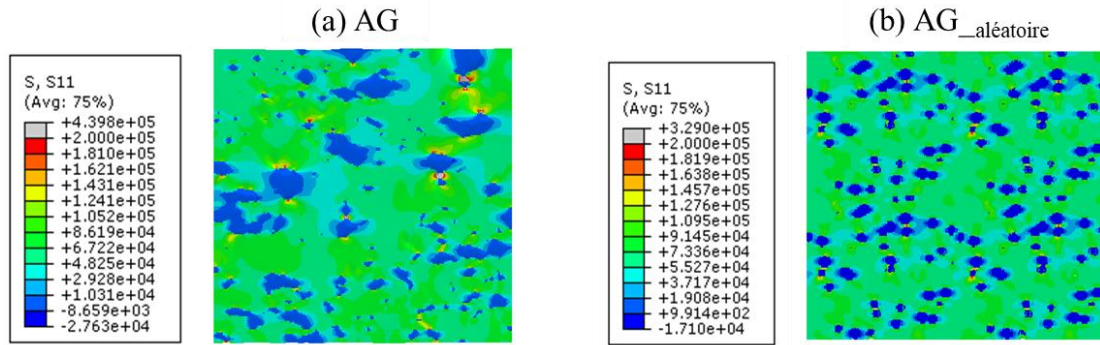


Figure 4.18 : Exemple de cartographie des contraintes  $\sigma_{11}$  (MPa) pour une déformation macroscopique 100% : (a) AG et (B) AG\_aléatoire

Les courbes de la Figure 4.19 présentent les distributions des contraintes dans la direction de traction et celles de Von Mises des microstructures AS, AG et des microstructures générées numériquement avec un unique pore ou avec des pores distribués périodiquement.

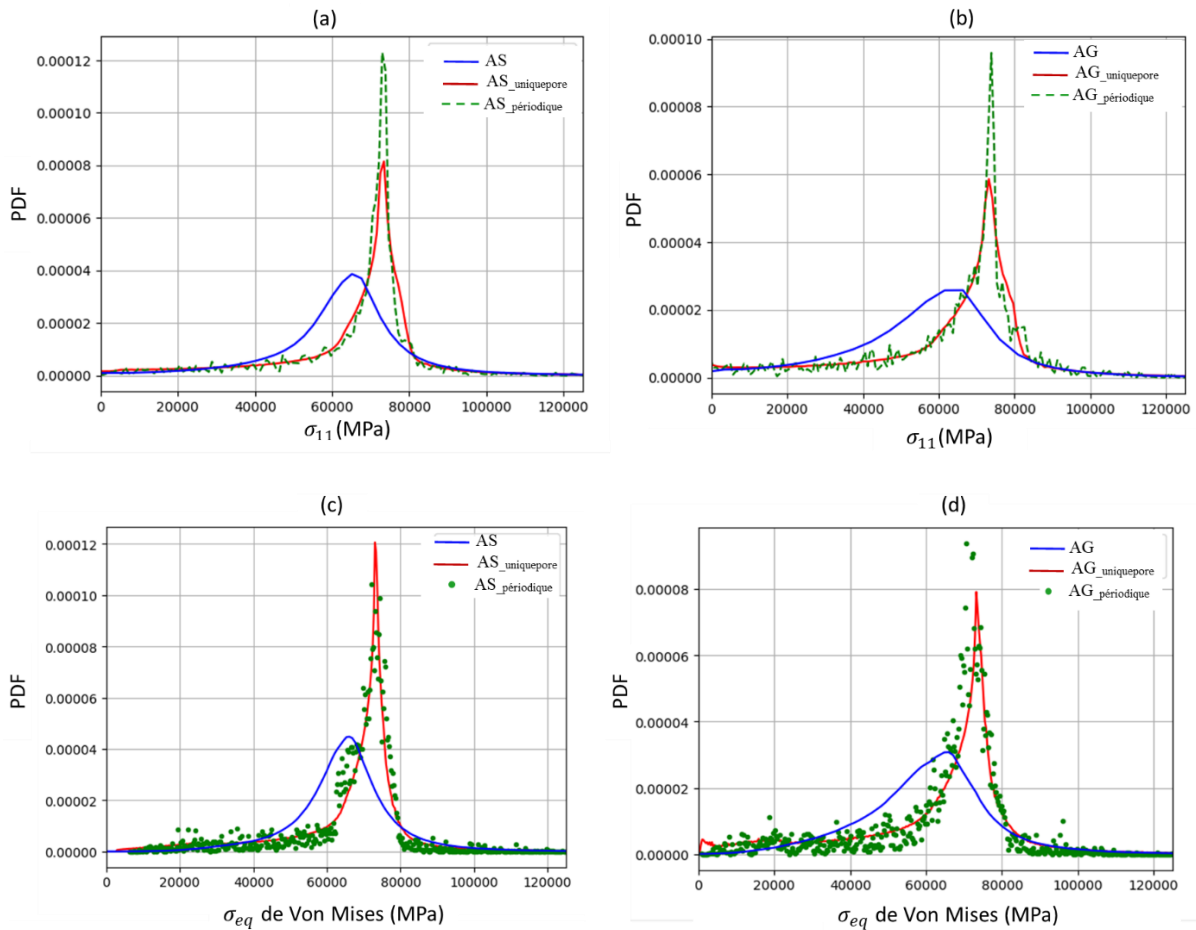


Figure 4.19 : Comparaison des distributions des contraintes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{eq}$  dans le matériau Ag pour une déformation macroscopique de 100% (a), (c)- porosité  $\approx 10,8\%$  et (b),(d)-porosité  $\approx 17,8\%$

Contrairement aux résultats précédents, on remarque une différence notable entre les distributions obtenues pour les microstructures expérimentales et celles générées. Les pics des distributions des microstructures expérimentales sont plus faibles que ceux des microstructures générées. Les distributions des deux microstructures générées ont des pics qui sont centrés à des valeurs quasiment égales et sont plus étroites, indiquant des répartitions de contraintes plus uniformes. Les fluctuations observées sur la distribution des champs locaux des microstructures générées numériquement avec des pores périodiques sont dus certainement à la répétition des mêmes valeurs de contraintes dans chaque motif périodique, correspondant à un effet d'échantillonnage du champ de contrainte lié à la taille des éléments choisis et aux dimensions du motif périodique.

Ces résultats illustrent le fait que, même si le comportement élastique effectif de l'Ag fritté n'est pas affecté par la morphologie et l'arrangement spatial des pores, ces derniers semblent influencer sa réponse locale. Il apparaît donc que, pour des études ultérieures dans le domaine non linéaire nécessitant la génération des microstructures numériques, il serait important de tenir compte de la morphologie et de l'arrangement spatial des pores dans la matrice "Ag". Cependant, un placement aléatoire de sphères identiques, avec l'autorisation des intersections, permet de capturer une distribution de contraintes similaire à celle obtenue avec les microstructures expérimentales. L'utilisation de telles microstructures, relativement simples à générer, pourrait alors faire sens pour de futures études.

### 4.6.3 Prédiction de la limite d'élasticité macroscopique

On propose ici, en exploitant les distributions des contraintes de Von Mises simulées au sein de l'Ag dans le régime élastique linéaire, de définir une limite d'élasticité macroscopique du matériau poreux. Pour ce faire, l'approche suivie s'inspire des travaux de Brenner *et al.* [47] et de Lavergne *et al.* [48] dans le cas de polycristaux (voir également [49]). La limite d'élasticité macroscopique  $\Sigma_0(f_p)$  correspond à la valeur de la contrainte axiale macroscopique  $\Sigma_{11}$  pour laquelle le critère de plasticité local est atteint dans un volume de matériau correspondant à une fraction volumique donnée, notée  $f_p$  (pour fraction volumique "plastifiée"). Alors que, dans le cas des microstructures polycristallines [47]–[49], ce critère de plasticité local correspond à la loi de Schmid, l'Ag est ici supposé obéir au critère de Von Mises, *i.e.* le critère est atteint lorsque  $\sigma_{eq} = \sigma_0$  (avec  $\sigma_0$  la limite d'élasticité locale de l'Ag dense).

Comme souligné par [47], si  $f_p$  est trop faible (imaginons la situation extrême où elle correspondrait à 1 seul élément fini), la limite d'élasticité obtenue, qui serait par ailleurs assez faible, dépendrait beaucoup de la microstructure particulière considérée et surtout de son maillage. A l'opposé, si la valeur de  $f_p$  retenue est trop importante, cette définition de la limite d'élasticité basée sur les champs obtenus dans le régime élastique linéaire serait sans doute une approximation trop forte, car le développement de la plasticité aura conduit à une redistribution des contraintes.

D'un point de vue pratique, la limite d'élasticité macroscopique  $\Sigma_0$  en fonction de la fraction volumique  $f_p$  "plastifiée" est obtenue à partir des listes de valeurs locales de contraintes de Von Mises au sein de l'Ag. Celles-ci sont obtenues dans le cas de simulations avec un chargement de traction simple pour une déformation macroscopique unitaire correspondant à une contrainte axiale macroscopique  $\Sigma_{11}$ . Pour ce niveau de chargement (arbitraire), on détermine pour chaque  $f_p$ , la contrainte de Von Mises seuil  $\sigma_{eqc}(f_p)$  dépassée par un nombre d'élément d'Ag correspondant à une fraction volumique  $f_p$  du volume simulé. Par linéarité, on relie la contrainte axiale  $\Sigma_{11}$  à celle qu'il faut appliquer pour que  $\sigma_{eqc}(f_p) = \sigma_0$ , *i.e.* :

$$\Sigma_0(f_p) = \Sigma_{11} \times \frac{\sigma_0}{\sigma_{eqc}(f_p)} \quad 4.46$$

La Figure 4.20 représente l'évolution de la limite d'élasticité macroscopique  $\Sigma_0$  en fonction de la fraction volumique "plastifiée"  $f_p$  dans le cas des microstructures expérimentales AS et AG, ainsi que des microstructures synthétiques obtenues par placement aléatoire de sphères identiques. En se basant sur les travaux expérimentaux [8], [50], la valeur de la limite d'élasticité locale  $\sigma_0$  a été fixée à 100 MPa.

