



**HAL**  
open science

# Brasure composite sans plomb de la conception à la caractérisation

Olivier Fouassier

► **To cite this version:**

Olivier Fouassier. Brasure composite sans plomb de la conception à la caractérisation. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT : . tel-00010206

**HAL Id: tel-00010206**

**<https://theses.hal.science/tel-00010206>**

Submitted on 19 Sep 2005

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

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

N° d'ordre : 2401

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Olivier FOUASSIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

### BRASURE COMPOSITE SANS PLOMB DE LA CONCEPTION A LA CARACTERISATION

---

Soutenue le 24 septembre 2001

Après avis de :

<b>MM.</b>	<b>E. PATOOR</b>	Professeur, LPMM – Metz	Rapporteurs
	<b>J. RABIER</b>	Directeur de recherche , LMP – Poitiers	

Devant la Commission d'examen formée de :

<b>MM.</b>	<b>J. ETOURNEAU</b>	Professeur, ICMCB – Bordeaux	Président
	<b>Y. LEPETITCORPS</b>	Professeur, ICMCB – Bordeaux	Rapporteur
	<b>J. CHAZELAS</b>	Directeur de recherche, Thalès – Elancourt	Examineurs
	<b>C. ZARDINI</b>	Professeur, IXL – Bordeaux	
	<b>D. ASLANIDIS</b>	Ingénieur, AMT – Herk-de-Stad (B)	
	<b>J.F. SILVAIN</b>	Directeur de recherche, ICMCB – Bordeaux	



N° d'ordre : 2401

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

Par **Olivier FOUASSIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

**BRASURE COMPOSITE SANS PLOMB  
DE LA CONCEPTION A LA CARACTERISATION**

---

Soutenue le 24 septembre 2001

Après avis de :

<b>MM.</b>	<b>E. PATOOR</b>	Professeur, LPMM – Metz	Rapporteurs
	<b>J. RABIER</b>	Directeur de recherche , LMP – Poitiers	

Devant la Commission d'examen formée de :

<b>MM.</b>	<b>J. ETOURNEAU</b>	Professeur, ICMCB – Bordeaux	Président
	<b>Y. LEPETITCORPS</b>	Professeur, ICMCB – Bordeaux	Rapporteur
	<b>J. CHAZELAS</b>	Directeur de recherche, Thalès – Elancourt	Examineurs
	<b>C. ZARDINI</b>	Professeur, IXL – Bordeaux	
	<b>D. ASLANIDIS</b>	Ingénieur, AMT – Herk-de-Stad (B)	
	<b>J.F. SILVAIN</b>	Directeur de recherche, ICMCB – Bordeaux	



*A ma mère,*

*A mon frère,*



Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le cadre d'un contrat européen BRITE/EURAM.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur Jean Etourneau, directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de son institut, et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Messieurs E. PATOOR, Professeur à l'Université de Metz, et J. RABIER, Directeur de recherche au CNRS, m'ont fait l'honneur de juger ce travail ; qu'ils trouvent ici ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je remercie Messieurs C. ZARDINI et Y. LEPETITCORPS, Professeurs à l'Université de Bordeaux, d'avoir bien voulu participer à mon jury.

Je tiens également à remercier Messieurs J. CHAZELAS, Directeur du département optique, hyperfréquences et technologies avancées de THALES Systèmes Aéroportés et D. ASLANIDIS, Ingénieur de la société @MT d'avoir accepté de participer à mon jury mais aussi pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eu pendant ces trois années.

Monsieur J.F. SILVAIN, Directeur de recherche au CNRS, a pris la responsabilité de diriger ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques et la confiance qu'il m'a accordé. Qu'il trouve ici ma sincère reconnaissance.

Que Monsieur L. ALBINGRE soit particulièrement remercié pour sa disponibilité, pour son aide technique précieuse et pour sa bonne humeur. Je remercie également Messieurs B. GUILLAUME et L. AUDEGUIL pour leurs compétences technologiques et leurs conseils.

Mes remerciements vont à tous les membres du consortium européen ASTRAL pour leur sympathie et pour les discussions scientifiques que nous avons eu et qui m'ont permis de mieux appréhender les réalités et les exigences industrielles.

Je remercie :

- Messieurs S. LESKO et E. PARIS de la société VEECO INSTRUMENT pour leur contribution à ce travail et pour leur disponibilité.
- Messieurs Y. OUSTEN, L. BECHOU et O. MILON du laboratoire IXL pour m'avoir fait profiter de leurs compétences en microscopie acoustique.
- Monsieur B. COUTANT du Laboratoire de Génie Mécanique pour m'avoir fait profiter de ses compétences et pour l'aide qu'il m'a apporté.
- Messieurs J.M. QUENISSET et J.M. HEINTZ pour toutes les discussions scientifiques qui sont venues enrichir ce travail.

Mes remerciements vont également à E. SELLIER et M. LAHAYE pour les analyses microscopiques et Auger que nous avons réalisées ensemble.





Je remercie Emilie, Sandrine, Mathieu mais aussi Stéphane pour leur contribution à ce travail.

Que tous les membres du groupe « Fluides Supercritiques » de l'ICMCB, F. Cansell, Sophie, Muriel, Loic, David, Mohamed, Manu, ainsi que ceux du groupe « Céramiques et Composites à Matrice Métallique », Corinne, Sylvie, Damien, Christophe mais aussi S. Trombert, S. Toulon, D. Denux, Sandrine, Javier, Damien R., Fabrice et ceux que j'oublie trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leur soutien et leur bonne humeur qui a accompagné ces années de travail en leur compagnie.

Mes remerciements vont aussi à Carine, Jean-Eric et Pierre-Marie, pour notre agréable cohabitation dans le bureau ainsi que la bonne humeur qui y a régné.

Enfin, je remercie Nathalie pour sa patience et son aide lors de ce travail.



# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
 <b>PARTIE I</b>	
<b>Problématique et solution envisagée</b>	
<hr/>	
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
<b>II. SITUATION DU SUJET .....</b>	<b>9</b>
<b>II.1. Généralités .....</b>	<b>9</b>
II.1.1. Les assemblages électroniques.....	10
II.1.2. Le procédé d'assemblage .....	11
II.1.3. Les alliages destinés au brasage .....	12
<b>II.2. Fiabilité des assemblages électroniques.....</b>	<b>13</b>
II.2.1. Origine des défaillances .....	13
II.2.2. Mécanismes de rupture des joints .....	15
II.2.3. Etude de l'endommagement.....	15
II.2.3.1. Mécanisme de fissuration et de rupture en fatigue.....	16
II.2.3.2. Mécanisme de fissuration et de rupture par fluage .....	17
II.2.4. Conclusion.....	17
<b>II.3. Elimination du plomb dans les brasures .....</b>	<b>17</b>
<b>III. DEVELOPPEMENT DES ALLIAGES SANS PLOMB .....</b>	<b>18</b>
<b>III.1. Etat de l'art.....</b>	<b>18</b>
<b>III.2. Propriétés mécaniques.....</b>	<b>20</b>
<b>III.3. Conclusion .....</b>	<b>20</b>
<b>IV. SOLUTIONS MISES EN ŒUVRE POUR AMELIORER LA FIABILITE .....</b>	<b>20</b>
<b>IV.1. Brasures composites.....</b>	<b>21</b>
<b>V. SOLUTION ENVISAGEE .....</b>	<b>23</b>
<b>V.1. Matériaux composites à renfort en Alliage à Mémoire de Forme .....</b>	<b>24</b>
V.1.1. Matériaux composites renforcés par des fibres .....	24
V.1.2. Matériaux composites renforcés par des particules.....	27
<b>V.2. Brasure composite sans plomb à renfort AMF .....</b>	<b>27</b>
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>29</b>
<b>VII.BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>30</b>

## Partie II

### Le renfort : l'alliage à mémoire de forme NiTi

---

<b>I. INTRODUCTION AUX ALLIAGES A MEMOIRE FORME .....</b>	<b>37</b>
<b>II. LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE .....</b>	<b>37</b>
<b>II.1. Définition .....</b>	<b>37</b>
<b>II.2. Généralités .....</b>	<b>38</b>
<b>II.3. Caractéristiques microscopiques et macroscopiques.....</b>	<b>40</b>
<b>II.4. Classification des transformations martensitiques .....</b>	<b>42</b>
II.4.1. Les transformations martensitiques non thermoélastiques .....	43
II.4.2. Les transformations martensitiques thermoélastiques ou à faible hystérésis (de l'ordre de 40 à 60 °C).....	43
<b>III. THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE .....</b>	<b>43</b>
<b>III.1. Transformation chimique .....</b>	<b>43</b>
<b>III.2. Transformation chimique et mécanique réversible.....</b>	<b>44</b>
<b>III.3. Contributions élastique et dissipative dans l'équilibre énergétique .....</b>	<b>45</b>
<b>IV. PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE     FORME .....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1. L'effet mémoire .....</b>	<b>47</b>
<b>IV.2. L'effet mémoire double sens .....</b>	<b>47</b>
<b>IV.3. L'effet caoutchoutique.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.4. L'effet amortissant.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.5. L'effet superélastique .....</b>	<b>50</b>
<b>V. CHOIX DU NITI.....</b>	<b>53</b>
<b>V.1. L'alliage NiTi .....</b>	<b>54</b>
V.1.1. Structure et transformation martensitique.....	55
V.1.2. Température de transformation.....	56
<b>V.2. Les poudres de NiTi.....</b>	<b>58</b>
V.2.1. Méthode par atomisation .....	58
V.2.2. Méthode par Hydruration – Deshydruration.....	61
V.2.2.1. Préparation des poudres .....	62
<b>V.3. Choix des poudres.....</b>	<b>64</b>
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>65</b>
<b>VII. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>66</b>

## Partie III

### Etude de la matrice sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu

---

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>69</b>
<b>II. ETUDE MICROSTRUCTURALE.....</b>	<b>70</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>70</b>
<b>II.2. L'alliage eutectique Sn-3,5Ag.....</b>	<b>72</b>
<b>II.3. L'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.....</b>	<b>74</b>
II.3.1. Partie expérimentale.....	75
II.3.1.1. Diffraction des rayons X.....	75
II.3.1.2. Microscopie optique .....	76
II.3.1.3. Microsonde X .....	76
II.3.2. Discussion .....	78
<b>II.4. Evolution de la microstructure .....</b>	<b>80</b>
II.4.1. Influence du temps de recuit .....	80
II.4.2. Influence de la vitesse de refroidissement .....	83
<b>II.5. Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique en         transmission .....</b>	<b>84</b>
II.5.1. Préparation des échantillons.....	84
II.5.2. Résultats .....	85
<b>II.6. Conclusion .....</b>	<b>86</b>
<b>III. PROPRIETES MECANIQUES .....</b>	<b>86</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>86</b>
<b>III.2. Généralités .....</b>	<b>87</b>
<b>III.3. Essais de traction .....</b>	<b>87</b>
III.3.1. Elaboration des éprouvettes .....	87
III.3.2. Conditions expérimentales.....	88
III.3.3. Résultats.....	89
III.3.3.1. Influence de la vitesse de déformation .....	90
III.3.3.2. Influence du vieillissement.....	93
III.3.3.2.1. Discussion .....	94
III.3.3.3. Influence de la température .....	95
III.3.3.3.1. Mécanismes responsables de la déformation plastique .....	96
III.3.3.3.2. Résultats .....	97
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>99</b>
<b>IV. CORRELATION MICROSTRUCTURE / PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>99</b>
<b>IV.2. Caractérisation des différentes microstructures .....</b>	<b>99</b>
<b>IV.3. Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>104</b>
<b>VI. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>105</b>

## Partie IV

### Elaboration et optimisation de l'interface renfort-matrice

---

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>109</b>
<b>I.1. Notion de mouillage</b> .....	<b>109</b>
<b>I.2. Choix du métal à déposer</b> .....	<b>111</b>
<b>I.3. Choix de la méthode de dépôt</b> .....	<b>112</b>
<b>I.4. Les dépôts « electroless »</b> .....	<b>112</b>
<b>II. MECANISMES REACTIONNELS DU DEPOT DE CU</b> .....	<b>113</b>
<b>II.1. Les bains de cuivrage chimique</b> .....	<b>113</b>
<b>II.2. Etape de sensibilisation et d'activation</b> .....	<b>114</b>
<b>II.3. Réaction en jeu dans le bain de cuivre</b> .....	<b>116</b>
<b>III. ETUDE PAR XPS DE LA GERMINATION ET DE LA CROISSANCE DU DEPOT</b> .....	<b>117</b>
<b>III.1. Introduction</b> .....	<b>117</b>
<b>III.2. Généralités</b> .....	<b>118</b>
<b>III.3. Partie expérimentale</b> .....	<b>118</b>
<b>III.4. Résultats</b> .....	<b>119</b>
III.4.1. Poudre de NiTi.....	120
III.4.2. Effet des traitements de sensibilisation et d'activation.....	123
III.4.2.1. Traitement en deux étapes .....	124
III.4.2.1.1. Effet du bain de sensibilisation .....	124
III.4.2.1.2. Effet des bains de sensibilisation et d'activation.....	126
III.4.2.2. Traitement en une seule étape .....	128
III.4.2.2.1. Effet du bain mixte .....	128
III.4.2.2.2. Effet du bain mixte et de l'étape d'accélération.....	131
<b>III.5. Conclusion</b> .....	<b>133</b>
<b>IV. ETUDE DES MODIFICATIONS DE L'ETAT DE SURFACE PAR MICROSCOPIE</b> <b>A CHAMP PROCHE</b> .....	<b>134</b>
<b>IV.1. Introduction</b> .....	<b>134</b>
<b>IV.2. Partie expérimentale</b> .....	<b>135</b>
IV.2.1. Poudre de NiTi .....	136
IV.2.2. Poudre de NiTi après désoxydation.....	137
IV.2.3. Traitement en deux étapes .....	138
IV.2.3.1. Effet du bain de sensibilisation .....	138
IV.2.3.2. Effet des bains de sensibilisation et d'activation .....	139
IV.2.4. Traitement en une étape.....	140
IV.2.4.1. Effet du bain mixte.....	140
IV.2.4.2. Effet du bain mixte et de l'étape d'accélération.....	142
IV.2.5. Poudre de NiTi après le bain de cuivrage chimique.....	142
<b>IV.3. Discussion</b> .....	<b>143</b>
IV.3.1. Evolution de la topologie de surface après les différents traitements .....	143

IV.3.2. Influence de la durée d'immersion dans le bain mixte.....	145
<b>IV.4. Conclusion.....</b>	<b>146</b>
<b>V. DEPOTS SUR POUDRE ET CARACTERISATION DES DEPOTS .....</b>	<b>147</b>
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>150</b>
<b>VII. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>151</b>

## Partie V

### Elaboration et caractérisation du composite Sn-3,8Ag-0,7Cu

---

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>155</b>
<b>II. CARACTERISATION DE LA REACTIVITE INTERFACIALE : ETUDE DE LA DIFFUSION DU CUIVRE DANS L'ALLIAGE Sn-3,8Ag-0,7Cu .....</b>	<b>155</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>155</b>
<b>II.2. Diffusion à l'état liquide.....</b>	<b>156</b>
II.2.1. Réaction entre le cuivre et l'alliage liquide .....	156
II.2.2. Dissolution du cuivre dans l'alliage liquide.....	157
II.2.3. Mécanisme de formation et de croissance des composés intermétalliques .....	158
II.2.3.1. Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> .....	160
II.2.3.2. Cu <sub>3</sub> Sn.....	163
II.2.4. Résumé.....	164
II.2.5. Partie expérimentale.....	168
<b>II.3. Diffusion à l'état solide.....</b>	<b>170</b>
<b>II.4. Optimisation de l'épaisseur du dépôt de cuivre sur les particules de NiTi.....</b>	<b>172</b>
<b>III. CARACTERISATION THERMOMECHANIQUE DES COMPOSITES.....</b>	<b>174</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>174</b>
<b>III.2. Contrainte générée dans le joint de brasure .....</b>	<b>176</b>
III.2.1. Hypothèses de calcul .....	176
III.2.2. Calcul de la contrainte dans le joint de brasure .....	177
<b>III.3. Choix d'une méthode de contrôle non destructif pour le suivi des échantillons</b>	<b>179</b>
III.3.1. Introduction.....	179
III.3.2. La microscopie acoustique à balayage .....	179
III.3.2.1. Principe.....	179
III.3.2.2. Présentation du dispositif .....	180
<b>III.4. Elaboration des échantillons étudiés .....</b>	<b>181</b>
<b>III.5. Essais de cyclage thermique.....</b>	<b>181</b>
III.5.1. Dispositif.....	181
III.5.2. Conditions expérimentales.....	182
III.5.3. Résultats.....	183
III.5.3.1. Sn-3,8Ag-0,7Cu .....	183
III.5.3.2. Sn-3,8Ag-0,7Cu + 5% NiTi .....	184
III.5.3.3. Sn-3,8Ag-0,7Cu + 10% NiTi .....	184



III.5.4. Discussion.....	185
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>185</b>
<b>IV. CARACTERISATION MECANIQUE DES COMPOSITES.....</b>	<b>186</b>
IV.1. Essais de flexion.....	186
<b>IV.2. Essais de cyclage mécanique .....</b>	<b>187</b>
IV.2.1. Partie expérimentale .....	187
IV.2.2. Résultats .....	188
IV.2.3. Conclusion.....	189
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>189</b>
<b>VI. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>191</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>193</b>

# INTRODUCTION

---



## Introduction

---

Aujourd'hui, les applications électroniques nécessitent des performances toujours plus accrues en terme de vitesse de fonctionnement, de fiabilité ou encore de réduction des coûts. La réponse à ces attentes passe par l'intégration de composants de plus grandes tailles et par des assemblages de plus en plus compacts faisant appel si possible à des matériaux à faible coût. Mais deux challenges majeurs doivent être relevés par les concepteurs de dispositifs électroniques avant d'envisager ces développements. Le premier concerne la fiabilité des assemblages électroniques alors que le second concerne les impacts sur l'environnement.

Un assemblage électronique est constitué de composants électroniques reportés sur un circuit imprimé par l'intermédiaire de joints de brasure. Ces joints de brasure remplissent trois fonctions essentielles. Ils assurent les liens électrique, thermique et mécanique entre les composants et le circuit imprimé. Or les problèmes de fiabilité émergeant actuellement sont liés, principalement, au comportement de ces joints de brasure. La grande différence de coefficient de dilatation thermique entre les composants et le circuit imprimé génère des contraintes d'origine thermomécanique lorsque l'assemblage est soumis à des variations cycliques de température. De part sa nature, le joint de brasure concentre la majorité de ces contraintes, celles-ci conduisant alors progressivement à la fissuration de ce dernier et par conséquent à la défaillance de l'assemblage électronique. Les joints de brasure représentant donc les zones de faiblesse des assemblages, l'augmentation de la taille des composants, le haut niveau d'intégration et le faible volume des cartes nécessitent des joints de brasure de très faible volume mais surtout de plus en plus résistants.

Le second challenge consiste à éliminer les impacts indésirables sur l'environnement liés à la production et au rejet des assemblages électroniques. En effet, ceux-ci contiennent du plomb qui provient des alliages actuellement utilisés pour réaliser les joints de brasure. Or, les incitations à réduire l'utilisation du plomb sont de plus en plus fortes, la toxicité et les dangers que celui-ci fait encourir à l'environnement étant maintenant bien établis. Ainsi en 2008, le plomb devrait être interdit dans l'industrie électronique, et ce bien que ce secteur ne représente que moins de 5 % de la consommation mondiale annuelle de plomb. Deux alternatives ont été proposées pour pallier à ce problème : les adhésifs conducteurs et les brasures sans plomb. Mais ces solutions n'ont jusqu'à présent pas donné de résultats satisfaisants.

Dans ce contexte, et à la suite des travaux de S. Trombert [1], est né un projet européen BRITE (acronyme ASTRAL) regroupant des universitaires dont l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et des industriels du secteur de l'électronique. Les objectifs de ce projet sont de résoudre simultanément les deux challenges auxquels sont confrontés les concepteurs d'assemblages électroniques en développant des brasures composites sans plomb. Ces nouvelles brasures, élaborées en incorporant des particules d'alliage à mémoire de forme dans des brasures sans plomb existantes, sont présumées accommoder les différences de coefficient de dilatation thermique entre les composants et le circuit imprimé, les particules d'alliage à mémoire de forme permettant de relaxer les contraintes générées dans les joints de brasure. Une augmentation de la durée de vie des joints de brasure et par conséquent une amélioration de la fiabilité des assemblages électroniques est ainsi attendue.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre de ce projet. Il comprend cinq parties successives qui retracent les différentes étapes qui ont menés à la conception, au développement, à la caractérisation et à l'optimisation de ces nouvelles brasures à propriétés adaptatives.

La première partie est consacrée à la situation du sujet, l'origine des défaillances des assemblages électroniques ainsi que les modes d'endommagement des joints de brasure étant présentés. Un état de l'art sur le développement des brasures sans plomb est proposé. Il permet d'identifier les candidats potentiels au remplacement des brasures étain-plomb utilisées actuellement et ainsi de justifier le choix de l'alliage retenu dans le cadre de cette étude. Les diverses solutions proposées pour améliorer la fiabilité des assemblages électroniques sont alors présentées, les joints de brasure composites apparaissant comme la solution la plus prometteuse. Finalement, les potentialités des matériaux composites renforcés par des alliages à mémoire de forme sont passées en revue. L'élaboration de joints de brasure composites renforcés par des particules d'alliage à mémoire de forme semble ainsi être une solution pertinente au problème de fiabilité des assemblages électroniques.

La seconde partie de ce mémoire a pour objectif de présenter les notions de base nécessaires à la compréhension du comportement des alliages à mémoire de forme, les propriétés thermomécaniques de ces alliages étant définies. Les différents alliages à mémoire de forme susceptibles d'être utilisés comme renfort dans les joints de brasure sont ensuite présentés. Il est ainsi montré que l'alliage équiatomique NiTi répond le mieux aux différentes exigences liées à cette application. Enfin, les différentes méthodes mises en œuvre pour d'obtenir des particules microniques de NiTi sont passées en revue.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'alliage sans plomb destiné à être renforcé par des particules de NiTi. La caractérisation de cet alliage est effectuée tant au niveau microstructural qu'au niveau des propriétés mécaniques, l'influence des principaux paramètres tels que la vitesse de refroidissement de l'alliage, le vieillissement ou encore la température de sollicitation étant pris en compte. Une analyse fine de la microstructure est ensuite réalisée par microscopie électronique en transmission dans le but de corrélérer la microstructure aux propriétés mécaniques.

---

[1] Trombert, S., "*Etude et réalisation de brasures composites à matrice SnPbAg et renfort particulaire superélastique NiTi : Aspects physico-chimiques, thermomécaniques et microstructuraux*", Thèse de l'Université Bordeaux I, **1999**.

La quatrième partie est consacrée au procédé de dépôt d'un film métallique de cuivre à la surface des particules de NiTi. Ce dépôt est rendu nécessaire, avant l'élaboration des matériaux composites, du fait de la mauvaise mouillabilité du renfort en NiTi par l'alliage sans plomb à l'état liquide. Les différentes étapes du procédé de dépôt sont détaillées, l'accent étant mis sur la différence entre les procédés de sensibilisation-activation en une étape et en deux étapes. Les modifications de la microstructure et de la chimie de surface des particules de NiTi associées à chaque étape du procédé de dépôt sont étudiées par microscopie à champ proche et par spectroscopie de photoélectrons X.

Enfin, la cinquième partie est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux composites. Les propriétés de ces matériaux étant étroitement liées à la nature de la zone interfaciale renfort/matrice, des études de réactivité entre le cuivre et la matrice sans plomb à l'état liquide et à l'état solide ont été entreprises. Des analyses par spectroscopie d'électrons Auger permettent de caractériser la nature chimique des zones interfaciales et d'établir les conditions optimales d'élaboration de ce type de matériau composite. Les caractérisations thermomécaniques de ces matériaux sont effectuées par des essais de cyclage thermique sur des échantillons « sandwich » constitués de deux matériaux de coefficients de dilatation thermique différents assemblés par un joint de brasure. Les caractérisations mécaniques sont réalisées par des essais de flexion et de fatigue. Le comportement des joints de brasure composites est alors comparé au comportement des joints de brasure sans renfort.