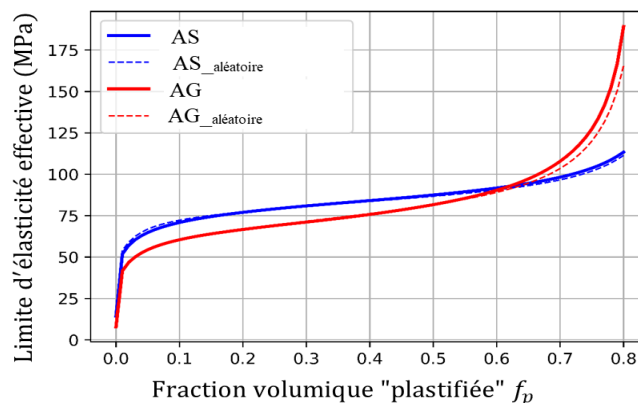


Figure 4.20 : Evolution de la limite d'élasticité macroscopique  $\Sigma_0$  en fonction de la fraction volumique "plastifiée"  $f_p$

On note que la limite d'élasticité macroscopique croît de façon monotone avec  $f_p$ . La limite d'élasticité des microstructures les plus poreuses (type AG) est inférieure à celle obtenue pour les microstructures de type AS, du moins tant que  $f_p$  reste inférieure à  $\sim 0,6$ . Les courbes obtenues avec les images expérimentales et avec celles générées se superposent quasiment (ce qui est tout à fait normal, cela résulte du fait que les distributions de contraintes sont quasi-similaires, comme remarqué à la Figure 4.17).

Dans une plage de  $f_p$  allant de 10% à 40%, la limite d'élasticité obtenue croît quasi-linéairement (d'environ 70 MPa à 85 MPa dans le cas AS, et d'environ 60 MPa à 75 MPa dans le cas AG). Les valeurs précises obtenues pour  $f_p = 5\%$ , 10%, 20% et 40% sont reportées dans le Tableau 4.9 (les données pour les microstructures avec répartition périodique de sphères et à sphère unique sont aussi indiquées). Il apparaît que l'arrangement spatial, la taille et la morphologie des pores n'ont pas d'influence forte sur la limite d'élasticité macroscopique obtenue pour  $f_p = 20\%$  et 40%. Les différences entre les microstructures de même porosité sont plus marquée pour pour  $f_p = 5\%$  et 10%, ce qui semble traduire une plus forte influence de la microstructure pour les premiers stades de la déformation plastique.

Tableau 4.9 : Limites d'élasticité macroscopiques des différentes microstructures en fonction de la fraction volumique plastifiée en MPa

Échantillon	Porosité (%)	$\Sigma_0(f_p = 5\%)$	$\Sigma_0(f_p = 10\%)$	$\Sigma_0(f_p = 20\%)$	$\Sigma_0(f_p = 40\%)$
AS	10,8	64,82	70,88	77,01	84,11
AS <sub>—aléatoire</sub>	10,9	66,86	72,25	77,27	83,62
AS <sub>—périodique</sub>	10,6	75,38	77,03	79,04	82,01
AS <sub>—uniquepore</sub>	10,9	70,97	75,22	78,06	80,66
AG	17,8	54,44	60,46	66,66	75,74
AG <sub>—aléatoire</sub>	17,8	54,22	60,21	66,85	76,26
AG <sub>—périodique</sub>	17,9	62,73	64,11	65,78	68,25
AG <sub>—uniquepore</sub>	17,8	59,68	64,51	67,92	72,09

#### 4.7 Vers l'étude de configurations plus réalistes

Dans cette dernière partie, afin d'illustrer certaines perspectives, de premiers résultats obtenus pour deux autres configurations plus réalistes sont brièvement présentés. La première concerne l'évaluation et l'analyse des contraintes locales à proximité des pores, et de leur rôle sur les évolutions microstructurales. La simulation a été réalisée au sein d'une petite région extraite

d'une image de tomographie présentée au chapitre 3, mieux résolue que celles utilisées pour les simulations présentées jusqu'ici, et dont l'évolution temporelle a été caractérisée. La seconde configuration porte sur l'évaluation des contraintes d'origine thermique se développant dans un joint d'Ag poreux au sein d'un système composé de plusieurs couches de matériaux.

#### 4.7.1 Contraintes locales et évolution microstructurale ?

On s'intéresse ici à la simulation des contraintes locales et à leur rôle sur l'évolution de la structure poreuse au cours du vieillissement. Il s'agit de réaliser des simulations de traction simple suivant la direction  $\vec{e}_1$  sur des petits clusters de pores dont l'évolution au cours du vieillissement a été caractérisée au chapitre 3. On cherchera à identifier si les champs locaux de contraintes aident à comprendre ou expliquer l'évolution de la microstructure au cours du vieillissement. On rappelle que lors du vieillissement, les contraintes développées dans le matériau revêtu du Cu par exemple, sont celles de compression et sont d'ordre thermique. L'utilisation ici d'un chargement de traction simple permet d'illustrer la faisabilité d'évaluation des contraintes locales dans les régions locales extraites des images tomographiques obtenus au chapitre 3. Des essais mécaniques seront aussi naturellement réalisés en traction dans les études futures. Pour mieux simuler les contraintes d'origine thermique, il faut imaginer d'autres conditions aux limites ou d'autres configurations d'études, telle que celle décrite au paragraphe 4.7.2.

La Figure 4.21 présente l'évolution d'un cluster de pore au sein d'une petite région de  $40 \times 40 \times 40$  voxels extrait de l'échantillon  $200^\circ\text{C}$  E-Cu (cf. chapitre 3). Le cluster est composé de 2 pores à l'instant initial ( $t=0$ ). Au cours du vieillissement à  $t = 106$  minutes, les deux pores se joignent pour former un seul pore et à  $t = 135$  minutes, celui-ci se sépare en 4 pores.

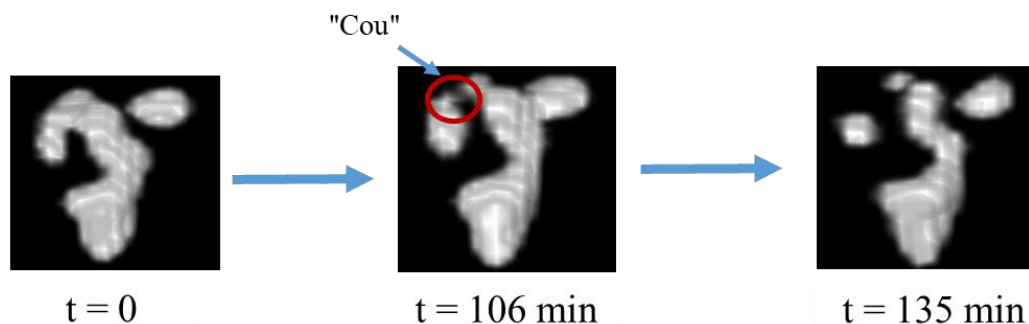


Figure 4.21 : Evolution d'un exemple cluster (vieillissement à  $200^\circ\text{C}$ )

La Figure 4.22 montre la cartographie des contraintes après la simulation d'une traction sur le cluster à l'instant  $t = 0$  et sur celui à l'instant  $t = 106$  minutes (les pores sont en bleus sur la

cartographie). Même si l'analyse des champs de contraintes n'est pas aisée dans le cas d'une microstructure réelle 3D très complexe, il apparaît que les contraintes locales sont très importantes dans certaines zones des pores. Ces zones sont souvent au niveau des "cous" des pores (partie où l'épaisseur du pore est faible (voir Figure 4.21)). Il a été observé dans le chapitre 3 que la séparation des pores en plusieurs au cours du vieillissement thermique s'opère souvent à ces endroits. Ceci illustre la capacité éventuelle des simulations à aider à la compréhension de l'évolution de la structure poreuse si la microstructure est représentative d'une vraie microstructure expérimentale. Des futures études pourraient être réalisées dans ce sens.

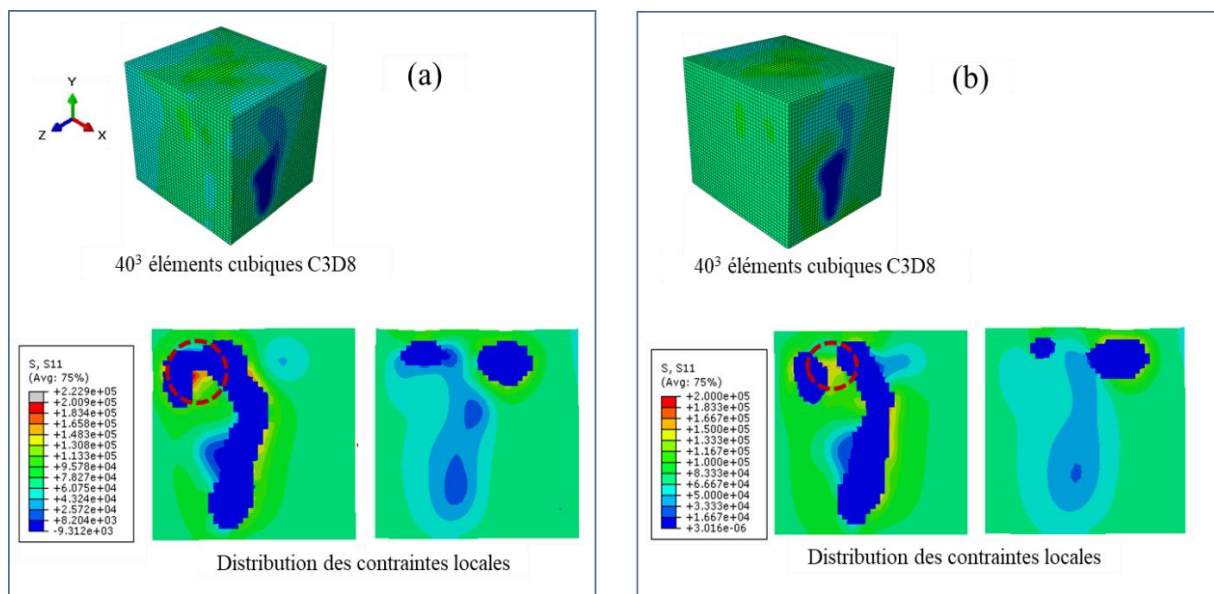


Figure 4.22 : Distribution des contraintes locales dans le cluster (section du volume 3D) (a)  $t = 0$  min et (b)  $t = 106$  min

#### 4.7.2 Simulation des contraintes thermiques sur un système Cu/Ag poreux/Cu

On rappelle que, dans un système réel, les contraintes développées dans l'Ag fritté sont d'origine thermique dues à l'environnement complexe des systèmes électroniques présentant plusieurs matériaux avec des CTE différents (cf. chapitre 1). Afin de se rapprocher d'un système réel, nous proposons ici de réaliser des simulations sur des tri-couches Cu/Ag fritté/Cu en appliquant un chargement thermique. L'objectif principal de ces simulations est de tester les outils numériques mis en place dans cette étude pour ces cas de figure. Il s'agira d'utiliser ces outils pour approfondir ces types de simulations ultérieurement. Pour ce faire, les deux images expérimentales AS et AG ont été modifiées en assignant les propriétés du Cu aux 50 premiers voxels et aux 50 derniers voxels des deux images dans la direction Z. Ainsi, on obtient des



images tri-couches Cu/Ag fritté/Cu avec une épaisseur d'Ag fritté de 100 voxels (Figure 4.23). La porosité dans les 2 tri-couches issus d'AS et d'AG est de 11,2% et de 18,7% respectivement.

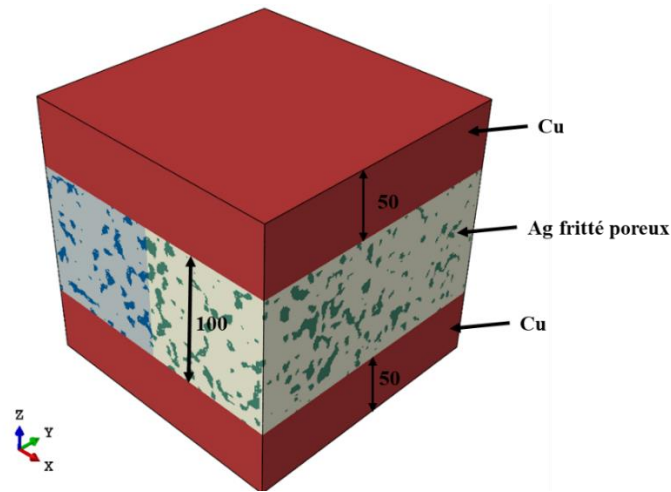


Figure 4.23 : Exemple de tri-couche Cu/Ag fritté/Cu issue de la transformation de l'image AS

Les conditions aux limites ont consisté à bloquer les déplacements normaux des faces  $X_0$ ,  $Y_0$  (conditions de symétrie), le nœud à l'origine étant bloqué et les autres faces étant libres. Le domaine est soumis à une augmentation de température uniforme  $\Delta T$ . Le CTE  $\alpha$  choisi pour l'Ag et le Cu est respectivement de  $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $17,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . La Figure 4.24 montre les champs de contraintes  $\sigma_{xx}$  développés dans les tri-couches pour  $\Delta T = 3000^\circ\text{C}$  (cette valeur particulièrement importante a été prise pour des raisons d'ordre numérique, on se rapportera à une température plus réaliste, *i.e.*  $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ , par linéarité de la solution).

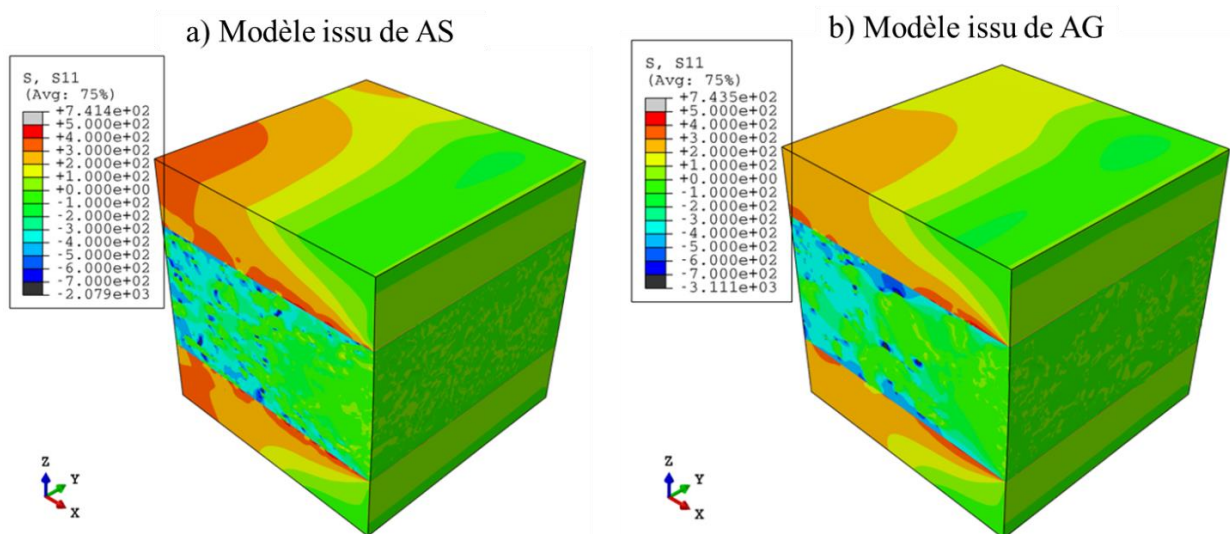


Figure 4.24 : Modèles tri-couches après simulation (contrainte  $\sigma_{xx}$  en MPa)

Afin de s'affranchir des effets des frontières libres, l'analyse des contraintes a été réalisée uniquement sur le quart du volume du matériau poreux (régions de  $100 \times 100 \times 100$  voxels représentées en bleu clair et foncé sur la Figure 4.23), le plus éloigné des surfaces. La fraction volumique de pores dans ces quarts de volumes issus des images AS et AG sont respectivement de 11,7% et 17,03%.

Le Tableau 4.10 présente la moyenne des contraintes dans l'Ag dans les trois directions ainsi que leur écart type. On peut noter que ces moyennes sont bien toutes négatives pour les deux tri-couches. Les moyennes dans les deux premières directions  $\langle \sigma_{11} \rangle$  et  $\langle \sigma_{22} \rangle$  sont très proches et sont supérieures à  $\langle \sigma_{33} \rangle$ . Alors qu'on impose le même chargement thermique pour les deux modèles, on note que les moyennes des contraintes dans le modèle issu d'AS sont plus importantes que celles dans modèle issu d'AG. Cependant, les écarts types des contraintes, et donc la fluctuation des contraintes locales, est légèrement plus importante pour le modèle issu d'AG. Ces mêmes constats ont été observés dans le cas des simulations avec des chargements mécaniques (cf. § 4.6).