# **PARTIE I**

## **Problématique et solution envisagée**

---

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>9</b>
<b>II. SITUATION DU SUJET.....</b>	<b>9</b>
<b>II.1. Généralités .....</b>	<b>9</b>
II.1.1. Les assemblages électroniques.....	10
II.1.2. Le procédé d'assemblage .....	11
II.1.3. Les alliages destinés au brasage.....	12
<b>II.2. Fiabilité des assemblages électroniques.....</b>	<b>13</b>
II.2.1. Origine des défaillances .....	13
II.2.2. Mécanismes de rupture des joints .....	15
II.2.3. Etude de l'endommagement.....	15
II.2.3.1. Mécanisme de fissuration et de rupture en fatigue.....	16
II.2.3.2. Mécanisme de fissuration et de rupture par fluage.....	17
II.2.4. Conclusion .....	17
<b>II.3. Elimination du plomb dans les brasures .....</b>	<b>17</b>
<b>III. DEVELOPPEMENT DES ALLIAGES SANS PLOMB .....</b>	<b>18</b>
<b>III.1. Etat de l'art.....</b>	<b>18</b>
<b>III.2. Propriétés mécaniques.....</b>	<b>20</b>
<b>III.3. Conclusion .....</b>	<b>20</b>
<b>IV. SOLUTIONS MISES EN ŒUVRE POUR AMELIORER LA FIABILITE .....</b>	<b>20</b>
<b>IV.1. Brasures composites.....</b>	<b>21</b>
<b>V. SOLUTION ENVISAGEE .....</b>	<b>23</b>
<b>V.1. Matériaux composites à renfort en Alliage à Mémoire de Forme .....</b>	<b>24</b>
V.1.1. Matériaux composites renforcés par des fibres.....	24
V.1.2. Matériaux composites renforcés par des particules .....	27
<b>V.2. Brasure composite sans plomb à renfort AMF .....</b>	<b>27</b>
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>29</b>
<b>VII. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>30</b>





## I. Introduction

L'industrie électronique connaît actuellement un développement considérable dans des domaines très variés : transport, aéronautique, télécommunication, applications grand public. La course incessante à la performance et à « toujours plus » de fonctions fait que ce développement s'est accompagné d'une évolution vers une miniaturisation et une intégration accrue des circuits électroniques. Cette miniaturisation répond à plusieurs nécessités :

- Diminuer le prix de revient,
- Accroître la fiabilité,
- Répondre aux exigences de plus en plus complexes des systèmes.

Mais la conception de tels assemblages est actuellement limitée par un problème crucial de fiabilité des sous-systèmes électroniques dû à l'intégrité des liaisons composants/circuit imprimé. En effet, la grande différence de coefficient de dilatation thermique entre les composants électroniques et le circuit imprimé génère des contraintes d'origine thermomécanique dans les sous-systèmes lorsque ceux-ci sont soumis à des variations de température. Les joints de brasure, qui assurent les connexions mécaniques, électriques et thermiques entre les composants et le circuit imprimé, concentrent alors la majorité de ces contraintes de part leurs caractéristiques physiques et métallurgiques. Ils représentent ainsi la zone de faiblesse des sous-systèmes électroniques. Ceci a pour conséquence de limiter la taille des composants et le haut niveau d'intégration.

De plus, les joints de brasure actuellement utilisés contiennent du plomb. Or de nombreuses incitations au niveau mondial pour éliminer le plomb dans la formulation des métaux d'apport de brasage sont liées aux effets du plomb sur l'environnement.

La conception de nouvelles brasures sans plomb, de surcroît plus « résistantes », est donc nécessaire si on veut pouvoir répondre à la demande de haut niveau d'intégration et d'assemblages électroniques de plus en plus réduits.

Dans la première partie de ce chapitre, les modes de défaillance des assemblages électroniques seront passés en revue. Ensuite un état de l'art sur les développements récents de métaux d'apport de brasage sans plomb sera présenté. Il permettra d'identifier les meilleurs candidats au remplacement des alliages utilisés actuellement. Enfin, nous verrons les différentes solutions envisagées pour améliorer la fiabilité des assemblages électroniques et nous montrerons comment l'élaboration d'une brasure composite à renfort particulière en alliage à mémoire de forme pourrait permettre de résoudre ce problème de fiabilité.

## II. Situation du sujet

### II.1. Généralités

Avant de débiter ce chapitre, le terme de « brasage » va être défini. En effet par abus de langage, le terme « soudage » est souvent employé à la place du terme « brasage ».

Le brasage est une opération qui consiste à assembler des pièces métalliques, à l'aide d'un alliage d'apport à l'état liquide. Cet alliage d'apport présente une température de fusion inférieure à celle des pièces à réunir. La liaison alliage d'apport/pièces à assembler se fait par diffusion à l'interface, les pièces métalliques restant à l'état solide.

Le soudage se distingue du brasage par le fait que l'une des pièces à assembler participe, par fusion, à la formation du joint.

### II.1.1. Les assemblages électroniques

Les assemblages électroniques sont constitués de composants électroniques et/ou de boîtiers contenant ces composants, reportés sur des circuits imprimés (cf. Fig. I.1). Ces composants sont assemblés sur le circuit imprimé par des interconnexions brasées de différentes natures. Deux technologies d'assemblage sont utilisées industriellement : l'insertion des composants (composants piqués) et l'assemblage direct en surface (cf. Fig. I.2). Dans la première technologie, qui d'ailleurs est la plus ancienne, les broches des composants électroniques sont piquées dans le circuit imprimé alors que dans la seconde le boîtier est assemblé directement à la surface du circuit sur des pistes de report. Cette dernière technique devient prépondérante car elle permet le report de composants des deux côtés du circuit.

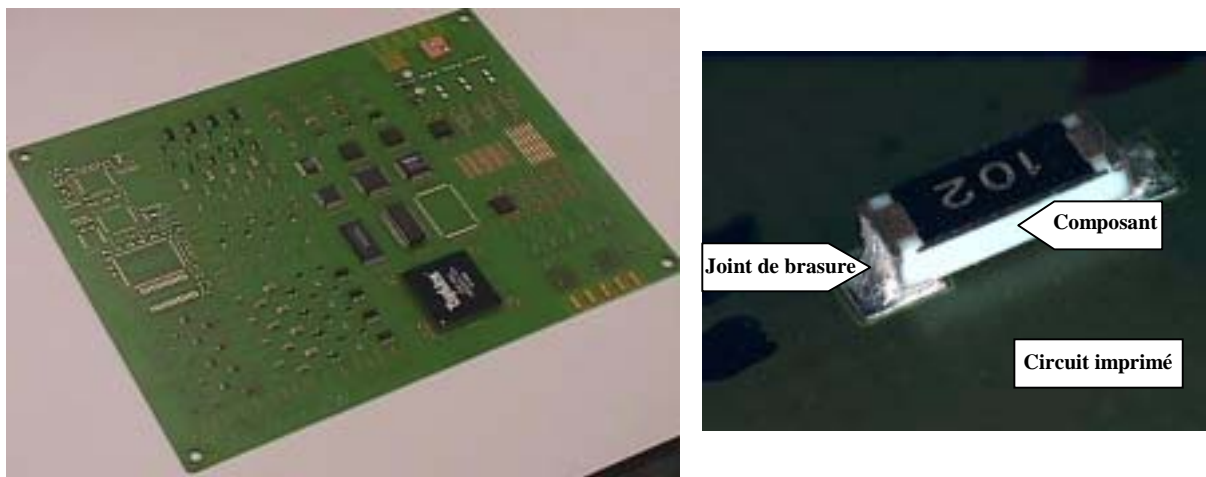


Figure I.1 : Assemblage électronique a) vue d'ensemble, b) vue d'un composant.

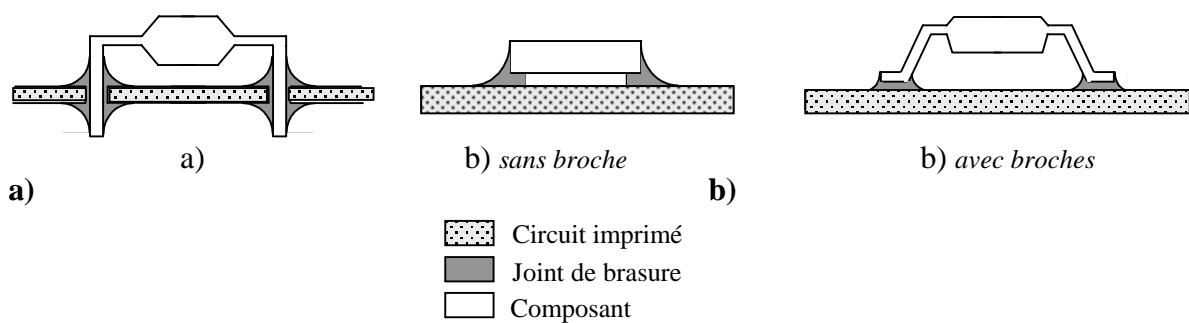


Figure I.2 : Technologie d'assemblage des composants électroniques : a) composant piqué, b) composant monté en surface.

Le joint de brasure assure, d'une part, la fixation mécanique du composant sur le circuit imprimé mais il a également pour fonction, d'autre part, d'assurer une connexion électrique entre les plots de connexion du composant et les zones de connexion correspondantes du circuit imprimé. Enfin, il assure un lien thermique en permettant un transfert de chaleur du composant vers le circuit imprimé.

### II.1.2. Le procédé d'assemblage

Le procédé d'assemblage des composants électroniques sur une carte comprend les étapes suivantes :

1. Dépôt d'une crème à braser sur la carte.
2. Positionnement des composants sur la crème.
3. Refusion de la crème à braser.
4. Nettoyage des résidus du flux contenus dans la crème à braser.

Les crèmes (ou pâtes) à braser sont constituées de poudre d'alliage métallique sensiblement sphérique (d'un diamètre de quelques dizaines de microns) liée par un flux (cf. Fig. I.3). Le flux, mélange d'acides organiques et de solvants, remplit trois fonctions majeures :

- Eliminer les oxydes et tout film surfacique présents sur le métal de base et sur les poudres de l'alliage d'apport et maintenir ces surfaces sans oxydes pendant l'assemblage.
- Optimiser la température des surfaces métalliques pendant le cycle de chauffage.
- Diminuer la tension de surface à l'interface métal/brasure et ainsi favoriser une bonne mouillabilité de la surface du métal par la brasure en fusion.



Figure I.3 : Crème à braser avant refusion.

1. La phase critique du processus d'assemblage est l'étape de refusion [1]. Celle-ci permet de fondre les particules de l'alliage d'apport, de mouiller les surfaces à lier et enfin de solidifier la brasure pour assurer un lien solide entre le composant et la carte (cf. Fig. I.4).



Figure I.4 : Brasure après refusion.

Elle se déroule en trois étapes (cf. Fig. I.5) :

1. Montée à la température de fusion, pendant laquelle le flux joue son rôle d'activateur et l'alliage mouille les surfaces en présence.
2. Palier à la température de brasage.
3. Refroidissement.

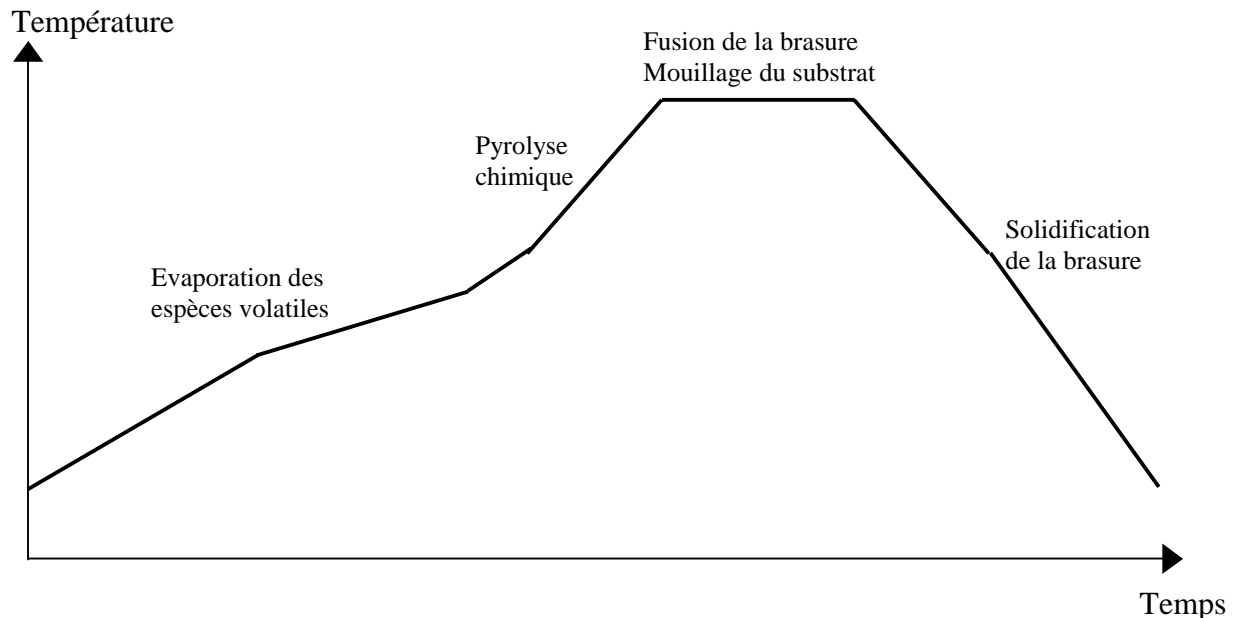


Figure I.5 : Profil de température du procédé de refusion.

Une vitesse contrôlée de montée en température est essentielle afin de ne pas détériorer les circuits par choc thermique et d'évaporer les espèces volatiles provenant du flux.

Le temps de maintien et la température du palier de brasage sont des paramètres critiques. En effet, de ces valeurs dépendent la qualité du mouillage et ainsi la force de liaison entre le joint de brasure et les pièces à assembler.

Enfin, la microstructure des joints de brasure et par conséquent leurs propriétés mécaniques sont directement liées à la vitesse de refroidissement du joint.

### II.1.3. Les alliages destinés au brasage

Le paragraphe suivant présente le cahier des charges des alliages de brasage.

Ces alliages doivent présenter une température de liquidus suffisamment basse pour que ni les composants, ni les cartes imprimées ne soient endommagés lors du brasage. En pratique, cette température doit être inférieure à 250°C. Mais ils doivent également présenter une température de solidus suffisamment élevée pour que lors de leur utilisation les joints ne perdent pas leur tenue mécanique. Des joints peuvent être soumis à des températures allant jusqu'à 150°C dans certaines applications.

L'intervalle de température liquidus/solidus, lorsqu'il ne s'agit pas d'alliages eutectiques, a également son importance. Ainsi un intervalle large peut entraîner, dans le cas de refroidissements rapides, des inhomogénéités de structure et de propriété au sein de l'alliage. Un intervalle large peut également entraîner un désalignement des composants lors du report. Des alliages eutectiques ou à intervalle étroit sont donc privilégiés.

D'autres caractéristiques requises sont :

- Un bon mouillage de l'alliage sur les matériaux communément utilisés dans l'électronique (Cu, Au, Ni, ...) sans utilisation de flux hautement agressifs,
- Une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion,
- Des possibilités d'approvisionnement suffisantes de ses éléments de base afin de répondre à la demande industrielle,
- Un coût compatible avec le marché de l'électronique.

## II.2. Fiabilité des assemblages électroniques

### II.2.1. Origine des défaillances

L'industrie électronique est actuellement confrontée à un problème de fiabilité des joints de brasure, problème qui entraîne la défaillance des assemblages électroniques.

Les origines de ces défaillances peuvent être multiples, mais les principaux paramètres auxquelles sont confrontés les joints de brasure, lors des conditions normales d'utilisation des assemblages électroniques, sont les fluctuations thermiques et à une moindre échelle les vibrations mécaniques. Ces fluctuations thermiques peuvent être d'origine interne, par exemple liées à l'échauffement cyclique des composants lors de cycles marche/arrêt, ou d'origine externe lors de variations de la température environnante (cf. tableau I.1).

Tableau I.1 : Gammes de température et nombre de cycles par an auxquels peuvent être soumis les assemblages électroniques en fonction de leur domaine d'application [2].

Application	T <sub>min</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Nombre de cycles (par an)
Grand public	0	60	365
Informatique	15	60	1460
Aéronautique	-55	95	3000
Télécommunications	-40	85	365
Automobiles	-55	150	300
(compartiment moteur)			
Aérospatiale	-40	85	8760

Or, la grande différence de coefficient de dilatation thermique qui existe entre les trois éléments qui constituent l'assemblage électronique, à savoir le composant, le joint de brasure et le circuit imprimé, entraîne l'apparition de contraintes cycliques d'origine thermomécanique lorsque l'assemblage est soumis à des variations de température. Le tableau I.2 présente les caractéristiques de quelques matériaux fréquemment rencontrés dans les assemblages électroniques. La fréquence de ces contraintes cycliques est déterminée par la fréquence des cycles marche/arrêt ou par la fréquence des changements de température externe. Le joint de brasure étant beaucoup plus ductile que le reste de l'assemblage, la majorité des contraintes générées vont se concentrer à l'intérieur de celui-ci. Une représentation schématique du processus est présentée figure I.6. Ces contraintes de nature cyclique vont progressivement entraîner l'apparition de fissures dans le joint de brasure. Ces fissures vont ensuite se propager pour conduire à la rupture catastrophique du joint de brasure,

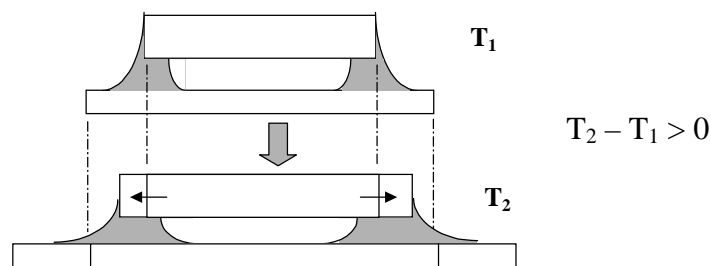
avec ses conséquences dommageables tant sur le plan électrique que sur le plan mécanique. Il en résulte la défaillance de l'assemblage électronique.

L'intensité des contraintes sera fonction, d'une part, de la variation de température, et d'autre part, de la nature et de l'épaisseur des différents matériaux qui constituent l'assemblage électronique. Il est ainsi très difficile de quantifier exactement ces contraintes mais elles sont généralement présumées inférieures à 30 MPa.

Le phénomène de rupture des joints de brasure par fatigue thermomécanique est donc identifié comme la principale cause de défaillance des assemblages électroniques.

**Tableau I.2 :** Caractéristiques de quelques matériaux rencontrés dans les assemblages électroniques.

	Matériau	$\alpha$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	E (GPa)
Brasure	Sn-37Pb	24	31
Circuit imprimé	Epoxy FR4	13	19
Composant	Alumine	6,5	260
Broche	Fe-42Ni	4	153
Plot de report	Cu	17	132



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'un assemblage électronique lors d'une variation de température.

Dans le cas des composants « piqués », les broches permettent de compenser une partie des contraintes générées au sein de l'assemblage par leur élasticité et leur géométrie.

Mais dans le domaine du montage en surface des composants électroniques, il revient aux joints de brasure d'accommoder la totalité de ces contraintes. Les tendances actuelles étant l'augmentation de la taille des boîtiers et la diminution de la taille des joints, le rôle des joints de brasure est donc primordial en ce qui concerne la fiabilité des assemblages électroniques.

D'autres modes de défaillance peuvent cependant être observés. Ceux-ci sont liés :

- A l'humidité : lorsque des fissures existent dans le joint de brasure, l'humidité va permettre à la corrosion de s'installer dans ces fissures ce qui aura tendance à les agrandir,
- A la température : les températures élevées favorisent une fragilisation par croissance excessive d'intermétalliques entre le revêtement des plots de connexion du composant ou du circuit et l'alliage de brasure,
- Aux vibrations mécaniques : les assemblages électroniques sont soumis à différentes formes de vibrations en environnement réel. Celles-ci sont susceptibles d'endommager les joints de brasure.

## II.2.2. Mécanismes de rupture des joints

Quand le nombre de cycles thermiques augmente, les déformations, liées aux contraintes de cisaillement dans le joint de brasure, se concentrent dans deux régions situées au voisinage immédiat des interfaces joint/composant (J/C) et joint/circuit imprimé (J/CI). La propagation de ces déformations entraîne l'apparition de bandes de déformation plastique, d'épaisseurs limitées, qui croissent parallèlement aux interfaces J/C et J/CI suivant la direction de cisaillement maximal. Ces bandes sont initiées sur une face libre du joint de brasure, en un point où il existe une concentration de contraintes principales.

Des phénomènes de recristallisation dans les bandes de déformation entraînent une augmentation de la taille des grains dans ces zones et ainsi un gradient de microstructure du centre du joint vers les deux interfaces. Enfin, quand la contrainte dans les bandes de déformation est supérieure à la contrainte de rupture du joint de brasure, des fissures sont générées dans ces zones entraînant la rupture catastrophique du joint (cf. Fig. I.7).

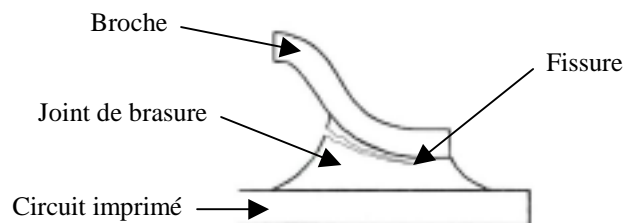


Figure I.7 : Fissuration des joints de brasure.

Deux mécanismes de rupture sont généralement observés : la rupture au sein du joint et la rupture à l'interface joint/composant ou joint/circuit imprimé.

### a) Rupture dans le joint de brasure près des interfaces J/C et J/CI.

Lors des cyclages thermomécaniques, les phénomènes de recristallisation et de grossissement de la microstructure modifient la répartition des concentrations de contrainte au sein du matériau ce qui facilite l'initiation et la propagation de fissures.

### b) Rupture dans l'intermétallique à l'interface intermétallique/composant ou intermétallique/circuit imprimé.

Lors du procédé de report des composants, l'alliage d'apport de brasure va réagir avec le métal de base des plots de connexion (généralement du cuivre) des composants ou du circuit imprimé. Il en résulte la formation d'une couche d'intermétallique aux interfaces joint/composant et joint/circuit imprimé. Ces intermétalliques étant fragiles, ils se présentent comme des zones privilégiées de propagation de fissures. La rupture du joint est alors observée entre le cuivre et l'intermétallique.

## II.2.3. Etude de l'endommagement

A température élevée, les processus d'endommagement de fatigue (dus aux cycles de chargement) et de fluage (liés au temps sous charge) peuvent interagir. C'est le cas des assemblages électroniques qui subissent des températures cycliques (marche/arrêt des équipements, environnement, ...). L'endommagement possède alors deux composantes, l'une



liée à la fatigue (endommagement indépendant du temps) et l'autre liée au fluage (endommagement dépendant du temps).

### II.2.3.1. Mécanisme de fissuration et de rupture en fatigue

Dans les conditions normales d'utilisation des assemblages électroniques, les joints de brasure sont sollicités au-delà de leur limite élastique. A chaque cycle, la déformation plastique s'accumule et les joints rompent rapidement. Le nombre de cycles conduisant à la rupture est faible, d'où la dénomination de fatigue plastique oligocyclique.

L'endommagement par fatigue comprend trois stades qui sont :

- l'amorçage des fissures,
- la propagation de ces fissures,
- et enfin la rupture.

Lors de l'étape d'amorçage, l'initiation des microfissures s'effectue dans les zones où il y a concentration de contraintes (inclusions, joints de grain...). La propagation de ces microfissures se fait ensuite généralement à travers les grains successifs. Lorsque leurs tailles deviennent très importantes, celles-ci donnent naissance à des microfissures qui à leur tour vont croître pour finalement entraîner la rupture du matériau. La rupture par fatigue est alors transgranulaire.