Tableau 4.10 : Moyenne et écart type des contraintes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$  pour  $\Delta T = 300^\circ\text{C}$

Échantillon	P (%)	$\sigma_{11}$ (MPa)		$\sigma_{22}$ (MPa)		$\sigma_{33}$ (MPa)	
		$\langle \sigma_{11} \rangle$	STD	$\langle \sigma_{22} \rangle$	STD	$\langle \sigma_{33} \rangle$	STD
AS tri-couche	11,7	-33,75	9,78	-34,06	10,05	-8,75	4,52
AG tri-couche	17,03	-28,55	12,64	-31,37	11,29	-7,89	5,68

Dans les systèmes réels, les matériaux de report ont des épaisseurs dans la direction Z souvent négligeables devant les longueurs dans les directions X et Y (cf. chapitre 1). Enfin d'estimer l'erreur commise dans notre étude en utilisant des tri-couches cubiques, des simulations ont été réalisées sur des tri-couches avec des épaisseurs dans la direction Z cinq fois inférieures aux longueurs dans les deux autres directions. Des matériaux uniques homogénéisés ont été utilisés à la place du milieu poreux avec des propriétés effectives déduites des résultats des simulations réalisées à la section 4.5.4. Des conditions aux limites identiques à celles présentées précédemment ont été utilisées avec un chargement thermique de  $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ . Compte tenu de la symétrie supplémentaire suivant Z, seul  $1/8^{\text{ème}}$  de la structure a été modélisé (Figure 4.25)

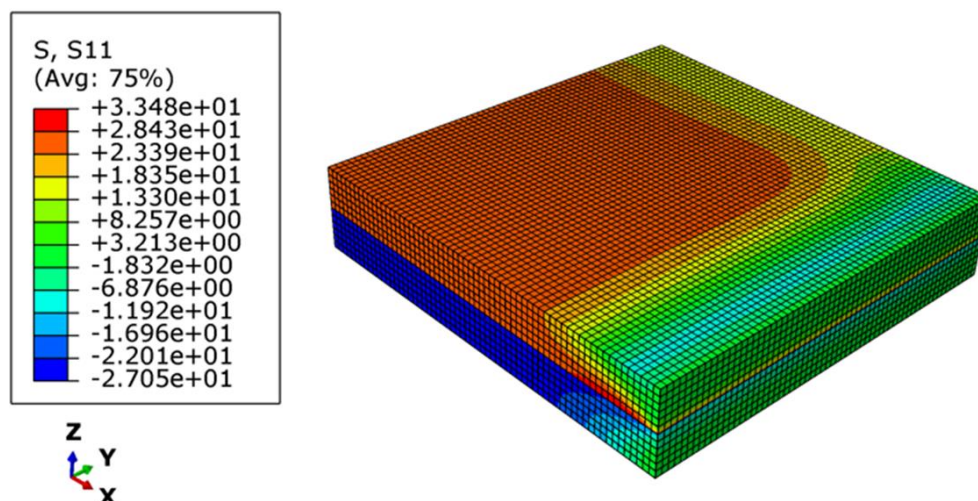


Figure 4.25 : 1/8<sup>ème</sup> de la tri-couche AS<sup>(hom)</sup> simulée (contrainte  $\sigma_{xx}$  en MPa)

Dans le Tableau 4.11, les moyennes des contraintes ("loin" des frontières libres) dans les trois directions des matériaux homogénéisés avec des faibles épaisseurs sont comparées aux résultats issus des tri-couches cubiques, c'est-à-dire aux moyennes des contraintes dans le quart de joint poreux en bleu sur la Figure 4.23 (différentes de celle du Tableau 4.10 reportant les contraintes moyennes dans l'Ag uniquement). On peut remarquer qu'il n'y a pas de différence importante entre les valeurs des contraintes dans les directions X et Y dans les matériaux (présentant des propriétés effectives élastiques identiques). Les moyennes des contraintes dans la direction Z sont bien presque égales à zéro pour les tri-couches avec des faibles épaisseurs, ce qui n'est pas le cas pour les tri-couches cubiques. Ces résultats suggèrent que dans les systèmes réels, l'épaisseur de la structure d'assemblage impactera principalement les contraintes dans la direction Z (ce qui est tout à fait normal) mais n'aura pas d'influence notable sur les contraintes pouvant être développées dans le plan (X, Y).

Tableau 4.11 : Comparaisons des contraintes moyennes dans les tri-couches cubiques et dans les tri-couches avec des épaisseurs faibles

Échantillon	$\sigma_{11}$ (MPa)	$\sigma_{22}$ (MPa)	$\sigma_{33}$ (MPa)
AS tri-couche (cubique)	-29,80	-30,07	-7,75
AS <sup>(hom)</sup> tri-couche (épaisseur faible)	-31,51	-31,51	-0,06
AG tri-couche (cubique)	-23,68	-26,02	-6,42
AG <sup>(hom)</sup> tri-couche (épaisseur faible)	-25,97	-25,97	-0,05

## **4.8 Conclusion**

Les simulations réalisées dans ce chapitre sur les microstructures expérimentales et virtuelles ont permis d'étudier l'influence de la structure poreuse sur les propriétés élastiques effectives. Les tenseurs de rigidités obtenus pour les différentes simulations sont proches de celui d'un matériau parfaitement isotrope. Les résultats dans ces travaux se sont montrés en bon accord avec les données expérimentales et les modèles en champs moyens dans la gamme de porosité investiguée. Les propriétés élastiques effectives des microstructures étudiées dépendent principalement du taux de porosité et très peu de la morphologie et de l'arrangement spatial des pores. Ceci suggère que, pour les joints d'Ag frittés, le vieillissement thermique n'influencera pas son comportement élastique si l'évolution de la microstructure s'effectue à porosité constante comme observé expérimentalement dans le chapitre 3.

Les distributions de contraintes locales au sein de l'Ag ont été évaluées et analysées, dans le régime élastique linéaire, pour les différentes microstructures expérimentales et générées étudiées. En s'inspirant de travaux de la littérature, une définition de la limite d'élasticité macroscopique de l'Ag poreux, associée à une fraction volumique dite "plastifiée", a été proposée. Dans la gamme de microstructures considérées, il ressort que, plus la microstructure est aléatoire et désordonnée, avec une dispersion de la taille de pores, plus la dispersion du champ de contraintes sera importante, favorisant une activation plus précoce de la plasticité locale. Cependant, nous avons constaté que, pour une même porosité, la distribution des contraintes obtenue pour les microstructures expérimentales est très proche de celle obtenue pour les microstructures générées par placement de sphères identiques, avec une intersection entre sphères autorisée. Ce type de microstructure, simple à générer, pourrait être utilisé avantageusement pour de futures études.

Enfin, les simulations réalisées sur des configurations plus réalistes dans la dernière partie de ce chapitre ont permis d'illustrer la faisabilité d'utilisation des outils numériques pour aider à la compréhension des évolutions microstructurales au cours du vieillissement mais aussi pour mieux évaluer les contraintes d'origine thermique se développant localement dans un joint d'Ag poreux au sein d'un système multicouche plus représentatif des configurations industrielles. Il faudrait donc se baser sur les premiers résultats obtenus dans cette dernière partie pour approfondir des futures études sur ces configurations plus réalistes.

## 4.9 Références bibliographiques

- [1] K. Ishizaki, S. Komarneni, et M. Nanko, *Porous Materials: Process technology and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, et B.-L. Su, « Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n° 2, p. 481-558, janv. 2017, doi: 10.1039/C6CS00829A.
- [3] Y. K. Chen-Wiegart *et al.*, « Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 12, p. 4972-4981, juill. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.05.012.
- [4] J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen, et J. Erlebacher, « Oxygen reduction in nanoporous metal-ionic liquid composite electrocatalysts », *Nat. Mater.*, vol. 9, n° 11, p. 904-907, nov. 2010, doi: 10.1038/nmat2878.
- [5] Y. Yu *et al.*, « Li Storage in 3D Nanoporous Au-Supported Nanocrystalline Tin », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 21, p. 2443-2447, 2011, doi: 10.1002/adma.201004331.
- [6] A. A. Wereszczak, D. J. Vuono, H. Wang, M. K. Ferber, et Z. Liang, « Properties of Bulk Sintered Silver As a Function of Porosity », Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), juin 2012. doi: 10.2172/1041433.
- [7] G. Bai, « Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection », *Thèse de doctorat, Virginia State University*, oct. 2005.
- [8] V. Caccuri, « Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance: influence du vieillissement. », *Thèse Dr. ISAE-ENSMA*, 2014.
- [9] S. Zabihzadeh, S. Van Petegem, M. Holler, A. Diaz, L. I. Duarte, et H. Van Swygenhoven, « Deformation behavior of nanoporous polycrystalline silver. Part I: Microstructure and mechanical properties », *Acta Mater.*, vol. 131, p. 467-474, juin 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.04.021.
- [10] M. Bornert, T. Bretheau, et P. Gilormini, *Homogénéisation en mécanique des matériaux, Tome 1 : Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*. Hermes science, 2001. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00112720>
- [11] L. Dormieux, D. Kondo, et F.-J. Ulm, *Microporomechanics*, août 2006, doi: 10.1002/0470032006.

- [12] N. Ramakrishnan et V. S. Arunachalam, « Effective elastic moduli of porous solids », *J. Mater. Sci.*, vol. 25, n° 9, p. 3930-3937, sept. 1990, doi: 10.1007/BF00582462.
- [13] Z. Hashin, « Closure to “Discussion of ‘The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials’” (1962, ASME J. Appl. Mech., 29, p. 765) », *J. Appl. Mech.*, vol. 29, n° 4, p. 765-766, déc. 1962, doi: 10.1115/1.3640683.
- [14] Z. Hashin et S. Shtrikman, « A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, n° 2, p. 127-140, mars 1963, doi: 10.1016/0022-5096(63)90060-7.
- [15] S. M. Imani, A. M. Goudarzi, S. M. Rabiee, et M. Dardel, « The modified Mori-Tanaka scheme for the prediction of the effective elastic properties of highly porous ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 14, p. 16489-16497, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.066.
- [16] X. Haller, Y. Monerie, S. Pagano, et P.-G. Vincent, « Propriétés élastiques effectives des matériaux nanoporeux à cavités sphériques et sphéroïdales - Comportement des matériaux nanoporeux », *Matér. Tech.*, vol. 103, n° 3, Art. n° 3, 2015, doi: 10.1051/mattech/2015021.
- [17] J. J. Timothy et G. Meschke, « A cascade continuum micromechanics model for the effective elastic properties of porous materials », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 83, p. 1-12, avr. 2016, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2015.12.010.
- [18] H. Moulinec et P. Suquet, « A FFT-Based Numerical Method for Computing the Mechanical Properties of Composites from Images of their Microstructures », in *IUTAM Symposium on Microstructure-Property Interactions in Composite Materials*, Dordrecht, 1995, p. 235-246. doi: 10.1007/978-94-011-0059-5\_20.
- [19] T. Mura, « General theory of eigenstrains », in *Micromechanics of defects in solids*, T. Mura, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, p. 1-73. doi: 10.1007/978-94-009-3489-4\_1.
- [20] B. Wang, G. Fang, S. Liu, M. Fu, et J. Liang, « Progressive damage analysis of 3D braided composites using FFT-based method », *Compos. Struct.*, vol. 192, p. 255-263, mai 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.02.040.

- [21] J. C. Michel, H. Moulinec, et P. Suquet, « Effective properties of composite materials with periodic microstructure: a computational approach », *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 172, n° 1, p. 109-143, avr. 1999, doi: 10.1016/S0045-7825(98)00227-8.
- [22] H. Moulinec et P. Suquet, « Comparison of FFT-based methods for computing the response of composites with highly contrasted mechanical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 338, p. 58-60, oct. 2003, doi: 10.1016/S0921-4526(03)00459-9.
- [23] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, et D. Jeulin, « Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 40, n° 13, p. 3647-3679, juin 2003, doi: 10.1016/S0020-7683(03)00143-4.
- [24] T. Gereke, S. Malekmohammadi, C. Nadot-Martin, C. Dai, F. Ellyin, et R. Vaziri, « Multiscale Stochastic Modeling of the Elastic Properties of Strand-Based Wood Composites », *J. Eng. Mech.*, vol. 138, n° 7, p. 791-799, juill. 2012, doi: 10.1061/(ASCE)EM.1943-7889.0000381.
- [25] S. Malekmohammadi, B. Tressou, C. Nadot-Martin, F. Ellyin, et R. Vaziri, « Analytical micromechanics equations for elastic and viscoelastic properties of strand-based composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 48, n° 15, p. 1857-1874, juin 2014, doi: 10.1177/0021998313490977.
- [26] L. Signor *et al.*, « Evolution of the Thermal Conductivity of Sintered Silver Joints with their Porosity Predicted by the Finite Element Analysis of Real 3D Microstructures », *J. Electron. Mater.*, vol. 47, n° 7, p. 4170-4176, juill. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6253-2.
- [27] T. Kanit, F. N'Guyen, S. Forest, D. Jeulin, M. Reed, et S. Singleton, « Apparent and effective physical properties of heterogeneous materials: Representativity of samples of two materials from food industry », *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 195, n° 33, p. 3960-3982, juill. 2006, doi: 10.1016/j.cma.2005.07.022.
- [28] S. Lejeunes et S. Bourgeois, « Une Toolbox Abaqus pour le calcul de propriétés effectives de milieux hétérogènes », *10e colloque national en calcul des structures*, Giens, France, 2011.

- [29] J.-M. Gatt, Y. Monerie, D. Laux, et D. Baron, « Elastic behavior of porous ceramics: application to nuclear fuel materials », *J. Nucl. Mater.*, vol. 336, n° 2, p. 145-155, févr. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.09.009.
- [30] K. Anoukou, R. Brenner, F. Hong, M. Pellerin, et K. Danas, « Random distribution of polydisperse ellipsoidal inclusions and homogenization estimates for porous elastic materials », *Comput. Struct.*, vol. 210, p. 87-101, nov. 2018, doi: 10.1016/j.compstruc.2018.08.006.
- [31] F. Qin, Y. Hu, Y. Dai, T. An, et P. Chen, « Evaluation of thermal conductivity for sintered silver considering aging effect with microstructure based model », *Microelectron. Reliab.*, vol. 108, p. 113633, mai 2020, doi: 10.1016/j.microrel.2020.113633.
- [32] T. Youssef *et al.*, « Power modules die attach: A comprehensive evolution of the nanosilver sintering physical properties versus its porosity », *Microelectron. Reliab.*, vol. 55, n° 9, p. 1997-2002, août 2015, doi: 10.1016/j.microrel.2015.06.085.
- [33] A. Gillman, M. J. G. H. Roelofs, K. Matouš, V. G. Kouznetsova, O. van der Sluis, et M. P. F. H. L. van Maris, « Microstructure statistics–property relations of silver particle-based interconnects », *Mater. Des.*, vol. 118, p. 304-313, mars 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.01.005.
- [34] W. Rmili, N. Vivet, S. Chupin, T. Le Bihan, G. Le Quilliec, et C. Richard, « Quantitative Analysis of Porosity and Transport Properties by FIB-SEM 3D Imaging of a Solder Based Sintered Silver for a New Microelectronic Component », *J. Electron. Mater.*, vol. 45, n° 4, p. 2242-2251, avr. 2016, doi: 10.1007/s11664-015-4288-1.
- [35] G. Le Quilliec *et al.*, « Identification des propriétés thermomécaniques d'assemblages frittés en nano-pâte d'argent de composants électroniques de puissance pour des applications aéronautiques », *13e colloque national en calcul des structures*, Giens, France, mai 2017.
- [36] A. El Moumen, T. Kanit, A. Imad, et H. El Minor, « Computational thermal conductivity in porous materials using homogenization techniques: Numerical and statistical approaches », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 97, p. 148-158, févr. 2015, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.09.043.



- [37] N. Bilger *et al.*, « Effect of a nonuniform distribution of voids on the plastic response of voided materials: a computational and statistical analysis », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 42, n° 2, p. 517-538, janv. 2005, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2004.06.048.
- [38] F. Fritzen, S. Forest, T. Böhlke, D. Kondo, et T. Kanit, « Computational homogenization of elasto-plastic porous metals », *Int. J. Plast.*, vol. 29, p. 102-119, févr. 2012, doi: 10.1016/j.ijplas.2011.08.005.
- [39] Y.-K. Khdir, T. Kanit, F. Zaïri, et M. Naït-Abdelaziz, « Computational homogenization of plastic porous media with two populations of voids », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 597, p. 324-330, mars 2014, doi: 10.1016/j.msea.2013.12.095.
- [40] C. Cadet, J. Besson, S. Flourirot, S. Forest, P. Kerfriden, et V. de Rancourt, « Ductile fracture of materials with randomly distributed voids », *Int. J. Fract.*, vol. 230, n° 1, p. 193-223, juill. 2021, doi: 10.1007/s10704-021-00562-7.
- [41] Y. Su *et al.*, « Thermo-elasto-plastic phase-field modelling of mechanical behaviours of sintered nano-silver with randomly distributed micro-pores », *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 378, p. 113729, mai 2021, doi: 10.1016/j.cma.2021.113729.
- [42] H. Shen et L. C. Brinson, « Finite element modeling of porous titanium », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 44, n° 1, p. 320-335, janv. 2007, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2006.04.020.
- [43] J. Carr, X. Milhet, P. Gadaud, S. A. E. Boyer, G. E. Thompson, et P. Lee, « Quantitative characterization of porosity and determination of elastic modulus for sintered micro-silver joints », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 225, p. 19-23, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.03.037.
- [44] D. C. Gazis, I. Tadjbakhsh, et R. A. Toupin, « The elastic tensor of given symmetry nearest to an anisotropic elastic tensor », *Acta Crystallogr.*, vol. 16, n° 9, Art. n° 9, sept. 1963, doi: 10.1107/S0365110X63002449.
- [45] I. Sevostianov et M. Kachanov, « On approximate symmetries of the elastic properties and elliptic orthotropy », *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 46, n° 3, p. 211-223, mars 2008, doi: 10.1016/j.ijengsci.2007.11.003.
- [46] L. Morin, P. Gilormini, et K. Derrien, « Generalized Euclidean Distances for Elasticity Tensors », *J. Elast.*, vol. 138, n° 2, p. 221-232, mars 2020, doi: 10.1007/s10659-019-09741-z.

- [47] R. Brenner, R. A. Lebensohn, et O. Castelnau, « Elastic anisotropy and yield surface estimates of polycrystals », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 46, n° 16, p. 3018-3026, août 2009, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2009.04.001.
- [48] F. Lavergne, R. Brenner, et K. Sab, « Effects of grain size distribution and stress heterogeneity on yield stress of polycrystals: A numerical approach », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 77, p. 387-398, sept. 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.04.061.
- [49] R. R. Tenreiro Vieira, D. de Bortoli, M. Vieira de Carvalho, et F. M. Andrade Pires, « The role of elastic anisotropy on the macroscopic constitutive response and yield onset of cubic oligo- and polycrystals », *Int. J. Plast.*, vol. 121, p. 153-200, oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijplas.2019.06.007.
- [50] J. Robinson, A. Arjunan, A. Baroutaji, et M. Stanford, « Mechanical and thermal performance of additively manufactured copper, silver and copper–silver alloys », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl.*, p. 14644207211040928, oct. 2021, doi: 10.1177/14644207211040929.