Ainsi pour améliorer le comportement d'un matériau sollicité de façon cyclique il faut modifier sa microstructure pour augmenter sa résistance à la propagation des fissures transgranulaires. Mais les effets de la microstructure sont souvent complexes et parfois contradictoires suivant les caractéristiques recherchées. Une microstructure favorable pour la tenue à l'amorçage peut, en revanche, être néfaste pour la tenue en propagation. Quand on s'intéresse à la résistance d'un matériau à la fatigue, il est donc nécessaire de préciser le domaine de durée de vie qui est visé. Lorsqu'il existe des zones de concentration de contraintes, comme dans le cas des joints de brasure, l'amorçage est très rapide et c'est la propagation qui contrôle la durée de vie. En effet la durée d'amorçage ne représente que 10% de la durée de vie totale du joint.

Lorsque de bonnes caractéristiques sont recherchées au stade de la propagation, il est utile de distinguer le domaine du seuil, faibles vitesses de propagation, du domaine des plus grandes vitesses de propagation.

Au stade du seuil, tous les facteurs métallurgiques qui conduisent à une valeur élevée du facteur d'intensité de contraintes d'ouverture des fissures sont favorables. En règle générale cette valeur augmente avec la taille de grain [3].

Dans le domaine des plus grandes vitesses de propagation (0,1 à 1  $\mu\text{m}$  par cycle), les facteurs prépondérants sont le module d'élasticité (E) et la limite d'élasticité ( $\sigma_e$ ). En effet, il apparaît que l'on peut diminuer la vitesse de propagation de fissure en augmentant E et  $\sigma_e$ .

Il appartient donc, en termes métallurgiques, de trouver le meilleur compromis pour pouvoir augmenter de manière significative la résistance à la fatigue. Ainsi, en règle générale une diminution de la taille de grain et une augmentation de l'écroutissage sont des facteurs favorables.

### II.2.3.2. Mécanisme de fissuration et de rupture par fluage

La cavitation intergranulaire est spécifique de l'endommagement de fluage. Trois étapes doivent être distinguées dans la formation des cavités : la germination, la croissance et la coalescence.

Aux températures où le fluage intervient, les joints de grain constituent des sites privilégiés pour l'apparition de cavités. Celles-ci proviennent par exemple du blocage des lignes de glissement sur les joints de grain (cf. Fig. I.8.a), de la présence d'obstacles tels que des précipités ou des particules (cf. Fig. I.8.b), ou encore et surtout, du glissement aux joints qui est un phénomène actif à haute température. Les microcavités croissent à la fois sous l'effet de la déformation plastique et de la diffusion de lacunes. La rupture finale est intergranulaire.

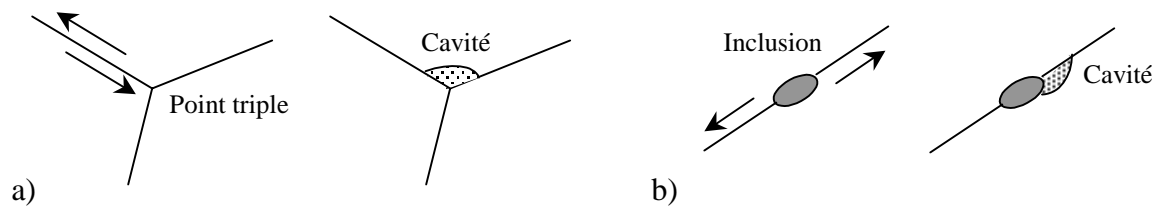


Figure I.8 : a) Blocage des lignes de glissement au point triple et b) présence d'un obstacle.

### II.2.4. Conclusion

Le mécanisme de défaillance prépondérant restant la fatigue thermomécanique, ce phénomène doit impérativement être limité pour pouvoir répondre à la demande incessante de fiabilité accrue des systèmes électroniques. C'est le défi que se lancent depuis plusieurs années les concepteurs d'assemblages électroniques.

Pour résoudre ce problème, plusieurs possibilités peuvent être envisagées comme par exemple réduire la différence de coefficient de dilatation thermique entre les composants et le circuit imprimé, améliorer les propriétés mécaniques des joints de brasure et en particulier réduire leur sensibilité vis à vis de la rupture par fatigue, ou encore remplacer les joints de brasures. Toutes ces solutions seront détaillées ultérieurement.

Mais pour l'instant, intéressons nous aux nouvelles exigences auxquelles doivent répondre les joints de brasure et plus particulièrement à la non toxicité des alliages d'apport utilisés pour le brasage.

## II.3. Elimination du plomb dans les brasures

Les alliages d'apport utilisés pour le brasage sont choisis pour leurs propriétés physiques et chimiques : ils doivent être métallurgiquement compatibles avec les finitions des plots des connexions du composant et du circuit imprimé ; ils doivent également correctement mouiller les surfaces à braser, c'est-à-dire avoir une bonne adhérence avec ces surfaces, et enfin avoir une viscosité adaptée aux méthodes de brasage industriel [4].

Les alliages généralement retenus sont basés sur le système étain-plomb :

- Alliage eutectique Sn-37Pb\*
- Alliage proche de l'eutectique Sn-40Pb.

Un faible pourcentage d'argent peut y être ajouté (Sn-36Pb-2Ag). Les précipités intermétalliques  $Ag_3Sn$ , qui se forment au sein de l'alliage, contribuent alors à l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage étain-plomb [5].

Mais tous ces alliages contiennent un élément très toxique : le plomb. Or, de récentes incitations de nature législative encouragent la suppression du plomb dans le domaine de l'électronique. En effet, l'assemblage des composants sur les circuits imprimés est le premier consommateur d'alliages de brasage et on évalue la consommation actuelle mondiale d'alliage de brasage étain-plomb en électronique à 60 000 tonnes par an soit 7 millions de litres d'alliage [6].

Ces incitations étant connues, de nombreuses études ont été récemment entreprises pour mettre au point de nouvelles brasures sans plomb. Le paragraphe suivant présente un état de l'art des différents développements dans le domaine des alliages d'apport sans plomb.

### III. Développement des alliages sans plomb

#### III.1. Etat de l'art

L'intérêt pour le brasage sans plomb est né au début des années 1990 aux Etats-Unis lorsqu'un sénateur déposa un projet de législation visant à interdire l'utilisation du plomb dans les brasures et dans beaucoup d'autres applications. En effet, le plomb fait courir de nombreux dangers tant par sa mise en œuvre que lorsqu'il est rejeté avec des produits usagés. Cette proposition fut rejetée car il n'existait pas d'alternatives viables directement disponibles. Mais depuis de nombreuses études ont été effectuées à travers le monde pour développer des brasures sans plomb. Les objectifs devant être atteints pour le choix des alliages d'apport de substitution sont :

1. Des alliages sans plomb ou autres métaux nocifs,
2. Des alliages d'apport à point de fusion compatible avec les procédés de report de composants existants,
3. Des alliages d'apport qui ne soient pas beaucoup plus coûteux que les alliages étain-plomb,
4. Des alliages d'apport présentant de meilleures propriétés mécaniques que l'alliage étain-plomb.

D'autre part, ces alliages d'apport de substitution doivent si possible être eutectiques et présenter une bonne fluidité.

Les alliages à base d'étain sont privilégiés car l'étain interagit avec de nombreux métaux en formant des liaisons métallurgiques fortes. Le rôle du joint de brasure étant d'assurer une liaison forte entre deux surfaces, les alliages à base d'étain sont donc de bons candidats.

Parmi ces alliages à base d'étain, ceux contenant du cadmium, du thallium ou du mercure sont exclus de part leur toxicité intrinsèque et ce bien qu'ils présentent de nombreuses propriétés intéressantes.

\* Dans ce mémoire, les compositions des alliages sont exprimées en % en poids.

Les alliages contenant du lithium ou du sodium sont exclus du fait de la réactivité trop importante de ces éléments.

Les alliages contenant des terres-rares sont également exclus compte tenu de la disponibilité réduite de ces éléments.

Enfin les alliages contenant du magnésium sont quant à eux écartés en raison de la volatilité du magnésium et du fait que sa vapeur est hautement agressive pour la plupart des autres matériaux. Il en est de même pour les alliages à base d'aluminium.

Les systèmes binaires étudiés comme candidats potentiels au remplacement du système étain-plomb ont donc été les suivants : Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Sb, Sn-In, Sn-Au, Sn-Ag et Sn-Cu. Par ailleurs des alliages ternaires et même quaternaires ont été développés sur la base de combinaisons entre ces différents systèmes binaires. Hua [7] présente une revue des systèmes Sn-Zn-In, Sn-Bi-In, Sn-Zn-Sb, Sn-Ag-Zn, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-In, Sn-Bi-In et Sn-Bi-Sb.

Sur la base des différentes études réalisées, le tableau I.3 donne l'ensemble des alliages binaires, ternaires et quaternaires candidats en tant qu'alliage de substitution à l'alliage étain-plomb [8-10].

Tableau I.3 : Alliages sans plomb candidats au remplacement de l'alliage étain-plomb.

Alliage	Liquidus (°C)	Solidus (°C)
Sn-58Bi	E	138
Sn-56Bi-4Zn	E	130
Sn-51In	E	120
Sn-10In-1Ag-0,5Sb	196	206
Sn-10In-2Ag-0,4Bi	188	197
Sn-20In-2,8Ag	178	189
Sn-9Zn	E	199
Sn-8Zn-3Bi	195	199
Sn-10Au	E	225
Sn-3,5Ag	E	221
Sn-0,7Cu	E	227
Sn-3,4Ag-2,9Bi	E	215
Sn-3,8Ag-0,7Cu	E	217

E : eutectique

Mais tous ces alliages ne peuvent être retenus. En particulier les alliages Sn-58Bi, Sn-56Bi-4Zn et Sn-51In sont considérés comme ayant un point de fusion trop bas.

Les alliages à l'indium Sn-10In-2Ag-0,4Bi et Sn-20In-2,8Ag ont des zones de fusion proches de celles de l'étain-plomb. Cependant ils sont exclus du fait de leur coût élevé dû au prix de l'indium et à sa faible disponibilité.

Les alliages étain-zinc sont également jugés inacceptables comme alliages de substitution. Le principal obstacle à leur utilisation dans le brasage en refusion est la réactivité chimique du zinc qui peut donner des problèmes de mouillage et d'évolution au cours du stockage. En effet, les alliages étain-zinc sont peu résistants à la corrosion.

### III.2. Propriétés mécaniques

De nombreuses études ont été effectuées pour évaluer les propriétés mécaniques de ces alliages sans plomb [5;11-13]. Or, les valeurs obtenues dépendent très fortement des paramètres expérimentaux comme la vitesse de déformation ou encore les conditions d'élaboration des matériaux. Ces paramètres n'étant généralement pas les mêmes d'une étude à l'autre, la comparaison des résultats obtenus est très difficile. Cependant il se dégage de ces études que les propriétés mécaniques des alliages sans plomb à haute teneur en étain sont pratiquement similaires à celles de l'alliage Sn-37Pb. Les alliages à très haute teneur en étain (98% et plus) tendent à être plus « tendres » que l'étain-plomb alors que les alliages plus fortement alliés ont tendance à être plus « durs », avec des résistances à la traction plus importante, mais au détriment de la ductilité.

Foley [14] présente dans ces travaux des résultats pour 18 alliages sans plomb testés dans des conditions identiques. Il semblerait ainsi que ce soit les alliages basés sur le système étain-argent qui présentent les meilleures propriétés mécaniques.

Kariya [15;16] étudie l'influence de l'ajout de faible quantité de bismuth, de cuivre, d'indium ou de zinc à l'alliage Sn-3,5Ag. L'ajout d'un troisième élément est associé à une augmentation de la résistance à la traction et à une diminution de la ductilité. Ces évolutions sont plus ou moins marquées suivant la nature de l'élément. En ce qui concerne les propriétés en fatigue oligocyclique, l'alliage eutectique Sn-3,5Ag présente une résistance supérieure à l'alliage eutectique Sn-37Pb. L'ajout d'un troisième élément entraîne la diminution de la durée de vie en fatigue mis à part dans le cas du cuivre. En effet, l'ajout de cet élément ne modifie pas les propriétés en fatigue de l'alliage Sn-3,5Ag. Ce comportement est attribué à la plus grande ductilité des alliages Sn-3,5Ag-xCu comparés aux systèmes Sn-3,5Ag-X (X = Bi, In ou Zn) et à leur microstructure plus homogène.

### III.3. Conclusion

La conclusion de toutes ces études est qu'il n'existe pas d'alliage « idéal » capable de remplacer directement l'alliage eutectique étain-plomb.

Néanmoins, les candidats privilégiés sont basés sur les systèmes binaires étain-argent (Sn-3,5Ag) et étain-cuivre (Sn-0,7Cu) et sur le système ternaire étain-argent-cuivre (Sn-3,8Ag-0,7Cu). Ces alliages répondent aux critères de coût, de point de fusion et de caractéristiques de brasage. C'est ainsi qu'apparaissent dans la littérature de plus en plus de travaux relatifs à ces alliages. Les propriétés microstructurales, mécaniques ainsi que la résistance au fluage et le comportement en fatigue thermomécaniques ont été étudiés pour l'alliage Sn-3,5Ag [17-20]. Beaucoup moins de données sont disponibles sur l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu mais les résultats récents d'un projet européen visant à évaluer des candidats au remplacement de l'alliage Sn-37Pb incitent à utiliser ce dernier [21;22]. En effet, ses propriétés semblent comparables à celles de l'alliage étain-plomb.

C'est donc cet alliage de composition Sn-3,8Ag-0,7Cu qui sera retenu dans le cadre de notre étude.

## IV. Solutions mises en œuvre pour améliorer la fiabilité

Pour prévenir la fissuration des joints de brasure due aux contraintes thermomécaniques engendrées par les différences de coefficient de dilatation thermique composants/circuit imprimé il est possible :

- De diminuer la différence de coefficient de dilatation thermique (CDT) entre les composants et le circuit imprimé en réduisant le CDT du circuit imprimé. Ceci peut être réalisé en utilisant des matériaux composites (matériaux renforcés par du quartz ou de l'aramide) pour fabriquer les circuits, ces matériaux composites ayant un faible coefficient de dilatation thermique. Une autre solution consiste à insérer au sein même du circuit imprimé des couches de matériaux à faible CDT tels que du Cu/Invar/Cu ou des matériaux composites à matrice métallique (Al/SiC).

Mais l'inconvénient majeur qui s'oppose à la mise en œuvre de ces solutions est l'augmentation importante du coût des circuits imprimés.

- D'introduire des broches, ou autres armatures, entre les composants et le circuit imprimé. Ces broches, de part leur forme et leur élasticité, permettent de compenser le mauvais couplage mécanique entre les composants et le circuit imprimé.

Les inconvénients majeurs de ces broches sont la limitation des performances des assemblages électroniques en terme de vitesse à cause de leur propre inductance et l'augmentation du coût des composants.

- De redistribuer les contraintes thermomécaniques en utilisant des polymères spécifiques. Cette solution reste cependant difficile à transférer dans le cas d'une production en masse.

Des alternatives au brasage, avec le report des composants à l'aide d'une colle conductrice, ont également été développées [23]. Mais les propriétés électriques et thermiques de ces adhésifs conducteurs restent éloignées de celles des alliages métalliques. De plus, la fiabilité à long terme de ces adhésifs, en particulier dans des conditions très humides, n'est pas prouvée. Cependant l'utilisation d'adhésifs conducteurs pourrait permettre de remplacer les joints de brasure. Cette utilisation reste actuellement très restreinte car la technologie d'assemblages brasés est très bien maîtrisée et répond à la plupart des critères de qualification requis pour l'utilisation des systèmes électroniques dans le domaine du grand public.

A ce jour, la meilleure solution pour améliorer la fiabilité des assemblages électroniques semble donc être la modification des propriétés de l'alliage d'apport utilisé pour le brasage.

#### **IV.1. Brasures composites**

De nombreuses études ont donc été effectuées pour essayer d'améliorer les caractéristiques des alliages d'apport utilisés pour le brasage telles que le CDT, les propriétés mécaniques ou encore leur réactivité chimique. Toutes ces études sont basées sur le développement de brasures composites.

##### **a) Diminution du coefficient de dilatation thermique**

Les alliages de brasage possédant un CDT élevé, une première approche consiste à réduire celui-ci pour le rendre plus proche de ceux des composants et du circuit imprimé. Des alliages composites, dont le CDT peut être ajusté en fonction de la nature et de la fraction volumique de renfort, semblent une solution envisageable.

Des particules de molybdène ont ainsi été utilisées comme renfort dans un alliage Sn-40Pb mais des problèmes liés à leur répartition au sein du matériau lors de la mise en forme n'ont pas permis de donner suite à cette étude. Les recherches se sont ensuite tournées vers des

alliages renforcés par des fibres de carbone [24]. Il est ainsi démontré que le faible CDT de la brasure composite augmente de manière significative la durée de vie en fatigue des joints de brasure lorsque ceux-ci assurent le lien entre deux matériaux à faible coefficient de dilatation thermique. Cependant, la mise en forme d'alliages composites renforcés par des fibres n'est pas compatible avec les techniques de report de composants utilisés en électronique. En effet, les joints de brasure ont actuellement une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de microns. Or, le souci de miniaturisation des assemblages électroniques va tendre à diminuer l'épaisseur de ces derniers. Ainsi la mise en œuvre de joints de brasure renforcés par des fibres apparaît impossible et la seule solution viable semble être les matériaux composites particuliers.

#### b) Amélioration des propriétés mécaniques

La majorité des travaux se concentrent sur l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages d'apport. L'idée consiste à développer des matériaux composites en incorporant des particules insolubles ou des éléments d'alliage au sein du matériau.

Ainsi, il est montré que les propriétés mécaniques de l'alliage Sn-36Pb-2Ag (module d'Young et résistance à la traction) peuvent être modifiées par l'ajout de particules de fer, de nickel ou encore par l'ajout de particules de graphite recouvertes de nickel [25].

L'ajout de particules nanométriques d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) permet d'améliorer la résistance au fluage de l'alliage Sn-37Pb tout en améliorant ses propriétés mécaniques [26]. De plus la présence de particules très fines (5-10 nm) parfaitement dispersées dans la matrice permet de limiter le mouvement des dislocations et le glissement aux joints de grain. Par conséquent, la microstructure est beaucoup plus stable que celle de l'alliage étain-plomb.

Dans d'autres travaux, des éléments d'alliage tels que le nickel, le cuivre ou encore l'argent ont été ajoutés à l'alliage étain-plomb. Lors du refroidissement rapide de l'alliage, de très fins précipités de composés intermétalliques  $Ni_3Sn_4$ ,  $Cu_6Sn_5$  ou  $Ag_3Sn$  se forment de manière homogène dans tout l'alliage et contribuent à un durcissement structural. La microstructure est formée de composés intermétalliques formés in-situ au sein de la matrice étain-plomb d'où la dénomination de composites in-situ. Ces composés intermétalliques agissent comme renfort au niveau des propriétés mécaniques mais contribuent également à l'amélioration de la résistance au fluage [27;28]. En effet, la dispersion de ces précipités va permettre de retarder le phénomène de recristallisation généralement observé lorsque l'alliage est soumis à des contraintes thermomécaniques [29]. L'inconvénient lié à ces précipités est que leur forme et leur taille va évoluer au cours du temps car les alliages sont sollicités à des températures absolues très élevées ( $T \gg 0,5 T_f$ ) et ce même à température ambiante. Les processus de diffusion à l'état solide seront donc rapides et les précipités auront tendance à croître et à fragiliser le matériau lors de son vieillissement.

En pratique, il est difficile d'obtenir une distribution homogène de particules de faibles tailles au sein du matériau de façon à ce que celles-ci améliorent les propriétés mécaniques. Des problèmes d'agglomération ou encore de grossissement des particules sont fréquemment rencontrés et entraînent une distribution non uniforme des particules au sein du matériau. Pour obtenir une amélioration notable des caractéristiques du matériau, il est alors nécessaire d'incorporer des fractions volumiques de renfort de l'ordre de 10 à 40%. Or, la présence de taux de renfort aussi élevé n'est souvent pas compatible avec les propriétés rhéologiques requises pour les alliages d'apport.

Une solution consiste à appliquer un champ magnétique à un alliage fondu contenant de fines particules ( $< 2 \mu m$ ) ferromagnétiques. Cette technique permet d'obtenir une microstructure homogène comprenant un réseau tridimensionnel de renfort. Dans ces conditions l'ajout de

seulement 2,5% en volume de particules de fer à de l'étain pur permet d'augmenter la contrainte maximale de 60 à 100% selon les vitesses de déformation mais aussi d'augmenter d'un facteur 20 la résistance au fluage à 100°C [30]. Cette solution est toutefois peu envisageable dans un contexte industriel.

### c) Contrôle des réactions aux interfaces

D'autres études ont été menées sur des brasures composites mais en se focalisant plus sur la microstructure et les réactions de germination et de croissance des intermétalliques aux interfaces que sur les propriétés mécaniques. En effet, la croissance excessive de composés intermétalliques aux interfaces joint/composant et joint/circuit imprimé est connue comme étant un facteur qui affecte la durée de vie des assemblages électroniques. Ainsi, de nombreuses études ont été effectuées sur des composites in-situ renforcés par des particules de composé intermétallique  $Cu_6Sn_5$  [28;31-34]. D'autres types de particules ont été incorporés tels que des particules d'or, d'argent, de nickel et de palladium [35;36]. Il est ainsi démontré que l'ajout de particules modifie plus ou moins, selon leur nature, la morphologie et l'épaisseur de la couche d'intermétallique aux interfaces.

L'idée d'un joint de brasure composite apparaît donc comme une solution très intéressante pour améliorer les propriétés mécaniques des joints de brasure et par conséquent pour améliorer la fiabilité des assemblages électroniques.

Mais généralement, suivant la nature du renfort, un matériau composite ne permet d'obtenir des améliorations que dans un domaine bien précis du comportement d'un matériau. Par exemple, une augmentation de rigidité (module d'Young) et de résistance à la traction sera liée à la présence d'un renfort plus « dur » que la matrice mais en contrepartie la ductilité (allongement à la rupture) sera réduite. Inversement, la présence d'un renfort plus « mou » que la matrice entraînera une diminution de la rigidité et de la résistance à la traction du matériau mais une augmentation de la ductilité.

Les joints de brasure étant sollicités en fatigue-fluage, un durcissement du matériau entraînera une meilleure résistance au fluage mais une sensibilité accrue vis à vis du phénomène de fatigue. En effet, dans des conditions normales d'utilisation, les joints de brasure sont sollicités dans leur domaine plastique et une diminution importante de la ductilité du matériau sera préjudiciable. D'autre part, une augmentation trop importante de la rigidité des joints de brasure pourrait être néfaste car elle provoquerait une accumulation encore plus importante des contraintes aux interfaces joint/composant et joint/circuit imprimé.

Il convient donc de trouver un renfort qui permette d'améliorer de façon contrôlée la rigidité du matériau tout en conservant ou en améliorant sa ductilité.

Nous verrons dans le paragraphe suivant comment les alliages à mémoire de forme peuvent répondre à ces attentes.

## V. Solution envisagée

Les alliages à mémoire de forme (AMF), de part leur propriétés singulières issues de l'existence d'une transformation de phase réversible à l'état solide, semblent pouvoir apporter une solution au problème de fiabilité des joints de brasure.

Les alliages à mémoire de forme possèdent à l'état solide deux phases stables dans deux domaines de température différents à savoir une phase austénitique (stable à « haute température ») et une phase martensitique (stable à « basse température »). Lorsqu'ils franchissent leur température de transition (ou leur zone de transition), ils se transforment de



manière réversible, passant d'une phase à l'autre. Ces matériaux ont ainsi la propriété de se souvenir de la forme qui leur a été donnée lors de leur façonnage à une température supérieure à leur température de transition.

Ce changement de phase peut également être induit sous l'effet de contraintes mécaniques. Il donne alors lieu à des propriétés de superélasticité, c'est-à-dire que le matériau peut atteindre des déformations élastiques de l'ordre de 5 à 8 % contrairement au métaux classiques où la limite élastique conventionnelle est calculée à 0,2 %.

Les propriétés de ces alliages à mémoire de forme seront détaillées au chapitre suivant.

Depuis plusieurs années déjà l'utilisation des AMF a été envisagée dans les assemblages électroniques, soit pour réaliser les connexions entre composants [37], soit pour remplacer la couche conductrice de cuivre à la surface des circuits imprimés [38] et ce, dans le but de relaxer les contraintes.

Plus récemment, de nombreux travaux ont été effectués sur le développement de matériaux composites renforcés par des alliages à mémoire de forme [39]. Les potentialités de ces matériaux dit « intelligents » sont présentées au paragraphe suivant.

## **V.1. Matériaux composites à renfort en Alliage à Mémoire de Forme**

Les contraintes résiduelles engendrées dans les matériaux composites lors de leur fabrication sont généralement induites par la différence de CDT entre la matrice et le renfort. Ces contraintes résiduelles influent sur les propriétés mécaniques du matériau composite telles que sa résistance à la déformation ou encore sa ténacité. Lorsque le CDT du renfort est plus élevé que celui de la matrice, le refroidissement du matériau induit des contraintes interfaciales résiduelles de compression. Ces contraintes contribuent alors à l'amélioration des propriétés du matériau en traction.

Un effet similaire peut être envisagé en utilisant un renfort qui se contracte dans la matrice à une température d'utilisation donnée, et qui induit ainsi des contraintes de compression dans la direction de contraction. Les alliages à mémoire de forme, tel que le NiTi, présentent cette contraction à l'état austénitique si ils ont été préalablement déformés à l'état martensitique.

Les matériaux composites renforcés par des alliages à mémoire de forme semblent donc avoir des potentialités intéressantes pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux. C'est ainsi que deux classes de matériaux composites renforcés par des alliages à mémoire de forme ont vu le jour :

- les matériaux composites renforcés par des fibres d'AMF ;
- les matériaux composites renforcés par des particules d'AMF.

### **V.1.1. Matériaux composites renforcés par des fibres**

Des matériaux composites à matrice métallique (aluminium et titane) et à matrice polymère renforcés par des fibres d'AMF ont été développés [40-45]. En fonction des conditions expérimentales, de la nature des fibres (prédéformées ou pas) et de leur distribution, des modifications de rigidité, de forme, de capacité d'amortissement ou encore de fréquence de vibration peuvent être obtenues dans tout le matériau.

Dans le cas des matériaux composites à matrice aluminium, les résultats expérimentaux montrent que les propriétés mécaniques telles que le module d'Young et la contrainte maximale en traction augmentent lorsque le matériau est sollicité à des températures où les fibres d'AMF créées des contraintes résiduelles de compression [40]. Le concept de ce type de matériau composite est présenté figure I.9.

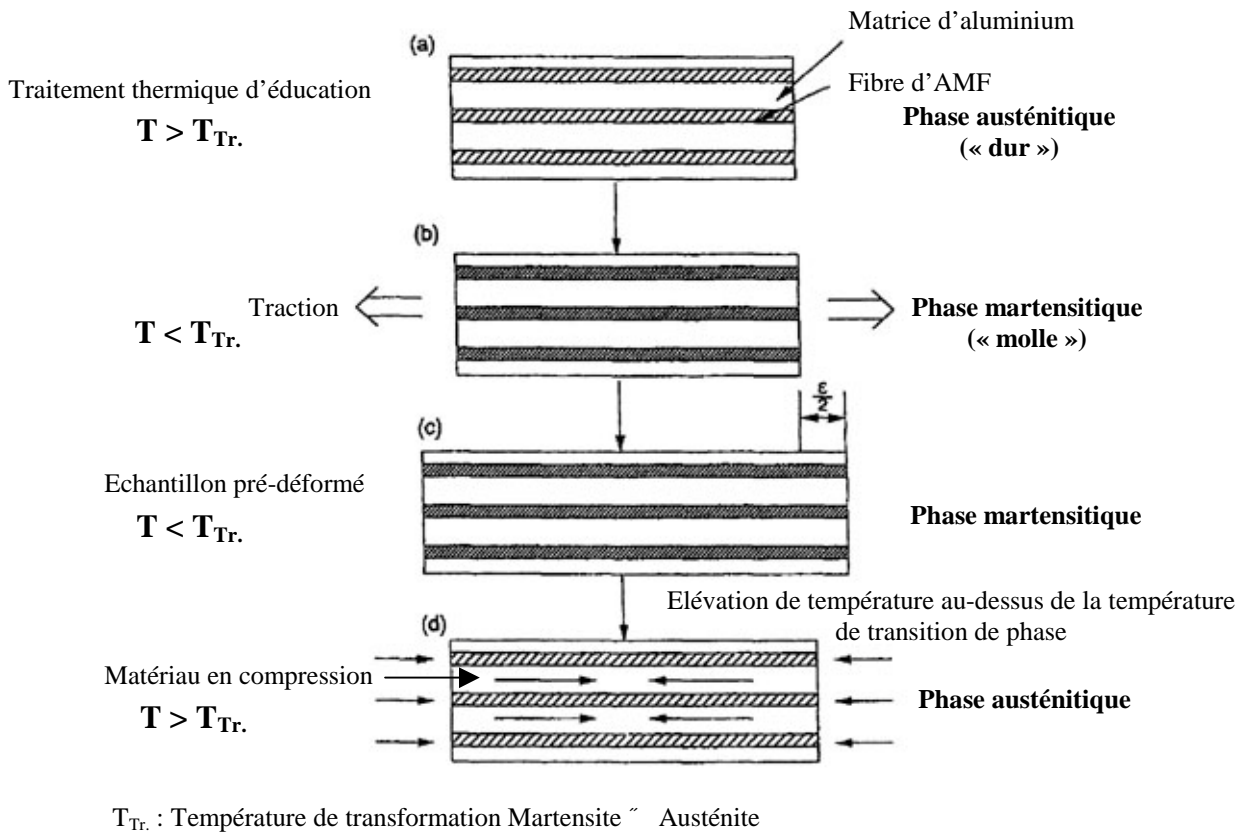


Figure I.9 : Concept du matériau composite renforcé par des fibres d'AMF [40].

- Les fibres d'AMF se trouvent dans leur phase stable à haute température (austénitique). Un traitement thermique approprié leur permet de mémoriser leur forme dans cet état. Le matériau est ensuite refroidi donnant ainsi lieu à la transformation de phase des fibres. Celles-ci ne changent pas de forme car aucune déformation ne leur est appliquée.
- Les fibres se trouvent dans l'état martensitique et le matériau est soumis à une déformation en traction.
- Le matériau est déformé. Les fibres sont déformées dans l'état martensitique.
- L'augmentation de la température, au-dessus de la température où seule la phase austénitique est stable, permet aux fibres de retrouver leur forme initiale. Celles-ci se contractent et induisent ainsi des contraintes de compression dans la direction de sollicitation.

Pour illustrer les effets de ce changement de phase, les propriétés mécaniques en traction d'un composite à matrice aluminium sont présentées figure I.10. La pré-déformation des échantillons est réalisée à température ambiante, température pour laquelle les fibres sont dans l'état martensitique. Ensuite les essais de traction sont réalisés à 90°C, les fibres étant alors dans l'état austénitique.

Ces courbes mettent en évidence que l'augmentation de la fraction volumique de fibres mais également la pré-déformation des fibres permettent d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques en traction de l'aluminium lorsque celui-ci est déformé à une température où seule la phase austénitique est stable.

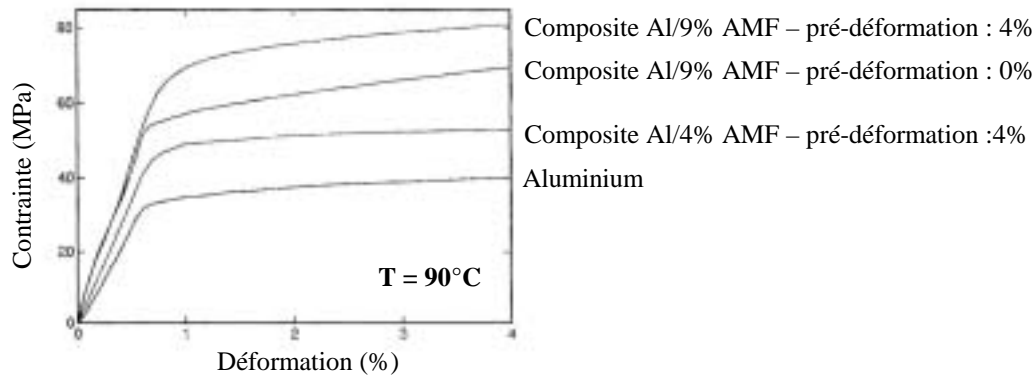


Figure I.10 : Courbes contrainte-déformation d’un matériau composite à matrice aluminium renforcé par des fibres d’AMF pour différentes fraction volumique de fibres et différents taux de pré-déformation [40].

Pour ce type de matériau composite, la résistance à la fatigue peut également être améliorée pour des températures d’utilisation où seule la phase austénitique est stable [41]. Ceci est attribué :

- Aux contraintes de compression qui sont induites par la contraction des fibres d’AMF préalablement déformées plastiquement. Ces contraintes de compression agissent à la pointe des fissures et tendent à les refermer,
- A la rigidité plus importante du matériau composite ( $E_{Aust} > E_{Mart}$ ),
- A la transformation de phase des fibres induite sous contrainte qui permet de dissiper une partie de l’énergie associée à la zone de déformation plastique en tête de fissure.

L’évolution, en fonction du nombre de cycles, de la taille d’une fissure dans une éprouvette plate de matériau composite à matrice aluminium contenant une fraction volumique de fibre d’AMF de 3% est présentée figure I.11. Initialement le matériau est pré-déformé en traction, les fibres étant dans l’état martensitique. Puis, dans un premier temps, celui-ci est cyclé mécaniquement à 25°C (cf. Fig. I.11 - partie AB), température à laquelle les fibres sont dans l’état martensitique. Après 2500 cycles, une élévation de la température de l’essai induit la transformation de phase des fibres et une très nette diminution de la vitesse de propagation de la fissure (cf. Fig. I.11 – partie BC). Le comportement de ces matériaux composites à matrice aluminium a par ailleurs été modélisé [46].

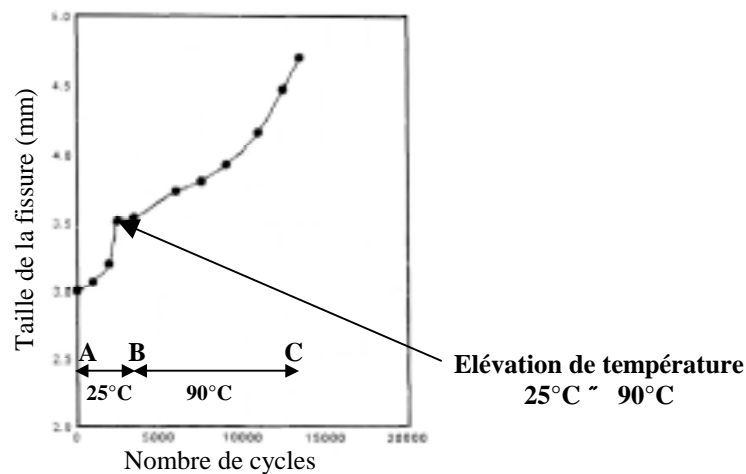


Figure I.11 : Evolution de la taille d’une fissure dans un matériau composite à matrice aluminium renforcé par des fibres d’AMF en fonction du nombre de cycles et de la température de l’essai [41].

### V.1.2. Matériaux composites renforcés par des particules

Les matériaux composites renforcés par des particules d'AMF sont généralement basés sur le même concept que les matériaux composites renforcés par des fibres d'AMF à savoir que le changement de phase martensite-austénite induit des contraintes résiduelles de compression dans le matériau, contraintes qui contribuent à l'amélioration des propriétés mécaniques en traction.

L'utilisation de renfort particulaire s'explique principalement par la plus grande facilité de mise en forme des matériaux mais peu de travaux ont été effectués jusqu'à présent sur ce type de matériau.

Dès 1993, une étude théorique d'un matériau composite à matrice aluminium renforcé par des particules d'alliages à mémoire de forme avait permis de montrer une amélioration spectaculaire des propriétés mécaniques telles que le module d'Young ( $E$ ) et la limite élastique ( $\sigma_e$ ) [47]. Mais ce n'est qu'en 1997 que ce matériau fut élaboré pour la première fois. L'étude s'est alors concentrée sur la mise en forme du matériau, pour vérifier que les propriétés de mémoire de forme étaient conservées après élaboration, mais n'a pas donné lieu à une caractérisation mécanique [48]. Ce n'est que plus récemment que des caractérisations mécaniques ont été effectuées et ont montré que la limite élastique ( $\sigma_e$ ), la contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ) et surtout la durée de vie en fatigue d'un tel matériau étaient très nettement supérieures à celles de l'aluminium non renforcé [49].

D'autres travaux sur des matériaux composites à matrice métallique (cuivre et acier) ont montré que la transformation de phase induite sous contrainte pouvait permettre de stopper ou au moins de retarder la propagation de fissures [50;51].

Des modèles prenant en compte la forme des inclusions sont disponibles et permettent de prédire le comportement de ces matériaux composites [52;53].

Compte tenu des propriétés intéressantes de ces matériaux composites, une première étude a été réalisée sur le développement de joints de brasure composites renforcés par des particules d'alliage à mémoire de forme [54]. L'avantage des particules d'AMF par rapport aux particules métalliques classiques est qu'elles apportent une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage étain-plomb aussi bien dans le domaine élastique que dans le domaine plastique. Dans le domaine élastique, la rigidité et la résistance augmentent ce qui peut permettre de retarder l'initiation de fissures. D'autre part, la déformation réversible maximale pour les particules pouvant atteindre 5 à 8 %, celle-ci s'étend dans le domaine plastique de la matrice. Cette dernière propriété est susceptible de retarder la propagation de fissures et donc d'améliorer la durée de vie en fatigue du matériau.

De plus des simulations numériques, réalisées dans le cadre de la thèse de S. Trombert [55], montrent que des particules d'AMF superélastiques permettent de relaxer les contraintes dans le matériau. Ceci a pour effet de retarder la concentration locale de contrainte et par conséquent de retarder la propagation de fissures.

### V.2. Brasure composite sans plomb à renfort AMF

L'idée originale de développer des joints de brasure composites renforcés par des alliages à mémoire de forme semble donc une solution séduisante pour améliorer les propriétés mécaniques des joints de brasure et plus particulièrement leur résistance à la fatigue. L'ajout de renforts en alliage à mémoire de forme doit permettre d'éviter, ou au moins de limiter fortement la propagation de fissures dans le joint et ce en retardant les concentrations locales de contraintes. Dans un premier temps une microfissure qui se propage dans le matériau va

pouvoir « rencontrer » une particule (cf. Fig. I.12). Dans un second temps le changement de phase des particules induit par la plasticité cyclique en tête de fissure va permettre de dissiper une partie de l'énergie de déformation et ainsi d'améliorer la résistance à la propagation de fissure du matériau.

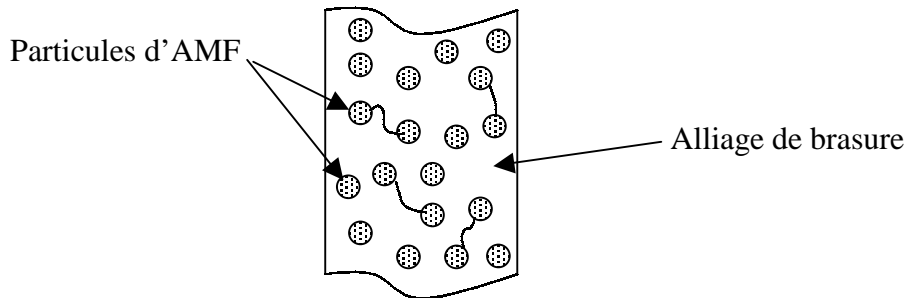


Figure I.12 : Représentation schématique de l'effet des particules d'AMF.

Les autres avantages liés à l'utilisation de renforts particuliers sont :

- Une diminution du coefficient de dilatation thermique de la brasure car les particules d'AMF ont un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui des alliages de brasure sans plomb.
- Une diminution de la taille de grain au sein du matériau car les particules servent de sites de germination lors du refroidissement ou au contraire stoppent la croissance des grains. Cette diminution de la taille de grain peut permettre d'augmenter la résistance à la fatigue.
- Une diminution possible de la vitesse de fluage car les particules peuvent entraver le mouvement des dislocations.

Par contre une limitation se situe au niveau de la fraction volumique de renfort. En effet, la fraction volumique en particules de renfort devra être telle qu'elle ne modifie pas notablement les propriétés métallurgiques et rhéologiques, notamment mouillage et viscosité, de l'alliage de brasure. C'est ainsi qu'en pratique la fraction volumique maximale de particules devra être inférieure à 10%.

La solution retenue est donc d'incorporer à l'alliage de brasure sans plomb des particules d'AMF superélastiques. La principale caractéristique retenue est alors la transformation de phase induite sous contrainte, celle-ci devant permettre de relaxer les contraintes en pointe de fissures et par conséquent de retarder leur propagation. Une augmentation de la durée de vie des joints de brasure et par conséquent des assemblages électroniques est ainsi espérée. La figure I.13 donne une représentation schématique de l'amélioration attendu en incorporant des particules d'alliage à mémoire de forme.

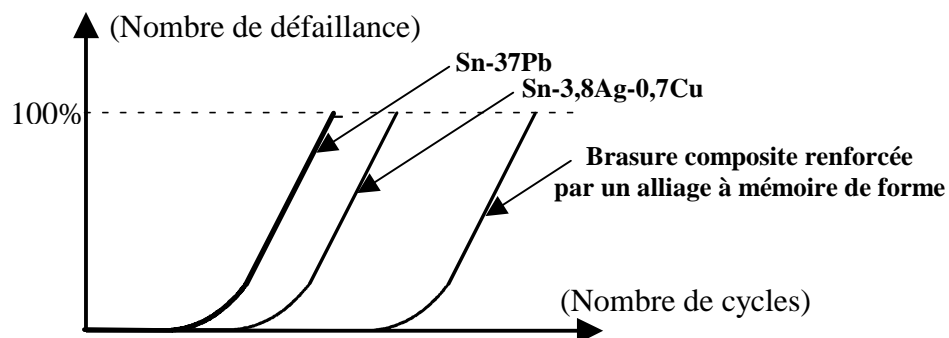


Figure I.13 : Amélioration escomptée de la durée de vie des joints de brasure renforcés par des particules d'AMF.

## VI. Conclusion

Le développement des nouvelles technologies dans le domaine de l'électronique, comme dans d'autres domaines par ailleurs, requiert une fiabilité toujours plus accrue. Or, il apparaît qu'actuellement la fiabilité des assemblages électroniques est essentiellement liée à la résistance des joints de brasure. En effet, dans des conditions normales d'utilisation les assemblages électroniques sont sujet à des variations de température qui induisent des contraintes thermomécaniques cycliques dans les joints de brasure. Or ceux-ci, de par leur nature physique et métallurgique, s'avèrent peu résistants à ces sollicitations. Les contraintes qui se développent ont ainsi pour effet d'entraîner la fissuration rapide des joints de brasure et par conséquent la défaillance des assemblages électroniques. Ce problème étant identifié, la meilleure solution à l'heure actuelle semble être l'amélioration des propriétés mécaniques des joints de brasure et en particulier l'amélioration de leur résistance à la fatigue.

D'autre part, compte tenu des nouvelles législations visant à interdire l'usage du plomb dans l'industrie électronique, il est nécessaire de trouver un candidat au remplacement de l'alliage d'apport de brasage actuellement utilisé à savoir l'alliage étain-plomb. Dans cette optique de nombreuses études ont été réalisées et le meilleur candidat semble l'alliage ternaire Sn-3,8Ag-0,7Cu.

Pour répondre à la demande d'amélioration des propriétés mécaniques des joints de brasure, une solution intéressante semble être le développement de joints de brasure composite.

Les alliages à mémoire de forme, de par leur transformation de phase réversible à l'état solide, présentent des propriétés très attrayantes et le développement récent de matériaux composites renforcés par des alliages à mémoire de forme a permis de mettre en évidence leurs potentialités. Ils permettent en particulier d'obtenir des améliorations considérables au niveau des propriétés mécaniques mais aussi au niveau de la résistance à la fatigue.

L'objet de ce travail consiste donc à allier les propriétés singulières des AMF à celles des joints de brasure, ceci dans le but d'augmenter de la durée de vie du joint lorsque celui-ci est soumis à des contraintes cycliques d'origine thermomécanique. Ainsi, dans le cadre de cette étude et à la suite de réflexions multiples, des matériaux composites à matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu renforcés par des particules d'alliage à mémoire de forme en NiTi ont été élaborés, caractérisés et optimisés.

## VII. Bibliographie

- [1] Lee, N.-C., "Optimizing the reflow profile via defect mechanism analysis", Soldering & Surface Mount Technology, Vol. 11, no. 1, pp. 13-20, **1999**.
- [2] Plumbridge, W. J., "Review - Solders in electronics", Journal of Materials Science, Vol. 31, pp. 2501-2514, **1996**.
- [3] François, D., Pineau, A., Zaoui, A., "Comportement mécanique des matériaux", ed. Hermès, Paris, **1993**.
- [4] Kolli, V. G., Gadala-maria, F., Anderson, R., "Rheological Characterization of Solder Pastes for Surface Mount Applications", IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology - Part B, Vol. 20, no. 4, pp. 416-423, **1997**.
- [5] Stone, K. R., Duckett, R., Muckett, S., Warwick, M., "Mechanical properties of solders and soldered joints ", Brazing & Soldering, Vol. 4, pp. 20-27, **1983**.
- [6] Massénat, M., "Brasage et alliages de brasage", Technologie & électronique - hors série n° 13 -, pp. 1-11, Oct. **1996**.
- [7] Hua, F., Glazer, J., "Lead-free solders for electronic assembly", Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 65-73, **1997**.
- [8] Vincent, J. H., Humpston, G., "Lead-free solders for electronic assembly", GEC Journal of Research, Vol. 11, no. 2, pp. 76-89, **1994**.
- [9] Trumble, B., "Get the lead out! Lead-free electronics come of age", IEEE spectrum, pp. 55-60, May **1998**.
- [10] Lord, P. C., Witt, M. C., Bilham, R., Edwards, T., King, C., "Rating lead-free BGA solder alloys", Soldering & Surface Mount Technology, pp. 86-91, **1997**.
- [11] Tomlinson, W. J., Fullylove, A., "Strength of tin-based soldered joints", Journal of Materials Science, Vol. 27, pp. 5777-5782, **1992**.
- [12] Glazer, J., "Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly", International Materials Reviews, Vol. 40, no. 2, pp. 65-93, **1995**.
- [13] Yoon, S. W., Park, C. J., Hong, S. H., Moon, J. T., Park, I. S., Chun, H. S., "Interfacial Reaction and Solder Joint Reliability of Pb-Free Solders in Lead Frame Chip Scale Packages (LF-CSP)", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1233-1240, **2000**.
- [14] Foley, J. C., Gickler, A., Leprevost, F. H., Brown, D., "Analysis of ring and plug shear strengths for comparison of lead-free solders", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1258-1263, **2000**.
- [15] Kariya, Y., Hirata, Y., Otsuka, M., " Effect of Thermal Cycles on the Mechanical Strength of Quad Flat Pack Leads/Sn-3.5Ag-X (X = Bi and Cu) Solder Joints", Journal of Electronic Materials, Vol. 28, no. 11, pp. 1263-1269, **1999**.
- [16] Kariya, Y., Otsuka, M., "Mechanical Fatigue Characteristics of Sn-3.5Ag-X (X=Bi, Cu, Zn and In) Solder Alloys", Journal of Electronic Materials, Vol. 27, no. 11, pp. 1229-1235, **1998**.
- [17] Yang, W., Messler, R. W., Felton, L. E., "Microstructure Evolution of Eutectic Sn-Ag Solder Joints", Journal of Electronic Materials, Vol. 23, no. 8, pp. 765-772, **1994**.