## **Conclusion et perspectives**

Le domaine de l'électronique de puissance est actuellement confronté à de nombreux problèmes d'ordre écologique, sanitaire (utilisation des matériaux polluants et dangereux) et d'ordre thermomécanique (tenue des matériaux à des températures plus élevées que par le passé). L'une des solutions à ces problèmes est le remplacement des technologies d'assemblage classiques des composants électroniques, ne répondant plus aux nouvelles exigences du domaine, par des solutions émergentes respectant les normes écologiques mais aussi fonctionnant à hautes températures avec des caractéristiques intéressantes. Parmi toutes les solutions émergentes, la technologie utilisant le frittage de pâte d'Ag apparaît comme un candidat prometteur en raison des bonnes performances électriques et thermiques de l'Ag. De plus, l'Ag est un composant qui ne pose aucun problème spécifique à l'environnement. Cependant, compte tenu des contraintes industrielles, les conditions de frittage de la pâte conduisent à une microstructure poreuse connue pour altérer les propriétés du matériau et dont l'évolution au cours du vieillissement est assez peu connue. Ce manque de données sur la fiabilité de ce matériau au cours du vieillissement constitue un frein pour certains industriels car les composants électroniques sont souvent sollicités à hautes températures. L'étude de la fiabilité de ce matériau passe donc par la compréhension de l'évolution de sa microstructure et de ses propriétés au cours du vieillissement.

Cette thèse a permis d'étudier l'évolution qualitative et tridimensionnelle de la microstructure de l'Ag fritté au cours du vieillissement thermique à différentes températures proches des conditions de fonctionnement des modules de puissance (200°C-350°C). On s'est intéressé spécialement au rôle que peut jouer la présence du substrat sur l'évolution microstructurale. Enfin, une démarche par simulation numérique en champs complets a été proposée afin d'étudier l'influence de la microstructure poreuse 3D réelle sur les propriétés mécaniques du matériau.

Le premier chapitre a retracé quelques travaux de la littérature portant principalement sur les propriétés de l'Ag fritté en fonction de ses conditions d'élaboration mais aussi au cours de son vieillissement thermique. Grâce aux travaux de la littérature réalisés principalement en 2D, il a été clairement montré que l'évolution de la microstructure de l'Ag fritté au cours du vieillissement peut être très complexe et que sa caractérisation tridimensionnelle est primordiale.

Le second chapitre présente essentiellement le dispositif expérimental mis en œuvre dans ces travaux afin de caractériser les microstructures poreuses de l'Ag fritté (nu ou revêtu) et leur évolution au cours du vieillissement thermique *in situ* sous nanotomographie à RX avec la résolution spatiale adaptée. Les différentes techniques de traitement et d'analyse d'images qui nous ont permis de caractériser la microstructure en 3D y sont aussi détaillées.

Les résultats présentés au chapitre 3 ont été obtenus pour des échantillons nus et revêtus de Cu pour une température de vieillissement allant de 200°C à 350°C. L'analyse microstructurale de tous les échantillons à l'état fritté a révélé qu'ils sont composés des structures poreuses très complexes à l'échelle sub-micrométrique. À l'état fritté, les pores constituant toutes les microstructures peuvent être séparés en deux familles en fonction de leur volume : les petits pores isolés, représentant la grande majorité des pores et les réseaux de pores de forme très complexe, s'étalant des fois sur l'ensemble du volume des échantillons. Ces derniers ne sont accessibles qu'en tomographie 3D. Il a été noté que les évolutions microstructurales de tous les échantillons au cours du vieillissement s'effectuent à densité apparente constante (*i.e.* à porosité constante). Cependant, des comportements complètement différents ont été observés pour les deux types d'échantillons. En effet, pour tous les échantillons nus, un comportement similaire du type mûrissement d'Ostwald a été observé. En ce qui concerne les échantillons revêtus/mixte, leurs évolutions sont plus complexes car des contraintes thermiques résultant de la différence des CTE entre le Cu et l'Ag semblent notablement influencer les différentes évolutions. En effet, en présence des contraintes thermiques, l'évolution de la structure poreuse semble être accélérée jusqu'à un temps critique, avant qu'une décroissance n'apparaisse compte tenu de la relaxation des contraintes au cours du vieillissement. Dans ce cas, bien évidemment, plus la température est importante, plus l'évolution est accélérée au début du vieillissement. L'étude à échelle des pores pour tous les échantillons a montré que le volume moyen des petits pores reste relativement constant durant le vieillissement thermique et seuls les quelques gros pores présents dans les microstructures pilotent principalement les évolutions. Il ressort de notre étude que la maîtrise de l'évolution de la structure poreuse de la pâte d'Ag fritté repose sur le contrôle de ces gros pores dans les microstructures.

Enfin, dans le chapitre 4, des simulations numériques en champs complets par éléments finis ont été mises en place pour étudier l'effet de la structure poreuse et de l'arrangement spatial des pores sur les propriétés élastiques effectives de l'Ag fritté. Une loi élastique linéaire a été utilisée pour la description du comportement local du matériau. Ces simulations ont montré que

L'Ag fritté a un comportement très proche de celui d'un matériau parfaitement isotrope et ses propriétés effectives dépendent très fortement du taux de porosité et très peu de l'arrangement spatial des pores. Ceci suggère que, pour les joints d'Ag frittés, le vieillissement thermique n'influencera pas son comportement élastique si l'évolution de la microstructure s'effectue à porosité constante comme observé expérimentalement dans notre étude. Cependant, une étude détaillée des distributions de contraintes au sein de l'Ag a montré que l'arrangement spatial des pores - même s'il n'impacte pas les propriétés effectives - peut avoir des influences sur la répartition des contraintes locales dans le matériau. Ceci dit, certaines microstructures sont susceptibles de développer plus rapidement de la plasticité locale que d'autres.

Cette étude a permis de balayer une large plage de problématiques et ouvre plusieurs pistes pour la suite.

Le premier chantier concerne la réalisation des essais sur des temps de vieillissement plus longs que dans cette présente étude (spécialement pour les échantillons revêtus) pour suivre l'évolution de la structure poreuse après le temps critique. Dans un premier temps, ces essais serviront à vérifier le temps critique estimé pour l'échantillon revêtu vieilli à 200°C de notre étude. Ensuite, ils contribueront à compléter les discussions présentées dans ces travaux. Il serait aussi important de suivre les évolutions des scans sur des intervalles de temps courts afin de déterminer avec une grande précision les temps critiques.

Une seconde piste concerne l'étude plus précise de l'évolution des structures poreuses à l'interface Ag/Cu. Dans ce cas, l'étude ne doit pas être nécessairement réalisée avec des échantillons cylindriques revêtus du Cu mais plutôt sur un système d'Ag fritté sur un Cu plan pour être plus proche d'un système plus réaliste. Cette étude permettra d'étudier la rugosité de la surface plane au cours du vieillissement mais aussi les phénomènes susceptibles d'être produits aux interfaces de l'Ag fritté avec le substrat dans les vraies conditions de fonctionnement.

D'un point de vue industriel, une amélioration peut être aussi apportée aux conditions d'élaboration de la pâte d'Ag et/ou du frittage pour éviter la présence des pores de volume très important s'étalant souvent sur l'ensemble du volume de l'échantillon. Il s'agira dans un premier temps de modifier les constituants de la pâte, puis d'étudier la microstructure obtenue avec les conditions de frittage recommandées. Ensuite, dans un second, modifier les conditions de frittage pour trouver un compromis entre la température d'élaboration pas trop élevée et la pression de frittage acceptable d'un point de vue industriel.

Par rapport à la simulation numérique en champs complets, le chantier est encore grand. Dans notre étude, les chaînes d'outils nécessaires sont mises en place pour réaliser des simulations à partir des images de microstructures 3D réelles et complexes identifiées expérimentalement. Il s'agira dans le futur de se baser sur ces outils mis en place pour compléter nos simulations déjà réalisées dans le domaine linéaire mais surtout réaliser des simulations dans le domaine non linéaire. Comme déjà abordé brièvement dans notre étude, il serait très intéressant de réaliser des simulations en considérant l'environnement complexe des modules de puissance (puce-Ag fritté-Substrat). Des essais mécaniques pourraient être aussi réalisés pour confronter les résultats issus des simulations avec ceux expérimentaux.

## Annexe

### Annexe A : Estimation des contraintes pour les échantillons revêtus

Afin de trouver l'épaisseur nécessaire du Cu permettant d'avoir les mêmes contraintes que dans le système réaliste (substrat-joint), une méthode de calcul analytique a été adoptée.

Nous rappelons ici les hypothèses utilisées pour ces calculs. Une structure cylindrique noyau-coque infiniment long a été considérée (Figure A.1). Ce dernier est composé d'un noyau d'Ag de rayon intérieur initial  $R_{Ag}$ , de module de cisaillement  $\mu_{Ag}$ , de coefficient de Poisson  $\nu_{Ag}$  et un coefficient de dilatation thermique (CTE)  $\alpha_{Ag}$  noyé dans une coque en Cu de rayon extérieur  $R_{Cu}$ , de module de cisaillement  $\mu_{Cu}$ , de coefficient de Poisson  $\nu_{Cu}$  et de CTE de  $\alpha_{Cu}$ . En raison de la différence des coefficients de dilatation thermiques entre le noyau (Ag) et la coque (Cu), une déformation propre (déformation mécanique qui n'est pas causée par une contrainte mécanique externe) peut être considérée dans la phase Ag lorsque l'interface Ag/Cu est supposée parfaite, comme :

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_* \delta_{ij} \quad A.1$$

avec

$$\varepsilon_* = (T - T_0)(\alpha_{Ag} - \alpha_{Cu}) \quad A.2$$

où  $\delta_{ij}$  est le delta de Kronecker,  $T$  et  $T_0 = 293K$  représentent respectivement les températures de vieillissement et ambiante.