- [18] Liu, P. L., Shang, J. K., "Influence of microstructure on fatigue crack growth behavior of Sn-Ag solder interfaces", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 5, pp. 622-627, **2000**.
- [19] Choi, S., Subramanian, K. N., Lucas, J. P., Bieler, T. R., "Thermomechanical Fatigue Behavior of Sn-Ag Solder Joints", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1249-1257, **2000**.
- [20] Igoshev, V. I., Kleiman, J. I., Shangguan, D., Wong, S., Michon, U., "Fracture of Sn-3.5%Ag solder alloy under creep", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 12, pp. 1356-1361, **2000**.
- [21] Jacobson, D. M., Harrison, M. R., "Lead-free soldering: a progress report", The GEC Journal of Technology, Vol. 14, no. 2, pp. 98-109, **1997**.
- [22] Stam, F. A., Davitt, E., Barrett, J., "Reliability testing of SnAgCu solder surface mount assembly", 1999 International Symposium on Microelectronics, pp. 259-263, **1999**.
- [23] Périchaud, M. G., Trégon, B., Ousten, Y., Frémont, H., Danto, Y., Faure, C., Salagoity, M., "Report des composants CMS à l'aide d'une colle conductrice", Brasage 1997, Brest, pp. 152-162, 17-19 Sept. **1997**.
- [24] Ho, C. T., Chung, D. D. L., "Carbon fiber reinforced tin-lead alloy as a low thermal expansion solder preform", Journal of Material Research, Vol. 5, no. 6, pp. 1266-1270, June **1990**.
- [25] Val, C., Leroy, M., Boulharts, H., "Smart solder paste – adaptative solder paste composite", International Conference on Electronics Technologies, Windsor, England, pp. 119-122, **1994**.
- [26] Mavoori, H., Jin, S., "New, Creep-Resistant, Low Melting Point Solders with Ultrafine Oxide Dispersions", Journal of Electronic Materials, Vol. 27, no. 11, pp. 1216-1222, **1998**.
- [27] Kuo, C. G., Sastry, S. M. L., Jerina, K. L., "Creep-fatigue life prediction of in situ composite solders", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26A, pp. 3265-3275, **1995**.
- [28] Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K. N., Lucas, J. P., "The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 11, pp. 1307-1311, **2000**.
- [29] Kang, S. K., Ference, T. G., "Nickel-alloyed tin-lead eutectic solder for surface mount technology", Journal of Materials Research, Vol. 8, no. 5, pp. 1033-1040, **1993**.
- [30] McCormack, M., Jin, S., Kammlott, G. W., "Enhanced solder alloy performance by magnetic dispersions", IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part A, Vol. 17, no. 3, pp. 452-457, **1994**.
- [31] Lee, J.-H., Park, D. J., Heo, J.-N., Lee, Y.-H., Shin, D.-H., Kim, Y.-S., "Reflow characteristic of Sn-Ag matrix in-situ composite solders", Scripta Materialia, Vol. 42, pp. 827-831, **2000**.
- [32] Subramanian, K. N., Bieler, T. R., Lucas, J. P., "Microstructural Engineering of Solders", Journal of Electronic Materials, Vol. 28, no. 11, pp. 1176-1183, **1999**.



- [33] Sigelko, J., Choi, S., Subramanian, K. N., Lucas, J. P., Bieler, T. R., "*Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Ag Solder Joints with and without Intentionally Incorporated Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Reinforcements*", Journal of Electronic Materials, Vol. 28, no. 11, pp. 1184-1188, **1999**.
- [34] Choi, S., Bieler, T. R., Lucas, J. P., Subramanian, K. N., "*Characterization of the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal log-term aging*", Journal of Electronic Materials, Vol. 28, no. 11, pp. 1209-1215, **1999**.
- [35] Guo, F., Choi, S., Lucas, J. P., Subramanian, K. N., "*Effects of Reflow on Wettability, Microstructure and Mechanical Properties in Lead-Free Solders*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1241-1248, **2000**.
- [36] Wu, Y., Sees, J. A., Pouraghabagher, C., Foster, L. A., "*The Formation and Growth of intermetallics in Composite Solder*", Journal of Electronic Materials, Vol. 22, no. 7, pp. 769-777, **1993**.
- [37] Masatoshi, H., "*Shape memory alloy wire, lead wire using same and insulating substrate loaded with electronic component having the lead wire*", Brevet no. JP2229415, **1990**.
- [38] Berveiller, M., Dominiak, S., Eberhardt, A., Lucas, J., Guyon, R., "*Compensating element for stresses of thermal or mechanical origin, especially for printed circuits, and process for making such an element employed in a printed circuit*", Brevet no. US4857387, **1989**.
- [39] Yang, D., "*Shape memory alloy and smart hybrid composites - advanced materials for the 21st century*", Materials and Design, Vol. 21, pp. 503-505, **2000**.
- [40] Furuya, Y., Sasaki, A., Taya, M., "*Enhanced mechanical properties of TiNi shape memory fiber/Al matrix composite*", Materials Transactions, JIM, Vol. 34, no. 3, pp. 224-227, **1993**.
- [41] Furuya, Y., "*Design and material evaluation of shape memory composites*", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol. 7, pp. 321-330, **1996**.
- [42] Armstrong, W. D., Lorentzen, T., "*Fiber phase transformation and matrix plastic flow in a room temperature tensile strained NiTi shape memory alloy fiber reinforced 6082 aluminium matrix composite*", Scripta Materialia, Vol. 36, no. 9, pp. 1037-1043, **1997**.
- [43] Hamada, K., Lee, J. H., Mizuuchi, K., Taya, M., Inoue, K., "*Thermomechanical behavior of TiNi shape memory alloy fiber reinforced 6061 Aluminium matrix composite*", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 29A, pp. 1127-1135, **1998**.
- [44] Mizuuchi, K., "*The fabrication and thermomechanical behavior of Al and Ti SMA composites*", JOM, pp. 26-31, **2000**.
- [45] Sittner, P., Stalmans, R., "*Developing hybrid polymer composites with embedded shape-memory alloy wires*", JOM, pp. 15-20, **2000**.
- [46] Armstrong, W. D., Lorentzen, T., Brondsted, P., Larsen, P. H., "*An experimental and modelling investigation of the external strain, internal stress and fiber phase transformation behavior of a NiTi actuated aluminium metal matrix composite*", Acta Materialia, Vol. 46, no. 10, pp. 3455-3466, **1998**.

- [47] Yamada, Y., Taya, M., Watanabe, R., " *Strengthening of Metal Matrix Composite by Shape Memory Effect*", Materials Transactions, Vol. 34, no. 3, pp. 254-260, **1993**.
- [48] Wei, Z. G., Tang, C. Y., Lee, W. B., Cui, L. S., Yang, D. Z., " *Preparation of a smart composite material with TiNiCu shape memory particulates in an aluminium matrix*", Materials Letters, Vol. 32, pp. 313-317, Oct. **1997**.
- [49] Porter, G. A., Liaw, P. K., Tiegs, T. N., Wu, K. H., " *Ni-Ti SMA reinforced Al composites*", JOM, pp. 52-56, **2000**.
- [50] Nakazawa, T., Funami, K., Wu, L., " *Mechanical properties of Ti-Ni shape memory particle dispersed copper composite materials*", THERMEC'97: International Conference on Thermomechanical Processing of Steels & Other Materials, The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 2, pp. 1343-1349, **1997**.
- [51] Kimura, K., Asaoka, T., Funami, K., " *Crack arrest effect of Ti-Ni SMA particle dispersed alloy*", THERMEC'97: International Conference on Thermomechanical Processing of Steels & Other Materials, The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 2, pp. 1675-1680, **1997**.
- [52] Lu, Z. K., Weng, G. J., " *A two-level micromechanical theory for a shape-memory alloy reinforced composite*", International Journal of Plasticity, Vol. 16, pp. 1289-1307, **2000**.
- [53] Song, G. Q., Sun, Q. P., " *Effect of microstructure on the mechanical behavior of NiTi shape memory alloy reinforced aluminum matrix composite*", Smart Mater. Struc., Vol. 9, pp. 693-700, **2000**.
- [54] Silvain, J. F., Chazelas, J., Lahaye, M., Trombert, S., " *The use of shape memory alloy NiTi particles in SnPbAg matrix: interfacial chemical analysis and mechanical characterisation*", Materials Science and Engineering A, Vol. A273-275, pp. 818-823, **1999**.
- [55] Trombert, S., " *Etude et réalisation de brasures composites à matrice SnPbAg et renfort particulaire superélastique NiTi : Aspects physico-chimiques, thermomécaniques et microstructuraux*", Thèse de l'Université Bordeaux I, **1999**.



# **PARTIE II**

## **Le renfort : l'alliage à mémoire de forme NiTi**

---

<b>I. INTRODUCTION AUX ALLIAGES A MEMOIRE FORME .....</b>	<b>37</b>
<b>II. LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE .....</b>	<b>37</b>
II.1. Définition .....	37
II.2. Généralités .....	38
II.3. Caractéristiques microscopiques et macroscopiques.....	40
II.4. Classification des transformations martensitiques .....	42
II.4.1. Les transformations martensitiques non thermoélastiques .....	43
II.4.2. Les transformations martensitiques thermoélastiques ou à faible hystérésis (de l'ordre de 40 à 60 °C).....	43
<b>III. THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE .....</b>	<b>43</b>
III.1. Transformation chimique .....	43
III.2. Transformation chimique et mécanique réversible.....	44
III.3. Contributions élastique et dissipative dans l'équilibre énergétique .....	45
<b>IV. PROPRIETES THERMOMECANIQUES DES ALLIAGES A MEMOIRE     DE FORME .....</b>	<b>46</b>
IV.1. L'effet mémoire .....	47
IV.2. L'effet mémoire double sens .....	47
IV.3. L'effet caoutchoutique.....	49
IV.4. L'effet amortissant.....	50
IV.5. L'effet superélastique .....	50
<b>V. CHOIX DU NITI.....</b>	<b>53</b>
V.1. L'alliage NiTi .....	54
V.1.1. Structure et transformation martensitique.....	55
V.1.2. Température de transformation.....	56
V.2. Les poudres de NiTi.....	58
V.2.1. Méthode par atomisation .....	58
V.2.2. Méthode par Hydruration – Deshydruration.....	61
V.2.2.1. Préparation des poudres.....	62
V.3. Choix des poudres.....	64
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>65</b>
<b>VII. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>66</b>



## I. Introduction aux alliages à mémoire forme

Les alliages à mémoire de forme présentent un comportement tout à fait différent des matériaux usuels. L’appellation mémoire de forme ne recouvre qu’une partie des différents aspects de leur comportement qui dépend, avant tout, de la nature, du nombre et de la séquence des cycles de chargements thermomécaniques qu’ils subissent. Ces matériaux tirent leurs propriétés de l’existence d’une transformation de phase austénite ~ martensite réversible à l’état solide. Ils se caractérisent alors principalement par un diagramme d’état ( $\sigma$ , T) qui indique, selon les valeurs de la contrainte  $\sigma$  et de la température T, si le matériau se trouve dans le domaine austénitique, martensitique ou dans la zone où les deux phases coexistent (cf. Fig. II.1). Les propriétés de ces matériaux dépendront alors essentiellement de la nature du franchissement de cette zone biphasée.

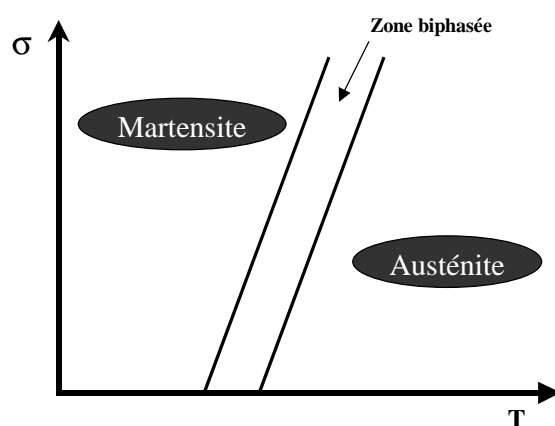


Figure II.1 : Diagramme d’état pour un alliage à mémoire de forme.

## II. La transformation martensitique

### II.1. Définition

Depuis sa découverte par Martens (1879), le terme de transformation martensitique était réservé aux aciers qui, trempés directement depuis une phase haute température cubique face centrée, encore appelée « austénitique », se transforment en une phase quadratique centrée ou cubique centrée, appelée « martensite ».

Aujourd’hui, le terme martensite a été généralisé à toute phase obtenue par des mécanismes similaires apparaissant sous l’effet de la température et/ou de contraintes appliquées dans de nombreux corps purs, composés ou alliages, même si ces phases ont des structures cristallines très variées.

Les transformations martensitiques mettent en jeu des déformations macroscopiques proches d’un cisaillement qui disparaissent lors de la transformation inverse en phase mère austénitique. Dans le cas d’un échantillon d’alliage à mémoire de forme, on peut expliquer, en première approche, l’effet mémoire simple en considérant qu’à basse température ce mode de déformation « martensitique » se substitue au mode de déformation plastique classique, et qu’au réchauffage, les déformations correspondantes disparaissent, redonnant sa forme initiale à l’échantillon.

La définition couramment admise pour la transformation martensitique est la suivante : c’est une transformation displacive, du premier ordre, qui implique une déformation homogène du réseau constituée principalement par un cisaillement [1].

Explicitons ces termes.

Transformation displacive :

La transformation de la phase mère (austénite) vers une nouvelle structure (martensite) se caractérise par un déplacement des atomes inférieur à la distance interatomique. L’absence de phénomène de diffusion, c’est-à-dire, de déplacements atomiques sur de longues distances, rend la transformation martensitique quasi-instantanée. De plus elle apparaît généralement indépendante de la vitesse de refroidissement de l’alliage.

Transformation du premier ordre :

La transformation présente, au moment de la transition, une discontinuité des grandeurs physiques reliées aux dérivés premières des potentiels thermodynamiques. Pour un état d’avancement donné de la transformation, il y a donc coexistence de la phase transformée et de la phase mère. Cette coexistence de deux phases distinctes impose la présence d’interfaces qui sont des plans invariants en dimension et en orientation, appelés plans d’habitats.

Déformation homogène :

Le mouvement des atomes est coopératif, chaque atome se déplaçant vers sa nouvelle position grâce au déplacement des atomes voisins, comme cela se produit lors du maillage. Il n’y a donc pas, durant la transformation, de variation de la composition chimique et de degré d’ordre atomique.

## II.2. Généralités

La transformation martensitique, bien qu’étant du premier ordre, n’a pas lieu à température constante du fait d’obstacles existant et se développant dans le matériau au fur et à mesure de l’avancement de la transformation. Celle-ci apparaît au refroidissement à une température appelée  $M_s$  (martensite start) et devient complète à la température  $M_f$  (martensite finish). Au réchauffage la transformation inverse débute à une température  $A_s$  (austénite start) pour devenir complète à une température  $A_f$  (austénite finish). Dans certains alliages, la transformation inverse peut ne pas se produire. C’est le cas des aciers au carbone où une décomposition par diffusion apparaît à une température inférieure à  $A_s$ .

Le fait que les températures  $M_s$  et  $A_f$  soient différentes inclut l’existence d’une hystérésis. L’analyse thermodynamique de la transformation apportera les éléments nécessaires à la compréhension de ces caractéristiques.

En général, les transformations martensitiques sont « anisothermes », c’est-à-dire qu’à chaque température comprise entre  $M_s$  et  $M_f$  correspond un certain taux de transformation indépendant du temps, et donc une proportion déterminée d’austénite et de martensite. L’évolution de la fraction volumique de martensite en fonction de la température est représentée figure II.2.

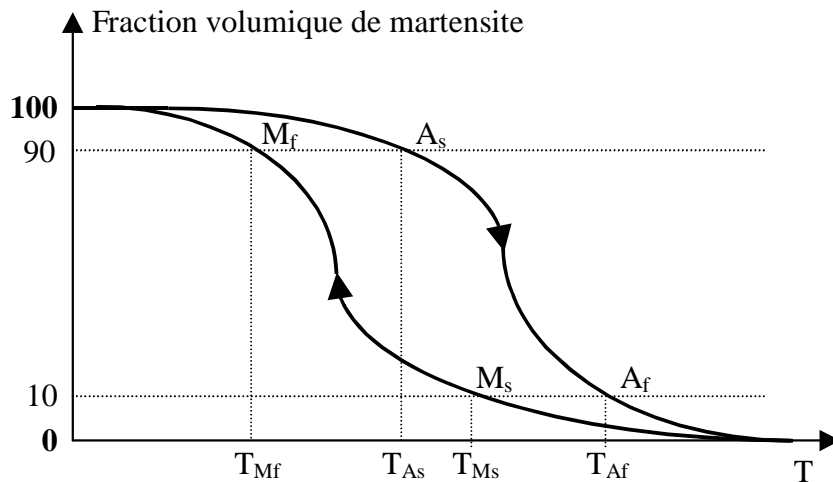


Figure II.2 : Fraction volumique de martensite en fonction de la température.

Deux facteurs essentiels de formation de la martensite sont distingués. Il s'agit d'une part de la température, et d'autre part du facteur combiné température-contrainte.

La figure II.3 illustre les caractéristiques physiques de la transformation martensitique apparaissant dans les alliages à mémoire de forme. Les paramètres significatifs tels que les températures de transition, l'étalement et l'hystérésis de la transformation  $\gamma$  sont représentés.

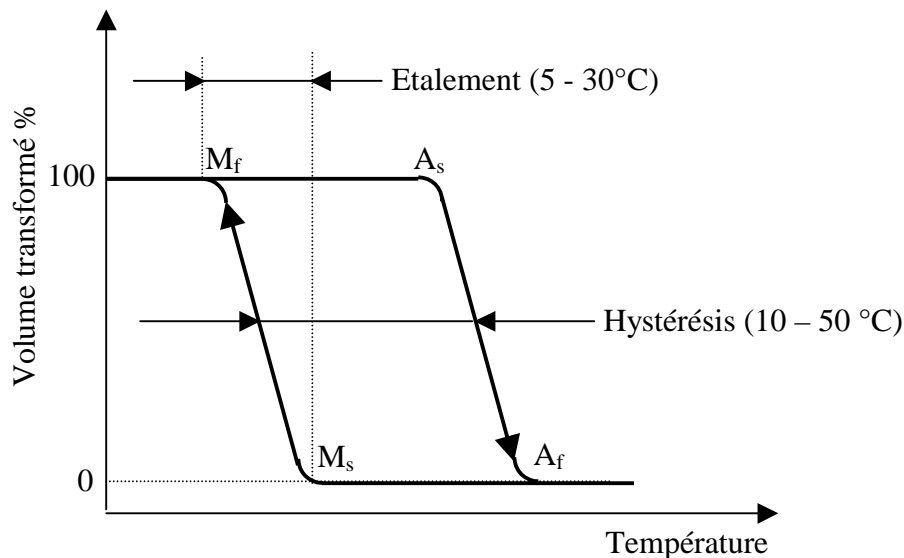


Figure II.3 : Paramètres significatifs de la transformation martensitique.

La transformation martensitique modifiant les caractéristiques physiques du matériau, les points de transformation peuvent ainsi être déterminés par l'examen de toute propriété sensible à la modification de structure. Les techniques expérimentales les plus fréquemment utilisées sont :

- La résistivité électrique (cf. Fig. II.4.a) : la résistivité électrique de la phase martensitique est généralement différente de celle de la phase austénitique.
- La calorimétrie différentielle à balayage (cf. Fig. II.4.b) : les transformations martensitiques présentent un effet exothermique pendant le refroidissement et un effet endothermique au chauffage.



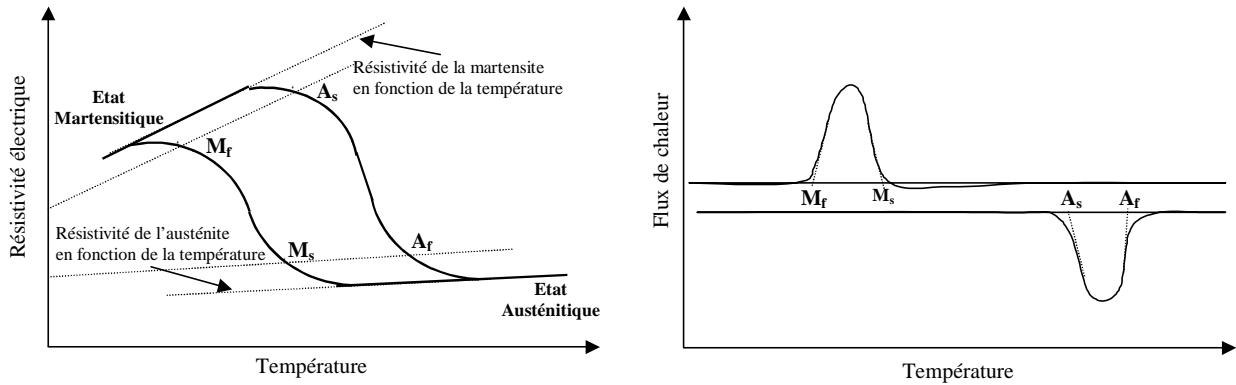


Figure II.4 : Détermination des températures de transformation par a) mesure de résistivité ; b) calorimétrie différentielle à balayage.

Ces techniques permettent notamment de définir le type de transformation (forte ou faible hystérésis) selon la position relative des points  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ , l'étalement de la transformation, ou bien encore d'ajuster et contrôler la concentration en éléments d'alliages en fonction d'une application particulière (les températures de transition varient en fonction de la composition de l'alliage).

### II.3. Caractéristiques microscopiques et macroscopiques

D'un point de vue macroscopique, les interfaces entre les deux phases sont des plans invariants en dimension et en orientation appelés plans d'habitats (cf. Fig. II.5). Ce sont les plans le long desquels le cisaillement s'effectue pendant la transformation. Il est à noter qu'il existe d'autres interfaces de type martensite-martensite appelées plans intervariantes.

Les plaquettes de martensite ayant même direction de cisaillement et plan d'habitat sont appelées variantes de martensite.

Cette transformation est caractérisée par un cisaillement important suivant un plan et une direction bien définis, mais également par une faible variation de volume.

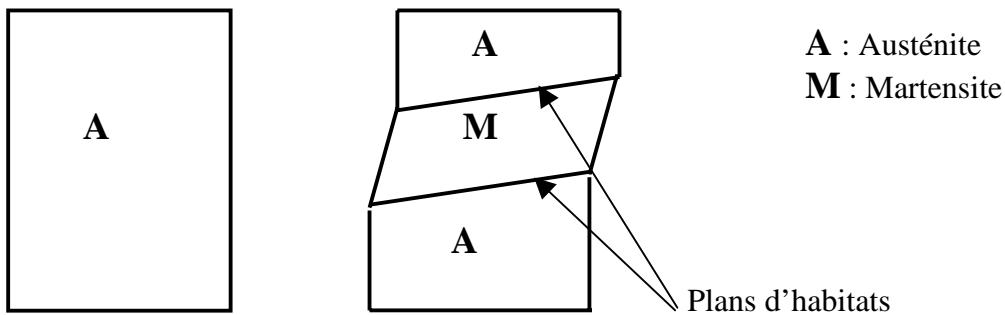


Figure II.5 : Représentation schématique de la formation d'une variante de martensite.

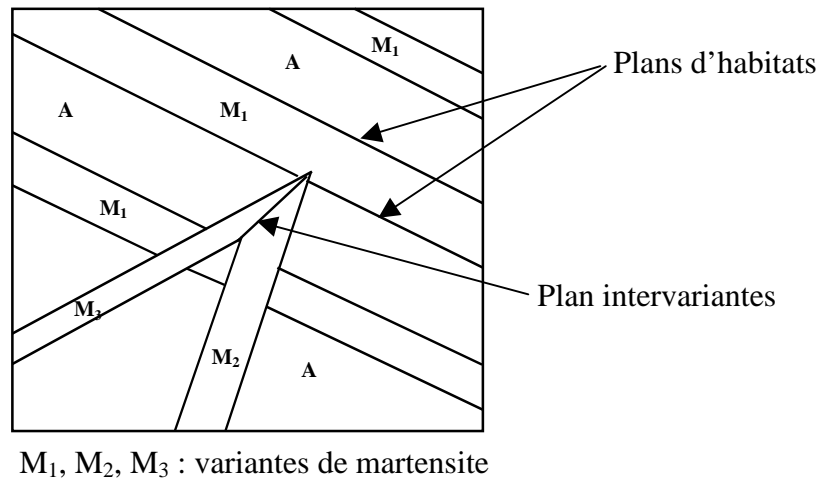


Figure II.6 : Apparition de plusieurs variantes de martensite.

Pour le monocristal de la phase mère, la symétrie de la maille conduit à la formation possible de plusieurs orientations de la martensite (cf. Fig. II.6). Par exemple à partir d'un cristal d'austénite cubique centré, il existe 24 possibilités d'orientation de la martensite, encore appelées variantes.

En conséquence, la transformation ne sera considérée comme homogène que sur une échelle suffisamment importante par rapport aux dimensions de la maille cristalline.

#### a) Transformation induite thermiquement

Les premières variantes de martensite formées au cours du refroidissement engendrent des contraintes au niveau des plans d'habitat. Lorsque le refroidissement est poursuivi, les nouvelles variantes qui se forment tendent à relaxer ces contraintes. Ces variantes sont alors appelées variantes auto-accommodantes. Le changement de forme globale accompagnant la formation d'un groupe de variantes auto-accommodantes étant nul, aucun changement de forme macroscopique de l'échantillon n'est observé.

#### b) Transformation induite sous contrainte

Quand la transformation est induite par une contrainte, à une température supérieure à  $A_f$ , la formation préférentielle de certaines variantes de martensite est observée. Celles-ci vont croître au détriment d'autres variantes.

Microscopiquement, le mode de déformation a pour origine un changement de paramètre cristallin, appelé déformation de Bain (cf. Fig. II.7.a) [2]. Cette déformation homogène permet de passer d'une cellule de phase austénitique à une cellule de phase martensitique. Il existe ensuite des déformations à réseau invariant qui permettent de passer de la déformation de Bain à la déformation macroscopique observée. Ces déformations interviennent pour limiter l'énergie de déformation. Les déplacements correspondants se développent par des cisaillements par glissement ou par maclages (cf. Fig. II.7.b). Enfin, pour compléter la déformation précédente et ainsi décrire totalement la transformation globale, une rotation est nécessaire pour conserver le plan d'habitat invariant en direction (cf. Fig. II.7.c).

Une propriété importante associée à ce type de transformation consiste en l’existence de relation d’orientation entre les axes cristallographiques du cristal de martensite et ceux de la partie non transformée du cristal.

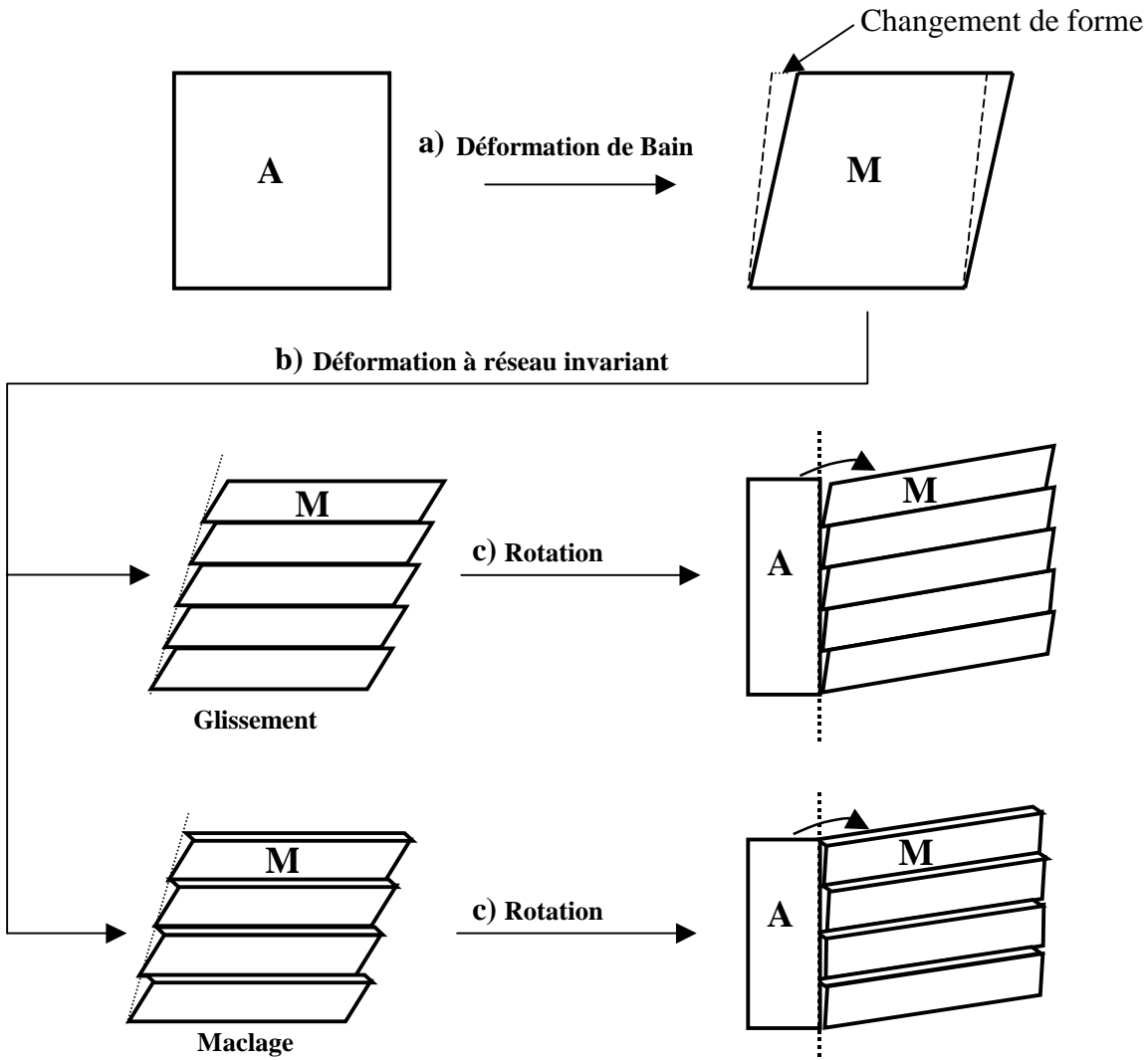


Figure II.7 : Décomposition des étapes successives de la transformation martensitique (les pointillés représentent le changement de forme réel). a) Déformation de Bain ; b) Déformation à réseau invariant (cisaillement par glissement et par maillage) ; c) Rotation.

#### II.4. Classification des transformations martensitiques

Les alliages présentant une transformation martensitique n’ont pas tous d’effet mémoire de forme. Les conditions requises sont le faible étalement des températures de transformation et la réversibilité de la transformation.

Généralement les transformations martensitiques sont classées en deux catégories :

- transformations non thermoélastiques ;
- transformation thermoélastiques.

#### II.4.1. Les transformations martensitiques non thermoélastiques

Dans ce type de transformations, appelées aussi transformation par « burst », chaque variante de martensite croît très rapidement à travers le grain d’austénite, jusqu’à ce qu’elle soit arrêtée par une autre variante, un joint de grain ou un précipité. Au cours du refroidissement les variantes bloquées conservent leurs dimensions et leurs interfaces demeurent immobiles lors d’un refroidissement supplémentaire. De même, durant la transformation inverse, ces interfaces ne se déplacent pas et on constate alors une germination de l’austénite à l’intérieur des variantes de martensite. L’austénite ainsi formée ne retrouve alors pas forcément l’orientation cristallographique initiale. Ce type de transformation s’effectue par sauts et engendre la déformation plastique de la phase austénitique. Il ne donne généralement pas ou peu lieu à un effet mémoire de forme.

#### II.4.2. Les transformations martensitiques thermoélastiques ou à faible hystérésis (de l’ordre de 40 à 60 °C)

La formation de la martensite par germination et croissance continue de variantes est, dans ce cas, directement liée à la variation de la température ou de la contrainte. Ce sont ces types de transformations martensitiques qui sont à l’origine des phénomènes particuliers rencontrés dans les alliages à mémoire de forme.

En l’absence de contrainte externe, si la température  $T$  de l’échantillon comprise entre  $M_s$  et  $M_f$  est maintenue constante, les interfaces entre les deux phases austénitique et martensitique restent immobiles. Une variation de température dans un sens ou dans l’autre déplacera à nouveau ces interfaces. L’augmentation progressive de la température entraînera, par exemple, une diminution du volume des variantes de martensite. Ce comportement qualifié de thermoélastique met essentiellement en jeu des déformations élastiques et ne produit quasiment pas de variation de volume (inférieure à 0,5 %). La possibilité d’accommoder élastiquement l’énergie de déformation (à la fois dans la matrice et dans la phase produit) caractérise la transformation thermoélastique.

### III. Thermodynamique de la transformation martensitique

L’étude thermodynamique de la transformation martensitique s’avère complexe du fait des actions mutuelles entre les deux phases. Pour simplifier cette étude, l’analyse thermodynamique est effectuée au niveau local en considérant un monocristal dans l’état austénitique qui se transforme en un monocristal à l’état martensitique. Trois étapes successives sont présentées lors de cette analyse. Dans un premier temps la transformation est considérée comme purement chimique et thermodynamiquement réversible. Dans un deuxième temps l’influence d’une contrainte externe est prise en compte et la transformation est alors considérée comme une transformation chimique et mécanique réversible. Enfin, dans un dernier temps, la transformation réelle est considérée en prenant en compte les facteurs irréversibles.

#### III.1. Transformation chimique

La figure II.8 représente, de manière schématique, l’évolution classique de l’énergie libre de Gibbs des deux phases austénitique et martensitique en fonction de la température, à pression constante. La température  $T_0$ , définie par l’intersection des deux droites  $G^A$  et  $G^M$ , correspond

à la température d’équilibre pour laquelle les deux phases sont stables. La phase austénitique est thermodynamiquement stable pour les températures supérieures à  $T_0$  car  $G^A < G^M$  alors que la phase martensitique est thermodynamiquement stable pour les températures inférieures à  $T_0$  car  $G^M < G^A$ .

En considérant les expressions des énergies libres de Gibbs de chacune des phases :

$$G^A = H^A - TS^A \text{ et } G^M = H^M - TS^M$$

la variation d’énergie libre de Gibbs lors de la transformation austénite “ martensite est donnée par :

$$G^M - G^A = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

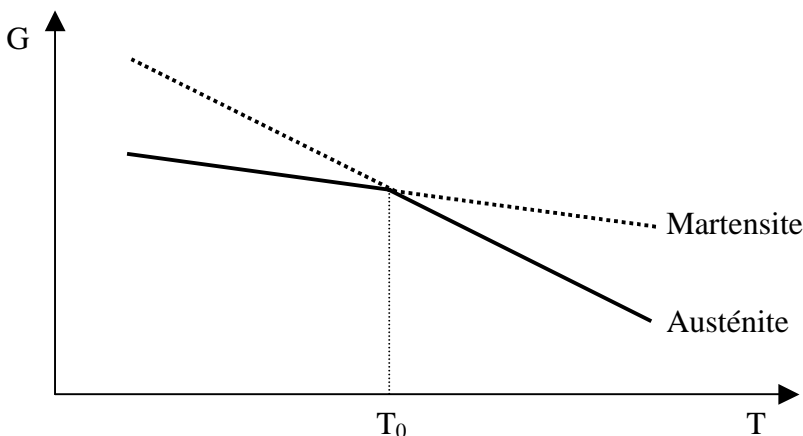


Figure II.8 : Evolution des énergies libres de Gibbs de la martensite et de l’austénite en fonction de la température, à pression constante.

A l’équilibre thermodynamique, pour  $T = T_0$  :

$$\Delta H - T_0\Delta S = 0$$

Or les transitions du premier ordre, telle que la transformation martensitique, se distinguent par le fait qu’à la température de transition  $S^A \neq S^M$ , c’est-à-dire  $\Delta S \neq 0$ . Il existe donc un changement d’enthalpie  $\Delta H$  associé à la transformation à l’équilibre ce qui implique un dégagement ou une absorption de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Ainsi pour la transformation austénite “ martensite :  $\Delta S < 0$  d’où  $\Delta H < 0$ .  
Il y a dégagement de chaleur. La transformation est exothermique.

Pour la transformation martensite “ austénite :  $\Delta S > 0$  d’où  $\Delta H > 0$ .  
Il y a absorption de chaleur. La transformation est endothermique.

### III.2. Transformation chimique et mécanique réversible

L’application d’une contrainte externe a pour effet de perturber l’équilibre thermodynamique. Il convient alors d’ajouter un terme à l’énergie libre de Gibbs, terme qui traduit la réalisation d’un travail mécanique par rapport aux forces extérieures :

$$G^* = G - V_0 \sigma \epsilon$$

où  $V_0$  est le volume initial de la phase austénitique non déformé,  $\sigma$  est la contrainte appliquée et  $\epsilon$  est la déformation associée.

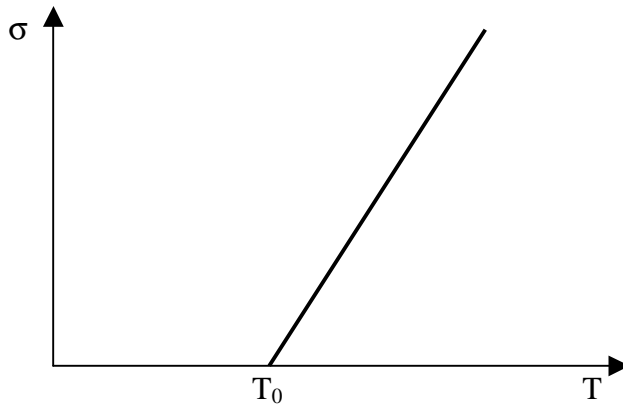
A l’équilibre thermodynamique,  $\Delta G = 0$  ce qui conduit à la relation suivante:

$$\Delta H - T \Delta S - V_0 \sigma \Delta \epsilon = 0$$

En différenciant cette équation et en supposant  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $V_0$  et  $\Delta \epsilon$  constants pour une température donnée on aboutit à une équation de type Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{\Delta S}{V_0 \Delta \epsilon}$$

Cette équation traduit une relation linéaire entre la contrainte et la température à l’équilibre de la transformation (cf. Fig. II.9).



**Figure II.9** : Relation linéaire entre la contrainte et la température déterminée par l’équation de Clausius-Clapeyron à l’équilibre thermodynamique.

### III.3. Contributions élastique et dissipative dans l’équilibre énergétique

Le cristal est maintenant considéré capable de stocker de l’énergie de déformation élastique et de l’énergie interfaciale pendant la transformation austénite ~ martensite, et de les restituer ensuite pendant la transformation inverse. Il est également capable de dissiper de l’énergie, de façon irréversible, pendant les transformations directe et inverse. Cette dissipation a pour origine l’énergie de friction accompagnant le déplacement des interfaces et la relaxation d’énergie de déformation. L’hystérésis de la transformation semble essentiellement liée à cette énergie de friction.

Prenons alors comme exemple le cas d’une transformation induite thermiquement. L’échantillon initial est en phase austénitique. Celui-ci est soumis à une contrainte uniaxiale constante. La température de l’échantillon est diminuée jusqu’à  $T_0(\sigma)$ , température de transformation à l’équilibre pour le cas idéal, mais l’échantillon ne se transforme pas. Pour permettre d’initier la transformation martensitique, il faut en effet vaincre les barrières

énergétiques (élastique et dissipative) dues au phénomène de germination et croissance des variantes de martensite. Pour cela il est nécessaire d’apporter à l’échantillon une force motrice chimique supplémentaire en poursuivant le refroidissement. Quand le refroidissement sous la température  $T_0$  est suffisant pour former les premières variantes de martensite, la croissance de celles-ci s’accompagne d’une augmentation de l’énergie élastique et d’une dissipation d’énergie. Par conséquent pour poursuivre la transformation il faut refroidir de plus en plus. La transformation ne s’effectue donc pas à une température fixe  $T_0(\sigma)$ , mais se réalise de façon continue sur un intervalle de température allant de  $M_s(\sigma)$  à  $M_f(\sigma)$ .

En l’absence de dissipation d’énergie, la transformation inverse débuterait exactement à la température  $M_f(\sigma)$  et se terminerait exactement à la température  $M_s(\sigma)$ . Mais la présence de dissipation d’énergie entraîne la création d’un cycle d’hystérésis. Pour initier la transformation inverse, la température de l’échantillon doit augmenter jusqu’à une valeur  $A_s(\sigma)$  (supérieure à  $M_f(\sigma)$ ) de façon à acquérir une force motrice chimique supplémentaire suffisante. La transformation inverse se poursuit ensuite de la même façon et se termine à une température  $A_f(\sigma)$ , plus élevée que la température d’équilibre  $T_0(\sigma)$ . Les domaines de stabilité et d’existence des phases austénite et martensite sont représentés figure II.10. Il est à noter que la dissipation d’énergie pouvant se produire de façon différente pendant la transformation inverse, l’intervalle d’hystérésis n’est pas forcément constant.

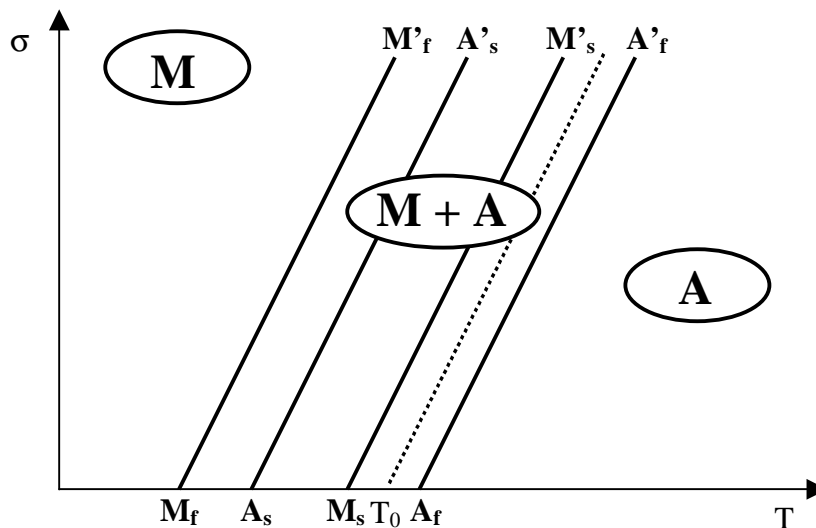


Figure II.10 : Représentation schématique du diagramme d’équilibre thermodynamique ( $\sigma$ ,  $T$ ).

#### IV. Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

Selon le trajet du chargement par rapport aux frontières définies par les droites  $M_sM'_s$  et  $M_fM'_f$  (cf. Fig. II.10), des réponses  $\epsilon(\sigma)$  ou  $\epsilon(T)$  tout à fait différentes, traduisant différents comportements, sont observées [3]. Ces comportements peuvent être regroupés en cinq classes :

- l’effet mémoire simple sens ;
- l’effet mémoire double sens ;
- l’effet caoutchoutique ;
- l’effet amortissant ;
- l’effet superélastique.

Les paragraphes suivants sont consacrés à l’explication de chacun de ces comportements.

#### IV.1. L’effet mémoire

L’effet mémoire est la propriété thermomécanique la plus originale de ces alliages qui par extension de langage, prennent le nom d’alliage à mémoire de forme. Elle résulte comme nous l’avons mentionné précédemment d’une transformation martensitique, généralement à faible hystérésis et de caractère thermoélastique.

Ainsi un échantillon déformé de plusieurs pourcents de façon permanente à l’état martensitique, retrouve sa forme initiale par réchauffage dans l’état austénitique.

Si l’on porte un échantillon à basse température, libre de toute contrainte, celui-ci va se transformer en toutes les variantes possibles équiprobables de martensite. Les déformations de cisaillement associées à chaque variante se compensent de façon à ce que la forme globale macroscopique de l’échantillon reste inchangée (cf. Fig. II.11.a).

Lorsque, dans cet état, on soumet l’échantillon à une certaine contrainte orientée, celui-ci peut subir une déformation importante dont une grande partie subsistera après cessation de la contrainte (cf. Fig. II.11.b). Cette déformation « pseudo plastique » est due principalement au mouvement des interfaces entre variantes de martensite, le sens d’application de la contrainte favorisant la croissance des variantes orientées favorablement.

Lorsque la température est élevée depuis cet état basse température « déformé », il se produit la transformation inverse de la martensite vers le cristal initial de phase mère (cf. Fig. II.11.c). Ainsi on retrouve la forme initiale par le phénomène de simple effet mémoire.

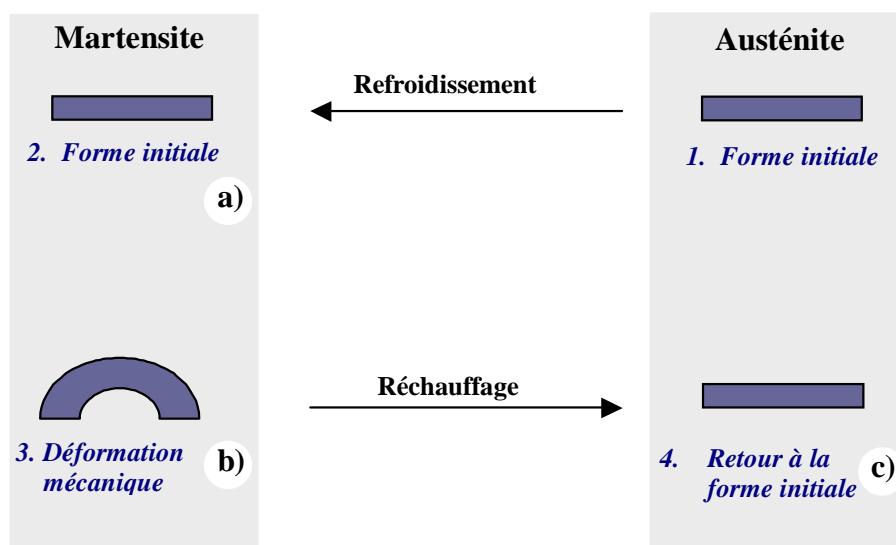


Figure II.11: Représentation schématique de l’effet mémoire simple.

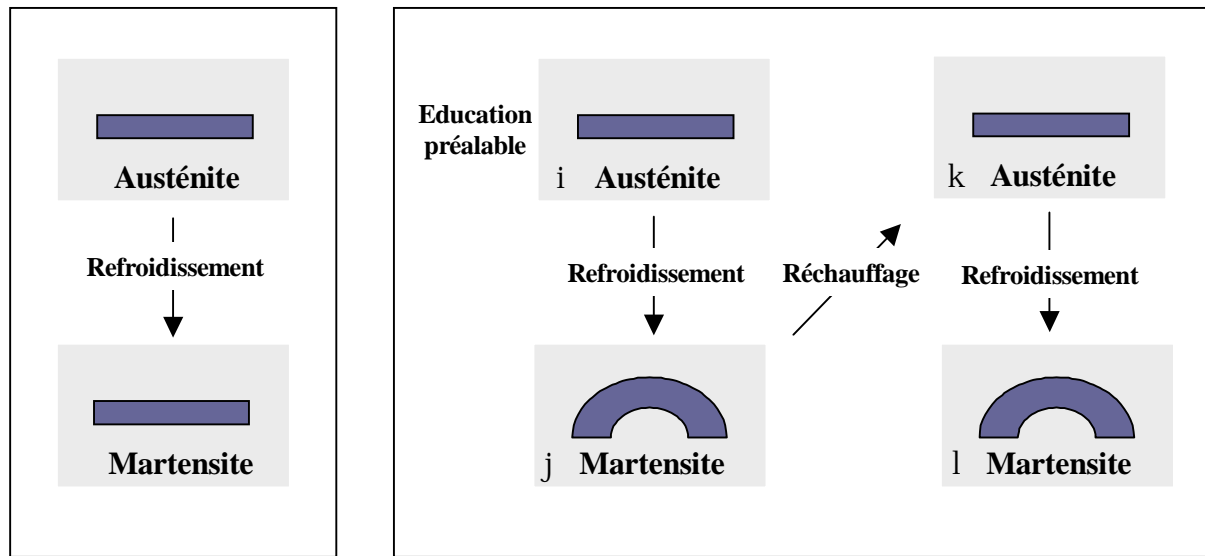
La mémorisation de la forme ne se fait donc que dans le sens martensite ~ austénite. Il est à noter toutefois que la forme initiale est retrouvée avec plus ou moins de précision suivant la température de l’essai , l’amplitude de la déformation imposée, l’alliage utilisé ou encore la taille de grain. En particulier le problème de compatibilité entre les déformations des différents grains peut expliquer le fait que l’effet mémoire de forme ne soit pas parfait.