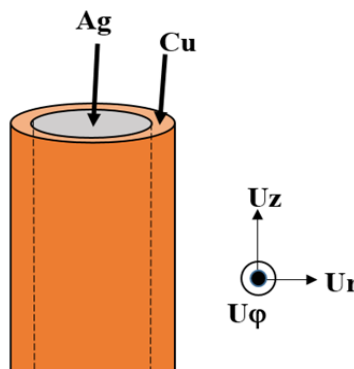


Figure A.1 : Structure cylindrique noyau (Ag)-coque (Cu) avec les coordonnées cylindriques ( $r$ ,  $\phi$ ,  $z$ )



Les champs de déformation et de contrainte thermiques qui se développent dans la structure en raison de cette déformation propre peuvent être déterminés, au premier ordre en  $\varepsilon_*$  dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire et isotrope comme dans les travaux [1], [2]. En utilisant le système de coordonnées cylindriques  $(r, \varphi, z)$ , la forme générale du champ de déplacement élastique s'écrit :

$$u_r^{Ag}(r) = A_{Ag}r, u_\varphi^{Ag} = 0, u_z^{Ag}(z) = C_{Ag}z, \quad \text{A.3}$$

dans le noyau Ag et,

$$u_r^{Cu}(r) = A_{Cu}r + \frac{B_{Cu}}{r}, u_\varphi^{Cu} = 0, u_z^{Cu}(z) = C_{Cu}z, \quad \text{A.4}$$

dans le cuivre, avec  $A_{Ag}$  ;  $C_{Ag}$  ;  $A_{Cu}$  ;  $B_{Cu}$  et  $C_{Cu}$  cinq constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites. En effet, en supposant que les tenseurs de contrainte ( $\bar{\sigma}^P$ ) et de déformation ( $\bar{\varepsilon}^P$ ) sont déterminés dans le noyau ( $p = Ag$ ) à partir de l'équation A.3 et dans la le cuivre ( $p = Cu$ ) à partir de l'équation A.4 ; à partir des lois classiques d'élasticité, l'équilibre mécanique de la structure conduit à un ensemble d'équations au premier ordre dans  $\varepsilon_*$  :

$$\sigma_{rr}^{Cu}(R_{Cu}) = 0, \quad \text{A.5}$$

$$\sigma_{rr}^{Cu}(R_{Ag}) - \sigma_{rr}^{Ag} = 0, \quad \text{A.6}$$

$$(R_{Cu}^2 - R_{Ag}^2)\sigma_{zz}^{Cu} + R_{Ag}^2\sigma_{zz}^{Ag} = 0, \quad \text{A.7}$$

$\sigma_{rr}^{Ag}$ ,  $\sigma_{zz}^{Ag}$  et  $\sigma_{zz}^{Cu}$  étant constants dans leurs phases respectives. De même, la continuité du déplacement à l'interface Ag/Cu donne au premier ordre en  $\varepsilon_*$  :

$$u_r^{Ag}(R_{Ag}) + \varepsilon_* R_{Ag} = u_r^{Cu}(R_{Ag}), \quad \text{A.8}$$

$$u_z^{Ag}(z) + \varepsilon_* z = u_z^{Cu}(z). \quad \text{A.9}$$

A partir des équations A.5, A.6, A.7, A.8 et A.9, les différentes constantes ont été déterminées analytiquement et les composantes de la contrainte dans l'Ag ont été trouvées comme étant :

$$\sigma_{rr}^{Ag} = \sigma_{\varphi\varphi}^{Ag} = 2(1 + \nu_{Ag})(1 + \nu_{Cu})\mu_{Ag}\mu_{Cu}\varepsilon_* \frac{\psi_{Ag}^1}{\psi_{Ag}^2}, \quad \text{A.10}$$

$$\sigma_{zz}^{Ag} = 2(1 + \nu_{Ag})(1 + \nu_{Cu})\mu_{Ag}\mu_{Cu}\varepsilon_* \frac{\psi_{Ag}^3}{\psi_{Ag}^4}, \quad \text{A.11}$$

avec,

$$\psi_{Ag}^1 = (R_{Cu}^2 - R_{Ag}^2)((\mu_{Ag} - \mu_{Cu})R_{Ag}^2 + \mu_{Cu}R_{Cu}^2), \quad \text{A.12}$$

$$\begin{aligned} \psi_{Ag}^2 = & -\mu_{Ag}^2 R_{Ag}^2 (1 + \nu_{Ag}) \left( R_{Cu}^2 + R_{Ag}^2 (1 - 2\nu_{Cu}) \right) + \\ & \mu_{Cu}^2 (R_{Ag}^2 - R_{Cu}^2)^2 (-1 + 2\nu_{Ag})(1 + \nu_{Cu}) - \mu_{Ag}\mu_{Cu} (R_{Ag}^2 - \\ & R_{Cu}^2) (-R_{Cu}^2 (1 + \nu_{Cu}) + R_{Ag}^2 (-2 + \nu_{Ag} + \nu_{Cu} + 4\nu_{Ag}\nu_{Cu})), \end{aligned} \quad \text{A.13}$$

$$\psi_{Ag}^3 = (R_{Cu}^2 - R_{Ag}^2)((\mu_{Ag} - \mu_{Cu})R_{Ag}^2 + (\mu_{Ag} + \mu_{Cu})R_{Cu}^2), \quad \text{A.14}$$

$$\begin{aligned} \psi_{Ag}^4 = & -\mu_{Ag}^2 R_{Ag}^2 (1 + \nu_{Ag}) \left( R_{Cu}^2 + R_{Ag}^2 (1 - 2\nu_{Cu}) \right) \\ & + \mu_{Cu}^2 (R_{Ag}^2 - R_{Cu}^2)^2 (-1 + 2\nu_{Ag})(1 + \nu_{Cu}) \\ & - \mu_{Ag}\mu_{Cu} (R_{Ag}^2 - R_{Cu}^2) (-R_{Cu}^2 (1 + \nu_{Cu}) \\ & + R_{Ag}^2 (-2 + \nu_{Ag} + \nu_{Cu} + 4\nu_{Ag}\nu_{Cu})). \end{aligned} \quad \text{A.15}$$

Les formules équivalentes sont valables pour le champ de contrainte situé dans la phase cuivre.

## Annexe B : Opérations morphologiques sous Fiji/ImageJ

Les opérations morphologiques telles que l'érosion et la dilataion sont appliquées sur les images AS et AG à l'aide du logiciel de traitement d'images Fiji pour générer des images virtuelles couvrant une large gamme de porosité (cf. chapitre 4, § 4.4.2).

- **Erosion**

L'opération "érode" permet d'éliminer les pixels isolés dans une image et érode les contours des constituants de cette dernière. L'effet d'un tel opérateur sur une image binaire se traduit par un rétrécissement des surfaces des objets et les ouvertures sont élargies. S'il existe par exemple des trous dans les objets, c'est à dire des "morceaux" de fond à l'intérieur des objets, ils seront accentués.

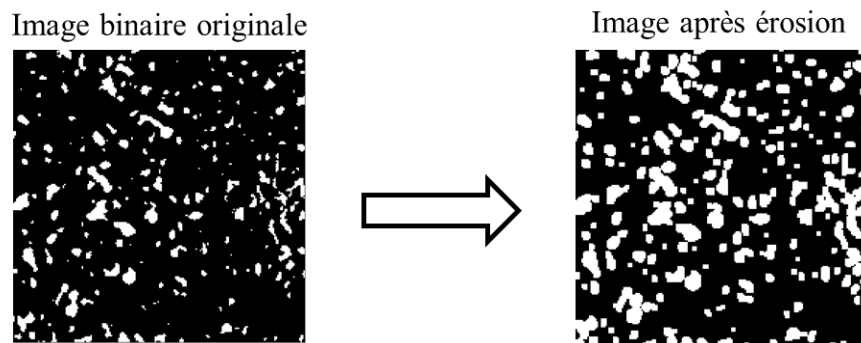


Figure B.1 : Effet de l'opération érode sur une image binaire

- **Dilatation**

L'opération dilatation permet d'éliminer les trous isolés des objets d'une image et dilate les contours des objets. L'effet de la dilatation sur une image binaire se traduit par un élargissement des surfaces des objets. S'il existe par exemple des trous dans les objets, c'est à dire des "morceaux" de fond à l'intérieur des objets, ils seront comblés. Si des objets sont situés à une distance moins grande que la taille de l'élément structurant, ils vont se fusionner.

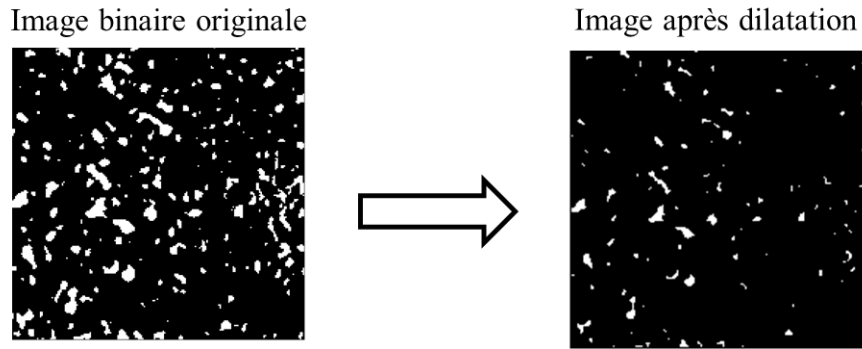


Figure B.2 : Effet de l'opération dilatation sur une image binaire

Les opérations d'érosion et de dilatation ne sont pas inverses mais duales. La dilatation préserve la connexité si l'élément structurant est connexe. L'érosion ne préserve pas la connexité. Ainsi une érosion suivie d'une dilatation permet d'éliminer les petits objets et une dilatation suivie d'une érosion permettent de fermer les trous dans une image.