#### IV.2. L’effet mémoire double sens

Si l’échantillon décrit précédemment (effet mémoire simple) est ramené sans contrainte à basse température, après un cycle mémoire, il garde en général la même forme. Cependant,



pour certains alliages, on peut observer un changement de forme appelé effet mémoire réversible ou double sens. Cette déformation spontanée au refroidissement, correspondant à un deuxième état de forme stable à basse température, est associée à la germination et la croissance préférentielle de certaines variantes de martensite par rapport aux autres. Le premier état de forme stable sera retrouvé par simple effet mémoire lors du réchauffage de l’échantillon (cf. Fig. II.12).



Echantillon décrit précédemment

Effet mémoire double sens

Figure II.12 : Représentation schématique de l’effet mémoire double sens.

Ce phénomène est obtenu par différents traitements thermomécaniques appelés « éducation » et peut se répéter lors de cycles successifs haute et basse température.

Les traitements d’éducation peuvent être classés en deux catégories principales, à savoir :

- Les traitements constitués de la répétition des cycles d’éducation, chacun d’eux comprenant au moins une étape pendant laquelle l’échantillon est déformé mécaniquement.
  - Cyclage mécanique en effet mémoire simple sens.
  - Cyclage mécanique par effet superélastique.
  - Cyclage thermique sous contrainte constante.
  - Cyclage thermique à déformation imposée.
  
- Les traitements constitués d’un vieillissement isotherme en phase austénitique ou martensitique.
  - Vieillissement sous contrainte de l’austénite.
  - Vieillissement sous contrainte de la martensite.

L’effet mémoire double sens obtenu par les traitements d’éducation répétitif est généralement meilleur que celui obtenu par les traitements de vieillissement. Cet effet mémoire de forme double sens peut être observé à l’aide d’une courbe déformation-température. Celle-ci permet de mettre en évidence que suite à un traitement d’éducation, le matériau a acquis deux formes mémorisées stables à haute et à basse température (cf. Fig. II.13).

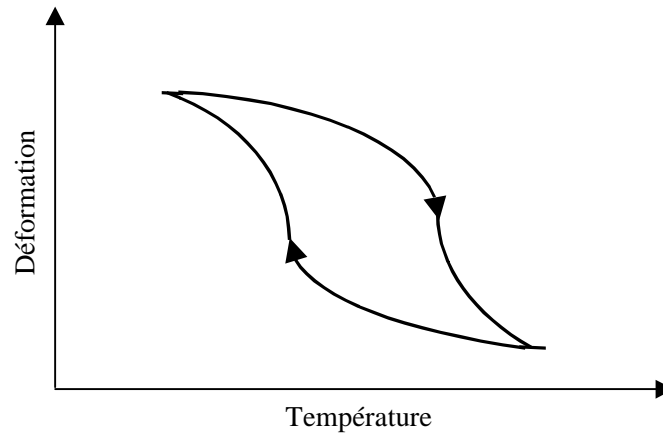


Figure II.13 : Caractérisation de l’effet mémoire double sens sur une courbe déformation-température.

### IV.3. L’effet caoutchoutique

Dans l’état martensitique et sous l’effet d’une contrainte appliquée, les différentes variantes de martensite peuvent se déplacer et ainsi induire une déformation macroscopique. Cette déformation, obtenue par l’application d’une contrainte externe sur le matériau à l’état martensitique, provoque la réorientation des variantes, initialement auto-accommodées, par déplacement des interfaces intervariantes.

Ainsi lorsqu’une contrainte est appliquée sur un groupe de variantes auto-accommodantes, une ou plusieurs variantes vont croître au détriment de leurs voisines de façon à adapter la microstructure à la contrainte externe (cf. Fig. II.14.a). Lorsque la contrainte est relâchée, une réversion partielle de la déformation, liée à un déplacement des interfaces entre variantes, vient se superposer au mécanisme classique de l’élasticité. Le relâchement de la contrainte permet aux variantes défavorisées de recroître partiellement au détriment de celles qui ont été initialement favorisées. Ceci se traduit sur la courbe contrainte-déformation par une déformation permanente nettement inférieure à celle obtenue lors d’un retour linéaire élastique (cf. Fig. II.14.b). Le module de rigidité apparent  $\sigma/\varepsilon$  (ou module sécant) est alors largement inférieur au module d’élasticité  $\sigma/\varepsilon_e$ . Cet effet, lié au déplacement alterné des interfaces entre variantes, est qualifié d’effet caoutchoutique ou encore de pseudo-élasticité par réorientation.

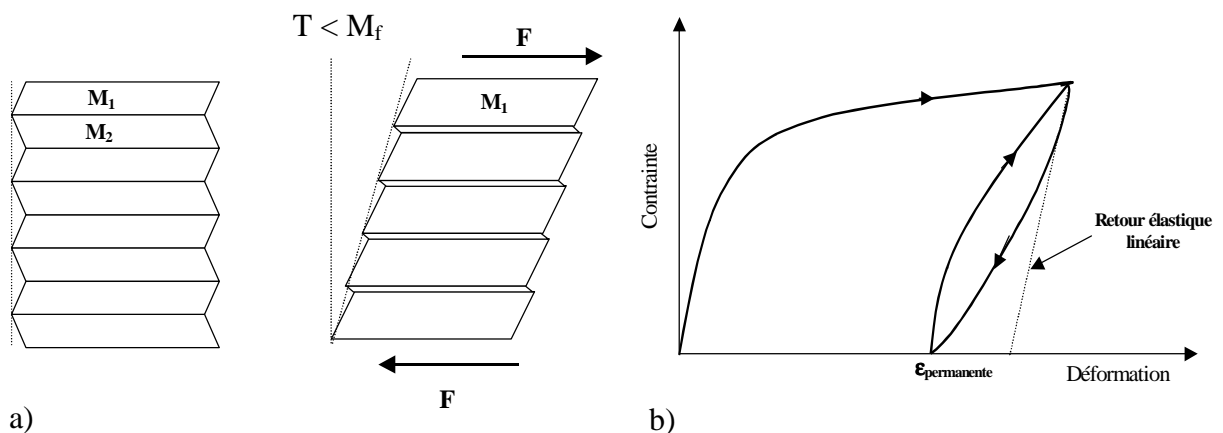


Figure II.14 : a) Croissance des variantes favorisées ; b) courbe contrainte déformation.

Il est à noter qu’il existe également des interfaces à l’intérieur de la martensite, en plus des interfaces intervariantes, lorsque celle-ci est maclée. Lors de l’application d’une contrainte externe, ces interfaces (plans de macles) peuvent se déplacer et ainsi induire, au même titre que le mouvement des interfaces intervariantes, une déformation macroscopique.

#### **IV.4. L’effet amortissant**

L’effet amortissant d’un matériau est lié aux frottements internes auxquels il est sujet. Dans le cas des alliages à mémoire de forme, le mouvement des interfaces entraîne des énergies de frottement élevées car ces interfaces rencontrent des obstacles du type défaut ou variante de martensite. C’est durant la transformation de phase que le frottement interne est le plus important car il est associé au mouvement des interfaces entre austénite et martensite. Dans l’état martensitique, la boucle d’hystérésis constatée lors des cycles successifs en contrainte correspond à un domaine dans lequel le matériau présente également un frottement interne élevé. Par conséquent ces matériaux possèdent des capacités d’amortissement exceptionnelles. A titre indicatif la capacité spécifique d’amortissement de matériaux tels que de l’acier ou de l’aluminium n’est que de 0,5 à 1,5 % alors qu’elle est de plus de 40 % pour les alliages à mémoire de forme.

#### **IV.5. L’effet superélastique**

La superélasticité résulte de la formation et de la réversion totale de variantes de martensite induites sous contraintes à des températures proches mais supérieures à la température de transformation  $M_s$ .

L’application d’une contrainte sur un matériau dans l’état austénitique conduit, après une phase de déformation classique supposée élastique de l’austénite (cf. Fig. II.15, stade I), à l’apparition de variantes de martensite favorisées par la contrainte, ce qui provoque une déformation importante dans le sens de la contrainte (cf. Fig. II.15, stade II). Si la sollicitation est prolongée, le matériau se retrouve complètement en phase martensitique et le mécanisme essentiel de déformation devient alors la déformation élastoplastique de la martensite (cf. Fig. II.15, stade III et IV).

Quand la contrainte est relâchée, le matériau martensitique récupère tout d’abord sa déformation élastique. Ensuite la transformation inverse martensite  $\rightarrow$  austénite se produit. Finalement, le matériau récupère la déformation élastique de l’austénite et revient ainsi à une déformation nulle. La transformation inverse martensite  $\rightarrow$  austénite se produit pendant la phase de décharge car pour les températures supérieures à  $A_f$ , la martensite est totalement instable en l’absence de contrainte appliquée.

La valeur de la contrainte nécessaire pour induire le début de la transformation austénite  $\rightarrow$  martensite (contrainte seuil) augmente lorsque la température augmente (cf. Fig. II.16) et satisfait la relation de Clausius-Clapeyron, à savoir qu’il existe une relation linéaire entre la contrainte seuil et la température.



contrainte critique. Dans le cas de l’alliage à mémoire de forme NiTi les facteurs importants qui influent sur la valeur de cette contrainte sont :

- la température de recuit ;
- le vieillissement ;
- et la concentration en Ni.

La figure II.17 donne une représentation schématique du domaine d’existence du comportement superélastique.

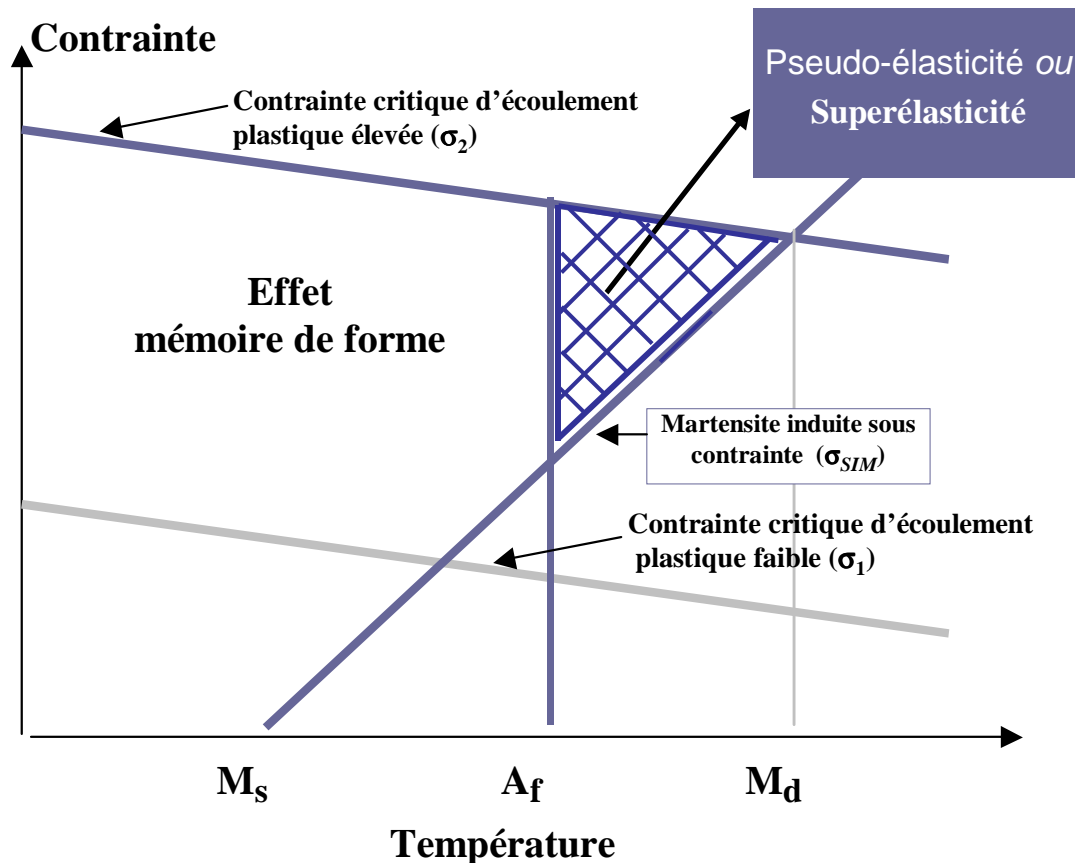


Figure II.17 : Domaine d’existence du comportement superélastique.

Un autre type d’effet, appelé effet super-thermique, est également présenté dans ce paragraphe car il est analogue à l’effet superélastique.

Le matériau est cette fois refroidi sous contrainte constante à partir d’un état initialement dans le domaine austénitique. La transformation austénite ~ martensite est alors induite par le refroidissement. Elle donne lieu à une déformation du matériau qui, selon le niveau de contrainte appliquée, peut être de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à la déformation thermique usuelle des matériaux. La transformation inverse au chauffage permet de revenir à l’état initial. La figure II.18 donne une représentation de cet effet.

Il est à noter que lorsque aucune contrainte n’est appliquée pendant le refroidissement, la transformation de phase a bien lieu, mais celle-ci n’entraîne pas de déformation de transformation.

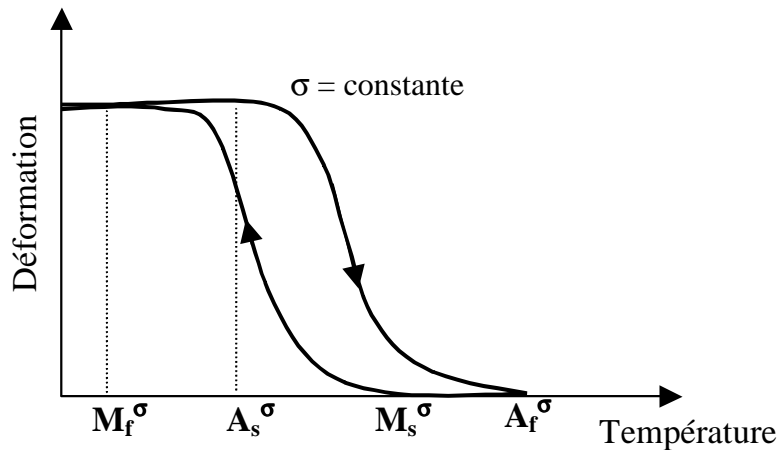


Figure II.18 : Effet superthermique à température constante.

## V. Choix du NiTi

Actuellement, les matériaux à mémoire de forme les plus répandus sont l'intermétallique nickel-titane, les alliages cuivreux ou encore les alliages à base de fer.

Les principaux alliages à base de fer envisagés sont les systèmes Fe-Mn, avec éventuellement certains additifs. De façon générale, ces alliages peuvent donner lieu à des propriétés de mémoire mais la transformation martensitique n'est pas rigoureusement thermoélastique et leur déformation superélastique est faible. Leur utilisation est donc exclue dans le cadre de cette étude. Il convient alors de faire un choix entre les alliages cuivreux (CuZnAl et CuAlNi) et non cuivreux.

Pour être utilisable comme renfort dans les joints de brasure, l'alliage à mémoire de forme doit satisfaire des exigences liées au procédé de mise en forme mais aussi aux conditions d'utilisation des joints de brasure.

Il doit en particulier :

- être disponible sous forme de poudre,
- résister aux températures de mise en forme des joints de brasure,
- présenter une bonne stabilité des températures de transformation,
- avoir des températures d'utilisation comprises dans la gamme de température d'utilisation des joints de brasure,
- posséder un plateau superélastique pour une valeur de contrainte inférieure à celle générée dans les joints de brasure.
- présenter une bonne stabilité des deux phases dans le temps,
- avoir une bonne résistance à la corrosion,
- avoir une bonne tenue en fatigue mécanique et thermique,
- présenter de bonnes propriétés superélastiques car c'est cette caractéristique qui est supposée améliorer la durée de vie des joints de brasure.

Les propriétés des alliages NiTi, CuZnAl et CuAlNi sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau I.1 : Propriétés des alliages à mémoire de forme NiTi, CuZnAl et CuAlNi [3;5].

Propriétés	NiTi	CuZnAl	CuAlNi
Température de fusion (°C)	1250	1020	1050
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	6,45	7,9	7,15
Résistivité (10 <sup>-6</sup> /Ω.m)	A : 1,1 M : 0,5	A : 0,07 M : 0,12	A : 0,1 M : 0,14
Conductivité thermique (W.m.K)	10-18	120	75
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /K)	6,6-10	17	17
Chaleur spécifique (J/Kg.K)	490	390	440
Enthalpie de transformation (J/Kg)	28000	7000	9000
Module d’Young (GPa)	95	70-100	80-100
Allongement à rupture (%)	M : 30-50	M : 15	M : 8-10
Température de transformation (°C)	-100/+110	-200/+110	-150/+200
Hystérésis (°C)	30	15	20
Température max (°C)	400	150	300
Amortissement (%)	20	85	20
Nombre de cycle thermique max	100000	10000	5000
Déformation superélastique max (%)	6	2	2
Résistance à la corrosion	Excellente	Acceptable	Bonne

M : martensite ; A : austénite

Au vu de ce tableau, l’alliage NiTi présente de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure tenue à la corrosion que les alliages à base de cuivre. De plus, il possède une bonne résistance au vieillissement et à la fatigue. Par conséquent, cet alliage est retenu dans le cadre de notre étude pour être utilisé comme renfort dans les joints de brasure.

### V.1. L’alliage NiTi

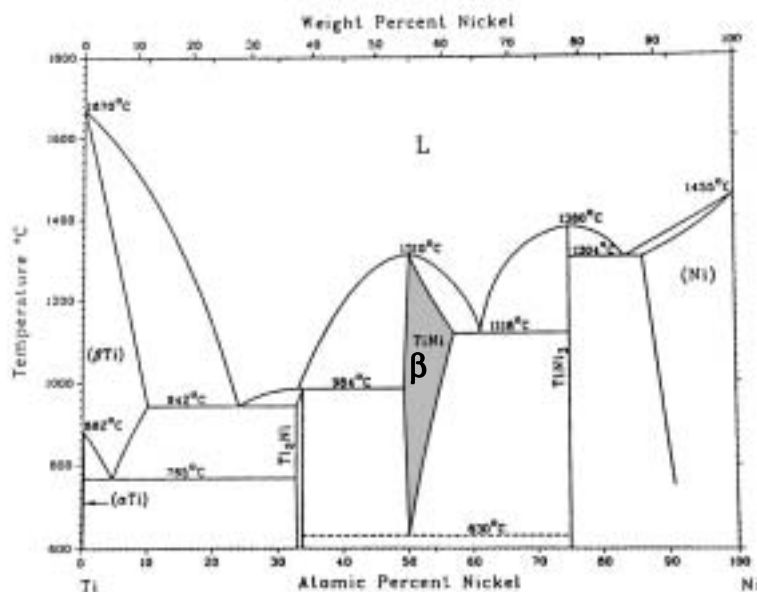


Figure II.19 : Diagramme de phase Ni-Ti [6].

Le diagramme de phase Ni-Ti est resté assez longtemps controversé dans sa partie inférieure ( $T < 800^{\circ}\text{C}$ ) au voisinage de la composition atomique 50-50. Aujourd’hui, le diagramme de phase présenté figure II.19 est le plus couramment utilisé.

La phase  $\beta$ , qui présente une transformation martensitique, correspond sur le diagramme de phase à une zone très proche de la composition équiatomique. La réaction de décomposition de cette phase  $\beta$  à  $630^{\circ}\text{C}$  étant très lente, un refroidissement à l’air suffit pour ne déceler aucune précipitation et donc contrairement aux alliages cuivreux, la phase  $\beta$  existe, même à température ambiante. Cependant, à basse température, le domaine équiatomique est très étroit et la matrice contient alors des précipités de composés intermétalliques fragilisants ( $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{TiNi}_3$ ).

### V.1.1. Structure et transformation martensitique

La phase austénitique (phase  $\beta$ ) possède une structure cubique centrée d’ordre d’empilement B2 de type CsCl (cf. Fig. II.20.a). Son groupe d’espace est  $\text{Pm}3\text{m}$  et son paramètre de maille élémentaire est  $a = 0,301 \text{ nm}$ . Au cours du refroidissement, elle peut subir une première transformation en une phase dite « incommensurable », de même structure mais d’arrangement différent. En poursuivant le refroidissement, cette phase « incommensurable » retrouve l’arrangement initial tandis que le réseau cubique subit une distorsion rhomboédrique produisant une nouvelle phase appelée phase R [7-9]. Sa détection, à l’aide d’une mesure par calorimétrie différentielle à balayage, se manifeste par un pic généralement différent du pic de la transformation martensitique. Cette transformation, displacive et du premier ordre, débute à une température notée  $R_s$  et se termine à une température notée  $R_f$ . Lorsque la température est élevée, la forme initiale peut être retrouvée par effet mémoire. Cependant la plus grande partie de la restauration de forme est provoquée par une modification du paramètre réticulaire de la phase R et non par la transformation inverse. En ce sens, le mécanisme de l’effet mémoire est différent de celui qui est associé à la transformation martensitique inverse.

A la suite de la transformation en phase R ou directement à partir de la phase austénitique, il apparaît au cours du refroidissement, à la température  $M_s$ , une transformation martensitique qui donne naissance à une structure cristalline de type monoclinique d’ordre d’empilement B19 (cf. Fig. II.20.b) [10-14]. Cette structure a pour paramètre de maille  $a = 0,2889 \text{ nm}$ ,  $b = 0,412 \text{ nm}$ ,  $c = 0,4622 \text{ nm}$  et  $\gamma = 96,86^{\circ}$ . Son groupe d’espace est  $\text{P}112_1/\text{m}$ .

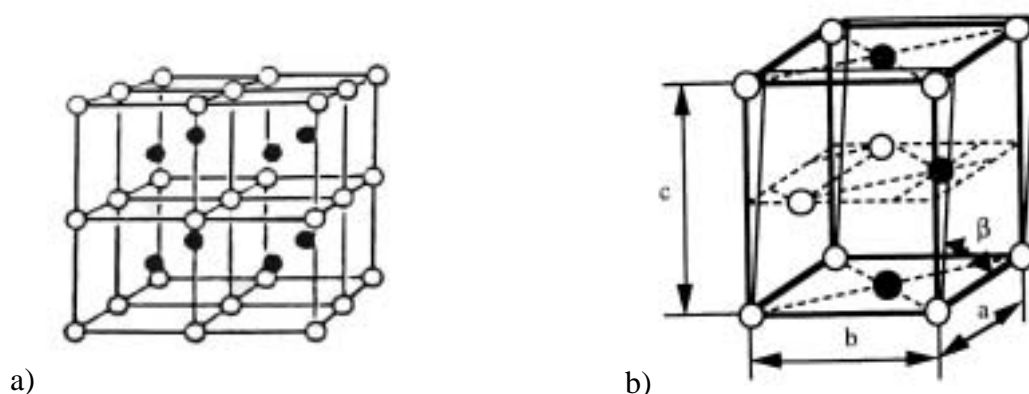


Figure II.20 : Structure cristalline de l’alliage NiTi a) à l’état austénitique ; b) à l’état martensitique.



L’apparition de la phase R est liée aux positions relatives des températures  $R_s$  et  $M_s$ . Ainsi la transformation en phase R ne se produit que lorsque  $R_s$  est supérieure à  $M_s$ . Lors du refroidissement, les séquences suivantes peuvent donc être observées :

- Phase B2 (*austénite*) “ Phase « incommensurable » “ Phase R “ Phase B19 (*martensite*)
- Phase B2 (*austénite*) “ Phase B19 (*martensite*)

### V.1.2. Température de transformation

Pour de faibles variations de la composition, autour de la composition équiatomique, une évolution des températures de transformation est observée. Ainsi, pour un alliage riche en nickel,  $M_s$  sera plus bas que pour un alliage riche en titane. La température  $M_s$  d’un alliage équiatomique est de l’ordre de  $60^\circ\text{C}$ , mais peut varier fortement si des ajouts sont faits, ce qui permet d’obtenir l’effet mémoire de forme sur une gamme étendue de température. Il est à noter que le titane est très réactif vis-à-vis de l’oxygène (surtout à l’état fondu) ce qui explique la présence de divers oxydes dans la matrice métallique. Une augmentation de la teneur en oxygène dans l’alliage provoque une diminution de ses températures de transformation.