### Annexe C : Tenseurs de rigidités des microstructures générées

Les six tenseurs ci-dessous représentent les tenseurs des rigidités des différentes microstructures générées à partir des images AS et AG. Ils sont obtenus par homogénéisation numérique (cf. chapitre 4, § 4.5). On remarque que tous les tenseurs sont relativement proches d'un tenseur effectif d'un matériau parfaitement isotrope.

$$\overset{\equiv}{\mathbf{C}}_{AS^1} = \begin{bmatrix} 101,4 & 55,3 & 56,3 & 0,1 & 0 & 0 \\ 55,3 & 98,9 & 55,5 & 0,1 & 0 & 0 \\ 56,3 & 55,5 & 101,8 & 0 & 0 & 0 \\ 0,1 & 0,1 & 0 & 22,0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 22,3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 22,1 \end{bmatrix} \text{ (GPa)} \quad \text{C.1}$$

$$\overset{\equiv}{\mathbf{C}}_{AS^2} = \begin{bmatrix} 83,7 & 43,9 & 43,7 & 0,2 & 0 & 0 \\ 43,9 & 85,9 & 44,1 & 0,2 & 0 & 0 \\ 43,7 & 44,1 & 84,2 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,2 & 0,2 & 0,1 & 20,0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 20,0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 20,1 \end{bmatrix} \text{ (GPa)} \quad \text{C.2}$$

$$\bar{\bar{\bar{C}}}_{AS^3} = \begin{bmatrix} 63,8 & 30,6 & 28,5 & 0 & -0,2 & 0 \\ 30,6 & 66,5 & 29,3 & 0,1 & -0,1 & -0,1 \\ 28,5 & 29,3 & 59,6 & 0 & -0,2 & 0 \\ 0 & 0,1 & 0 & 16,9 & 0 & 0 \\ -0,2 & -0,1 & -0,2 & 0 & 15,6 & 0 \\ 0 & -0,1 & 0 & 0 & 0 & 16,1 \end{bmatrix} \text{ (GPa)} \quad \text{C.3}$$

$$\bar{\bar{\bar{C}}}_{AG^1} = \begin{bmatrix} 84,2 & 44,5 & 41,8 & 0 & -0,1 & 0 \\ 44,5 & 87,6 & 42,9 & 0 & 0 & 0 \\ 41,8 & 42,9 & 79,7 & 0 & -0,2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 20,4 & 0 & 0 \\ -0,1 & 0 & -0,2 & 0 & 19,3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 19,8 \end{bmatrix} \text{ (GPa)} \quad \text{C.4}$$

$$\bar{\bar{\bar{C}}}_{AG^2} = \begin{bmatrix} 69,9 & 35,1 & 32,2 & 0 & -0,1 & 0 \\ 34,1 & 71,0 & 32,6 & 0,1 & -0,1 & 0 \\ 32,2 & 32,6 & 65,5 & 0 & -0,2 & 0 \\ 0 & 0,1 & 0 & 17,8 & 0 & 0 \\ -0,1 & -0,1 & -0,2 & 0 & 16,7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 17,0 \end{bmatrix} \text{ (GPa)} \quad \text{C.5}$$

$$\bar{\bar{\bar{C}}}_{AG^3} = \begin{bmatrix} 56,3 & 24,4 & 23,5 & 0 & -0,2 & 0 \\ 24,4 & 53,8 & 23,0 & 0,1 & -0,1 & 0 \\ 23,5 & 23,0 & 51,9 & 0 & -0,3 & 0,1 \\ 0 & 0,1 & 0 & 14,8 & 0 & 0 \\ -0,2 & -0,1 & -0,3 & 0 & 13,8 & 0 \\ 0 & 0 & 0,1 & 0 & 0 & 13,9 \end{bmatrix} \text{ (GPa)} \quad \text{C.6}$$

## Références bibliographiques

- [1] T. Mura, « Micromechanics of defects in solids », *Martinius Nijhoff publishers, Dordrecht, The Netherland*, 1987, p. 74 128. doi: 10.1007/978-94-009-3489-4\_2.
- [2] Timoshenko, S.P et Goodier, J.N, « Theory of Elasticity », *Mc Graw-Hill book compagny Inc.* New York, USA, 1951.







## **Vieillessement thermique de la structure nanoporeuse de l'Ag fritté pour le report de puces des modules d'électronique de puissance : nanotomographie in situ, rôle d'une interface et simulation du comportement mécanique**

**Résumé :** Les progrès rapides de l'électronique de puissance sont intimement liés à la nécessité d'amélioration des performances et de la fiabilité des nouveaux moyens de transports tout en permettant la réduction des émissions de gaz responsables de l'effet de serre. Les modules de puissance de dernière génération s'appuient sur des nouvelles puces en SiC ou GaN. Celles-ci, permettent des performances très supérieures à celles obtenues avec les puces classiques en Si en contrepartie d'une augmentation significative de la température de fonctionnement. Les modules de puissance étant un assemblage complexe de différents matériaux, une réévaluation fine des évolutions microstructurales et de la durabilité de chacun des matériaux et des interfaces est nécessaire, compte tenu du niveau de température et de contraintes thermiques induites dans le temps. En particulier, le matériau de report de la puce dans le module est un élément clé de sa fiabilité, car il doit assurer une bonne cohésion mécanique tout en étant un très bon conducteur thermique et électrique. Par rapport aux solutions classiques de report de puce Si (alliage SAC), ne répondant plus aux contraintes imposées par le fonctionnement des modules de dernière génération, il est question d'étudier de nouvelles solutions technologiques pour réaliser le report des nouvelles puces. Parmi toutes les solutions émergentes, le frittage de pâte d'argent (Ag) apparaît comme une excellente technologie de report car l'Ag possède les meilleures conductivités thermique et électrique ainsi qu'une température de fusion très élevée par rapport aux matériaux classiquement utilisés. Cependant, les conditions d'élaboration du joint d'Ag conduisent à une microstructure nanoporeuse, connue pour altérer les propriétés du matériau, dont l'évolution au cours du vieillissement thermique est assez mal connue. Dans ces travaux, l'évolution temporelle (4D) de la microstructure nanoporeuse de l'Ag fritté au cours du vieillissement thermique dans la gamme de 200°C à 350°C a été suivie par nanotomographie à rayons X in-situ. En particulier, l'effet de la présence d'une interface argent/cuivre (Ag/Cu) sur l'évolution de la structure poreuse a aussi été investiguée. Des différences drastiques d'évolution microstructurale ont été observées entre les échantillons composés uniquement d'Ag fritté (échantillons nus) et les échantillons présentant un revêtement de cuivre (échantillons Ag/Cu). Des simulations numériques en champs complets par la méthode des éléments finis sont proposées pour étudier l'influence de la structure poreuse sur les propriétés mécaniques de l'Ag fritté. Dans la gamme de microstructures étudiées, le comportement élastique effectif de l'Ag fritté est quasiment isotrope et ne dépend que de la fraction volumique de pores (ou porosité), tandis que la morphologie et l'arrangement spatial des pores n'ont pas d'influence notable.

**Mots clés :** Modules de puissance, Matériaux poreux, Frittage d'argent--Conductivité thermique, Frittage d'argent--Propriétés mécaniques, Nanopores, Microstructure, Durée de vie, Méthode des Éléments finis, Élasticité, Simulation numérique

### **Thermal aging of the nanoporous structure of sintered Ag used as bonding material in electronic modules: in situ nanotomography, influence of an interface, and simulation of the mechanical behavior**

**Abstract :** The rapid evolution of power electronics is closely linked to the need to improve the performance and the reliability of greener transportation systems (cars, planes, etc.). The latest generation of power modules is based on SiC or GaN chips, which provide higher performance than traditional Si chips, but with a significant increase in operating temperature. As power modules are a complex assembly of different materials, all of them having different coefficients of thermal expansion, a fine re-evaluation of the evolution of the microstructures and properties over time for each material and interfaces is necessary. This is a critical issue since the systems work now at a much higher temperature. In particular, the die-attached bonding layer is a key point for the entire module reliability, as it must ensure good mechanical cohesion while being a very good thermal and electrical conductor. As the traditional bonding solutions are no longer usable for the most advanced modules, new bonding solutions need to be investigated. Among all the emerging solutions, silver (Ag) paste sintering appears to be an excellent die-attach technology because Ag has the best thermal and electrical conductivity as well as a very high melting temperature compared to other commonly used materials. However, the conditions of elaboration of the sintered Ag lead to a nanoporous microstructure, known to alter the properties of the material. Furthermore, the evolution of the nanoporous structure and properties during thermal aging is only poorly known and very often only based on 2D investigations. In this work, time resolved evolution (4D) of the nanoporous microstructure of sintered Ag during thermal aging in the range of 200°C to 350°C was monitored using in-situ X-ray nanotomography. In particular, the effect of a copper substrate (Ag/Cu) on the porosity evolution was investigated. Drastic differences in microstructural evolution were observed between pure sintered Ag samples and samples with a copper interface. Full-field numerical simulations by the finite element method have been proposed to determine the mechanical properties of sintered Ag. It appears that sintered Ag has an almost perfectly isotropic behavior with elastic properties depending mainly on the porosity. The morphology and spatial arrangement of the pores do not have a significant influence on the elastic properties.

**Keywords :** Electronic modules, Porous materials, Silver sintering--Thermal conductivity, Silver sintering--Mechanical properties, Nanopores, Microstructure, Service life, Finite element method, Elasticity, Computer simulation