En fonction de la composition, les températures de transformation évoluent comme l’indique la figure II.21.

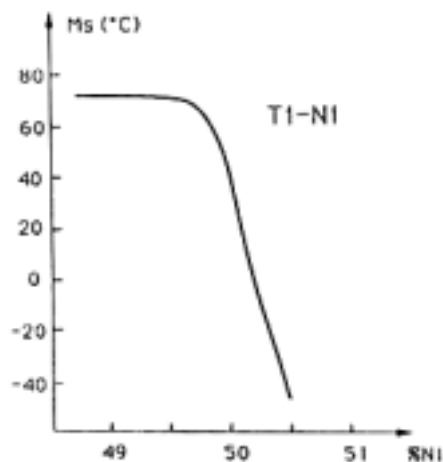


Figure II.21 : Evolution de la température de transformation en fonction de la teneur en Ni [3].

L’absence d’évolution de  $M_s$ , lorsque la concentration en nickel est inférieure à 50 %, s’explique bien par le diagramme de phase (cf. Fig. II.19). Même à haute température, il n’est pas possible d’obtenir la phase  $\beta$  seule. Un mélange de précipités  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  et de phase  $\beta_{50-50}$  est ainsi observé, la phase  $\beta_{50-50}$  se transformant toujours à la même température. Par contre, lorsque la concentration en nickel est supérieure à 50 % il est possible, à haute température, d’obtenir la phase  $\beta$  seule. Celle-ci se transforme ensuite en martensite à des températures différentes suivant la composition.

Plusieurs facteurs peuvent influencer ces valeurs de température de transformation tels que la composition de l’alliage ou encore des traitements thermiques appropriés. Ceux-ci sont discutés dans les paragraphes suivants.

## a) Influence du traitement thermique.

L’alliage NiTi présente naturellement l’effet mémoire simple sens après un traitement thermique aux environs de 700°C. Ce traitement, qui permet de stabiliser la phase austénitique (phase  $\beta$ ), est appelé la bétatisation. La température de traitement influence le pourcentage de déformation et le comportement en fatigue. Aussi, selon l’application envisagée, le traitement thermique devra être adapté.

Lorsque les alliages surstœchiométriques sont recuits longtemps (600 h) vers 600°C, leur température de transformation martensitique est comparable à celle de l’alliage stœchiométrique. Comme le montre le diagramme de phase (cf. Fig. II.19), le maintien à 600°C a pour effet de faire précipiter les phases  $Ti_2Ni$  et  $TiNi_3$ . Par conséquent, la composition de la phase  $\beta$  évolue vers la valeur de la stœchiométrie. Néanmoins ce recuit est insuffisant pour provoquer la décomposition eutectoïde proposée par le diagramme de phase. En effet, cette décomposition ferait disparaître la phase  $\beta$  donc la transformation martensitique. Or ceci n’est pas vérifié expérimentalement.

## b) Vieillissement

L’alliage NiTi résiste bien au vieillissement jusqu’à des températures de l’ordre de 300°C. Lorsque la concentration en nickel est supérieure à 50 %, la précipitation peut apparaître dès 200°C et ainsi modifier les températures de transformation.

## c) Stabilisation

La stabilisation de la martensite peut apparaître en particulier lorsqu’un échantillon est maintenu à une température où il est biphasé ( $\beta$  + martensite). Cependant, il est impossible de bloquer la réversion de la martensite. La réversion de martensite stabilisée est totale lorsque la température est élevée suffisamment haut.

Pour illustrer l’influence de tous ces traitements thermiques, le tableau II.2 donne les valeurs des températures de transformation pour un alliage NiTi en fonction de différents traitements thermiques.

**Tableau II.2 :** Influence du traitement thermique sur les caractéristiques de la transformation martensitique [15].

Echantillon	$M_s$ (°C)	$M_p^*$ (°C)	$M_f$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$A_s$ (°C)	$A_p^*$ (°C)	$A_f$ (°C)	$\Delta H_a$ (J/g)
1	-49	-61	-76	6,62	-9	8	19	-12,59
2	-3	-12	-26	21,76	8	22	27	-20,71
3	-13	-21	-37	21,57	-5	10	15	-21,22
4	45	34	25	26,51	60	76	83	-27,24
5	-3	-13	-27	21,54	10	24	31	-23,15
6	-20	-30	-51	20,35	2	11	17	-20,17
7	38	16	-31	21,73	-32	45	79	-20,90

\*  $M_p$  et  $A_p$  sont les températures de transformation correspondant au maximum du pic observé en DSC.

Description des traitements thermiques de chacun des échantillons :

- 1- Alliage de départ (fil de NiTi)
- 2- 700°C – 2h – trempe à l’eau
- 3- 700°C – 2h – refroidi à l’air
- 4- 700°C – 2h – refroidi continu dans le four
- 5- 1 + 350°C – 30 min – trempe à l’eau
- 6- 2 + 350°C – 30 min – refroidi à l’air
- 7- 3 + 350°C – 30 min – refroidi continu dans un four

Ce tableau met tout d’abord en évidence l’effet du traitement de bétatisation (traitement thermique à 700°C) mais aussi que l’alliage NiTi a la faculté de pouvoir produire un effet mémoire simple quelque soit le mode de refroidissement et ceci contrairement aux alliages cuivreux. Le traitement de bétatisation permet d’augmenter considérablement les énergies associées aux transformations de phase tout en modifiant les valeurs des températures de ces transformations. Il est ainsi possible « d’ajuster » les températures de transformation en fonction de la vitesse de refroidissement.

Il est à noter qu’un refroidissement très lent (échantillon 4) permet d’augmenter considérablement  $M_s$ . Cet effet est très certainement dû à un effet de vieillissement qui accompagne ce refroidissement très lent et qui produit ainsi une fine précipitation.

Ensuite l’effet du vieillissement à 350°C est surtout très marqué pour l’échantillon 7. Après traitement, les domaines de température sur lesquels s’étendent les transformations sont respectivement de 79°C et de 111°C alors qu’ils n’étaient que de 20°C et de 23°C avant le vieillissement. Cet élargissement du domaine de température est certainement lié à l’apparition d’une phase R.

## V.2. Les poudres de NiTi

Pour envisager le renfort des joints de brasure par un alliage à mémoire de forme, il était nécessaire de disposer de poudres de NiTi microniques ou submicroniques. En effet, l’épaisseur actuelle des joints de brasure étant de quelques dizaines de micromètres et la tendance étant à la miniaturisation, il est impératif de disposer de poudres les plus fines possibles et en tout cas inférieures à 50  $\mu\text{m}$ . D’autre part, c’est pour ses propriétés de superélasticité que ce type d’alliage a été retenu. Or, l’effet superélastique est lié à la formation de martensite induite sous contrainte. Il est donc impératif que les poudres élaborées soient initialement dans l’état austénitique pour pouvoir observer cet effet.

Deux méthodes ont ainsi été retenues pour élaborer ces poudres de NiTi. Elles sont décrites dans les paragraphes suivants.

### V.2.1. Méthode par atomisation

Sous l’action d’un jet d’eau ou de gaz, un matériau métallique liquide peut se diviser sous la forme de petites gouttelettes généralement sphériques. Des poudres de métaux ou d’alliages peuvent ainsi être élaborées [16].

Avec des méthodes d’atomisation conventionnelles, les caractéristiques des poudres telles que leur taille et leur répartition en taille sont liées au rapport entre le débit de gaz et le débit de métal liquide. Lors de l’atomisation, plus les variations de ce rapport seront faibles, plus la répartition en taille de la poudre sera uniforme.

Alors qu'il est aisé de contrôler le débit de gaz avec précision, il est beaucoup plus délicat de contrôler le débit de métal liquide. En effet, dans un procédé classique d'atomisation, le métal liquide s'écoule librement ce qui conduit à des variations de débit. Par conséquent les poudres élaborées ne sont pas uniformes.

Une approche développée par la société Nanoval GmbH pour obtenir des poudres de petite taille dont la distribution est uniforme, est d'effectuer de l'atomisation en contrôlant précisément le débit de métal liquide.

Une représentation schématique de ce procédé est présentée figure II.22.

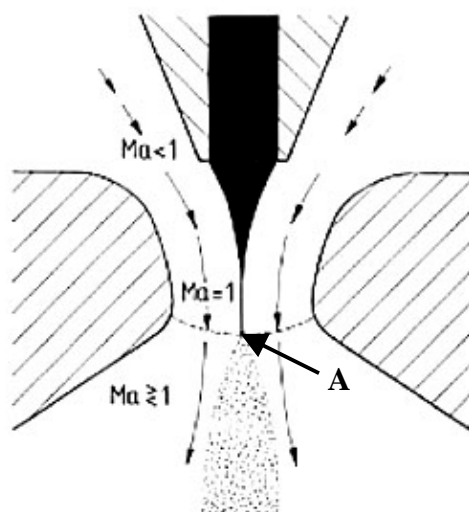


Figure II.22 : Représentation schématique du procédé d'atomisation Nanoval.

Un flux de gaz accéléré régulièrement de la vitesse du son (Mach 1) à une vitesse supersonique ( $> \text{Mach } 1$ ) permet, par les contraintes de cisaillement qu'il engendre, d'atténuer la taille d'un barreau de NiTi jusqu'à celle d'un monofilament de diamètre extrêmement faible. Au point A, les conditions sont telles qu'il se produit la fusion du monofilament. Celui-ci se désintègre instantanément sous forme de petites gouttelettes qui se solidifient rapidement pour donner des particules. L'originalité de ce procédé réside dans le fait qu'il est possible de contrôler le débit de métal liquide en réduisant un barreau solide de NiTi sous forme de monofilament en un point où la vitesse du gaz est telle qu'elle permet l'obtention de poudre de très petite taille (voisine de  $10 \mu\text{m}$ ).

Le résultat de ce procédé est l'obtention de poudres parfaitement sphériques avec une distribution en taille relativement étroite.

La taille des poudres est liée au rapport entre le débit de gaz et le débit de métal liquide (lorsque ce rapport augmente, la taille des poudres diminue) mais également à la géométrie du réacteur.

Des poudres ont ainsi été élaborées par ce procédé, en partant d'un barreau de NiTi dont les caractéristiques sont connues. Des poudres d'un diamètre moyen de  $8,5 \mu\text{m}$  ont été obtenues. La figure II.23 présente une observation par microscopie électronique à balayage de ces poudres. Des poudres sphériques, d'apparence lisse, sont observées mais il est à noter que la distribution n'est pas uniforme. En effet de grosses particules ( $> 20 \mu\text{m}$ ) coexistent avec de toutes petites particules ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

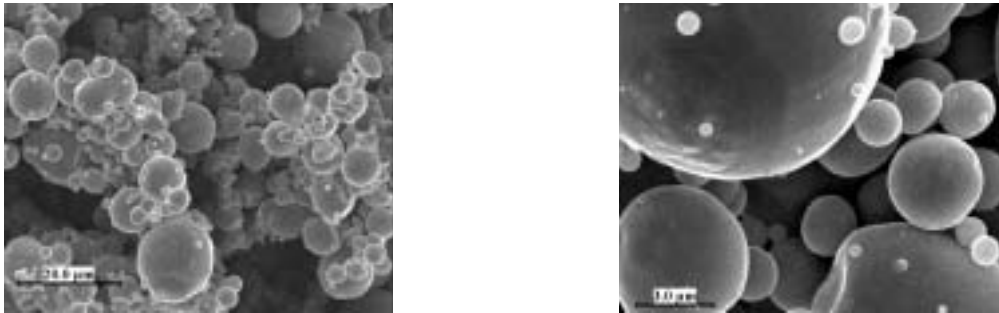


Figure II.23 : Micrographie obtenue par MEB des poudres de NiTi.

En ce qui concerne les caractéristiques de transformation, les poudres élaborées ont été caractérisées par DSC. Les résultats montrent des pics de transformation de faibles intensités qui, de plus, sont très étendus dans le domaine des températures ( $A_s$  :  $-51^\circ\text{C}$  ;  $A_f$  :  $27^\circ\text{C}$  ;  $M_s$  :  $46^\circ\text{C}$  ;  $M_f$  :  $-31^\circ\text{C}$ ). Après traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, une légère amélioration est observée mais l’intensité de la transformation reste trop faible.

Ceci peut être expliqué par le procédé de mise en forme. En effet, l’alliage passant par l’état liquide, des variations minimales de composition peuvent très certainement être observées d’une particule à l’autre. Or, comme il l’a été mentionné précédemment, une modification de composition relative en nickel et en titane entraîne une variation des propriétés de ces alliages. Les particules n’ayant pas toutes rigoureusement la même composition, elles ne présentent pas toutes les mêmes températures de transformation. Par conséquent, les pics de transformation de la poudre obtenue sont très étendus dans le domaine des températures.

Une analyse par diffraction des rayons X permet de mettre en évidence que les poudres se trouvent à l’état austénitique à température ambiante, aucun pic caractéristique du NiTi à l’état martensitique n’étant observé (cf. Fig. II.24). Elles sont donc susceptibles de présenter un effet superélastique.

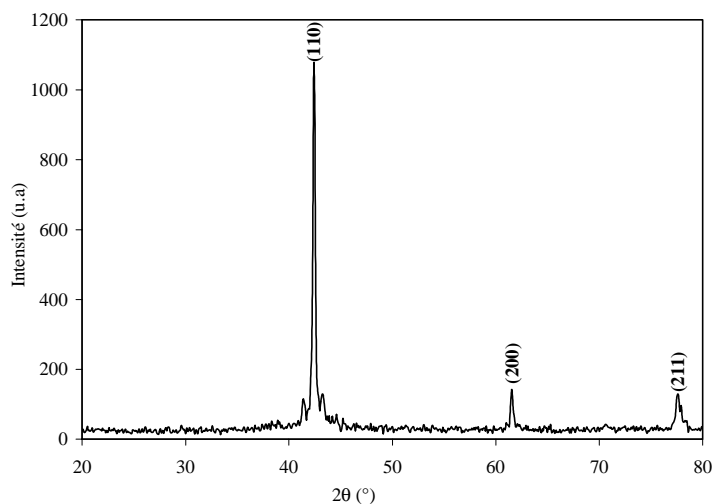


Figure II.24 : Diagramme de diffraction X des poudres obtenues par atomisation.

Les poudres obtenues par le procédé Nanoval présentant des énergies de transformation faibles, d’autres poudres ont été élaborées par un procédé d’atomisation plus classique. Les poudres sont dans ce cas élaborées dans un réacteur exempt d’oxygène et ce, dans le but d’éviter la contamination de ces dernières. L’inconvénient lié à ce procédé est l’obtention de poudres dont le diamètre est compris entre quelques  $\mu\text{m}$  et  $500 \mu\text{m}$ . Une étape supplémentaire

de classification est alors nécessaire pour recueillir les plus petites particules. Cette étape s'avère délicate et ne permet pas d'obtenir des lots de poudre de granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ .

Des lots de poudre de taille comprise entre 20 et 36  $\mu\text{m}$  ; 36 et 53  $\mu\text{m}$  ; 53 et 90  $\mu\text{m}$  nous ont ainsi été fournis par la société AMT [17]. Ces poudres sphériques sont dans l'état austénitique à température ambiante comme le montre le diagramme de diffraction X (cf. Fig. II.25).

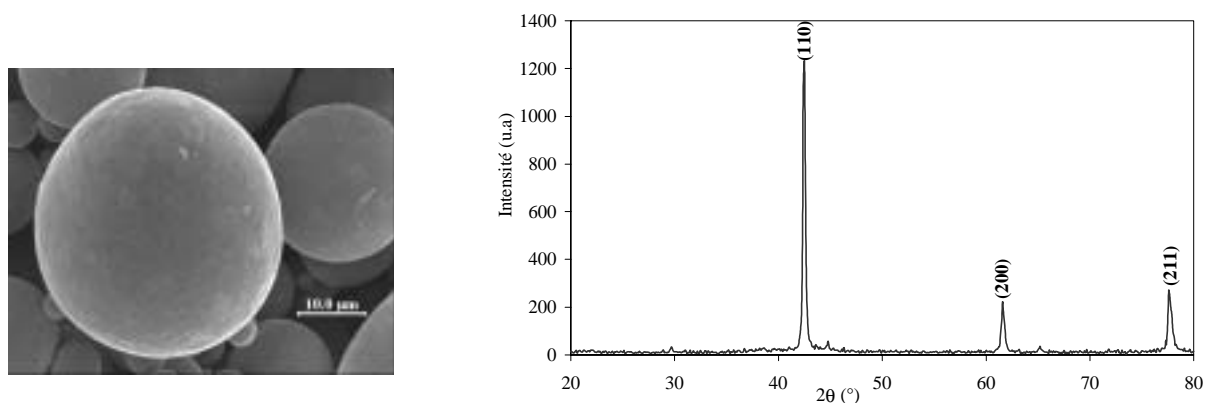


Figure II.25 : a) Micrographie obtenue par MEB des poudres et b) diagramme de diffraction X correspondant.

Elles présentent des énergies de transformation significatives et seront donc utilisées pour l'élaboration des matériaux composites Sn-3,8Ag-0,7Cu/NiTi.

### V.2.2. Méthode par Hydruration – Deshydruration

Une autre méthode pour élaborer des poudres de NiTi est une méthode par hydruration-deshydruration [18]. Celle-ci consiste à fragiliser le NiTi en l'hydrurant sous forte pression d'hydrogène, à le broyer lorsqu'il est sous la forme d'hydrure, puis à le deshydrurer pour réobtenir du NiTi.

Quatre étapes successives sont nécessaires pour obtenir des poudres par ce procédé, à savoir :

- l'hydruration dans des conditions appropriées qui permettent la diffusion de l'hydrogène dans le NiTi ;
- le broyage des grains fragiles d'hydrure de NiTi ;
- la deshydruration à haute température et sous vide poussé ;
- le traitement thermique des poudres deshydrurées.

Chacune de ces étapes affecte la taille des particules et/ou les caractéristiques de ces poudres. La conception du procédé d'hydruration, par des techniques de hautes pressions, assure une hydruration optimale du NiTi. Le broyage et la deshydruration reste néanmoins les deux étapes clés du procédé. Le broyage est nécessaire pour diminuer la taille des particules et le traitement thermique qui suit (deshydruration) est nécessaire pour transformer l'hydrure de NiTi en NiTi. Les étapes de traitement thermique sont particulièrement délicates car elles donnent lieu à des phénomènes de frittage qui s'opposent à la diminution de la taille des poudres.

### V.2.2.1. Préparation des poudres

Les poudres sont obtenues à partir de fils de NiTi. L’hydruration s’effectue en exposant ces fils à une pression d’hydrogène de 150 bars et à une température comprise entre 800 et 900°C. Ces fils d’hydrure de NiTi, de part leur fragilité, peuvent ensuite être mis aisément sous forme d’éclats. Ils sont par la suite broyés pour obtenir des particules suffisamment petites ( $< 20 \mu\text{m}$ ). Dans un dernier temps, l’extraction de l’hydrogène est réalisée sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar) à différentes températures.

A partir d’observations des poudres obtenues par microscopie électronique à balayage, il est visible que la distribution en taille de celles-ci est extrêmement large. Trois types de particule sont observés (cf. Fig. II.26) :

- des petites particules dont la taille est comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ . Ces particules, certainement formées lors du broyage, restent isolées après collisions ;
- des particules frittées qui donnent naissance à des agrégats de 5 à 7  $\mu\text{m}$ . Ces agrégats peuvent être obtenus lors du broyage ou lors des traitements thermiques qui suivent ce broyage ;
- des particules de grandes tailles (10 - 20  $\mu\text{m}$ ) à la surface desquelles il est possible d’observer de petites particules.



Figure II.26 : Micrographie obtenue par MEB des poudres obtenues par hydruration-deshydruration.

Il est à noter que toutes ces poudres obtenues par hydruration-deshydruration ont une forme angulaire contrairement aux poudres obtenues par atomisation. Ceci n’est pas surprenant car elles sont issues d’éclats de fils de NiTi.

Une différence majeure qu’il est important de signaler entre les procédés d’atomisation et d’hydruration-deshydruration est que dans le cas de l’atomisation l’alliage passe par l’état liquide alors que dans le procédé d’hydruration-deshydruration l’alliage reste en permanence à l’état solide. A priori, les propriétés de l’alliage « massif » de départ devraient donc être mieux préservées avec le procédé par hydruration car les poudres obtenues sont des éclats de l’alliage de départ.

Les caractéristiques de la transformation martensitique de ces poudres ont été déterminées par DSC (cf. tableau II.3). A partir de ces mesures, il est possible de conclure que la poudre présente une transformation martensitique directe et inverse. Cette poudre est dans l’état austénitique à température ambiante. Au refroidissement, elle se transforme tout d’abord en phase R puis en martensite pour des températures inférieures à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Lors du réchauffage, la phase austénitique est recouverte au-dessus de la température ambiante.

**Tableau II.3** : Caractéristiques de transformation des poudres en fonction du traitement de deshydruration [18].

Echantillon	R <sub>s</sub> (°C)	R <sub>p</sub> (°C)	R <sub>f</sub> (°C)	ΔH (J/g)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>p</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	ΔH (J/g)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>p</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	ΔH (J/g)
<b>1</b>	26	-6	-47	5,86	-29	-51	-77	7,97	-26	7	29	-13,96
<b>2</b>	22	7	-32	7,99	-18	-37	-55	10,57	5	21	33	-15,73

Echantillon 1: Deshydrurer à 600°C puis recuit 1 heure à 550°C sous argon.

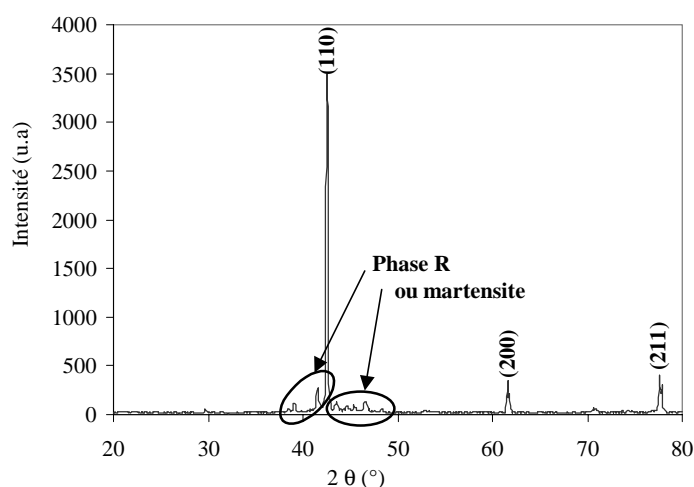
Echantillon 2: Deshydrurer à 650°C puis recuit 1 heure à 550°C sous argon.

Le tableau II.3 met en évidence l’influence de la température de deshydruration. Il est ainsi possible de réduire l’étalement des transformations et d’augmenter l’énergie qui leur est associée par des traitements appropriés. Néanmoins, il est observé que la transformation de phase s’étend sur de larges domaines de température et d’autre part que l’énergie associée à la transformation est réduite (-15 J/g contre -20 J/g pour l’alliage de départ). Une diminution de M<sub>s</sub> et une augmentation de R<sub>s</sub> sont également observées par rapport à l’alliage de départ.

Toutes ces évolutions peuvent être dues à :

- une présence d’hydrogène résiduel au sein du réseau NiTi,
- la formation de région riche en Ni,
- une oxydation des particules de NiTi pendant la mise en œuvre,
- une déformation importante des particules pendant le broyage,
- un phénomène d’amorphisation pendant le broyage,
- une contamination des poudres par les billes pendant le broyage,
- une différence structurale entre les « grosses » et les « petites » particules,
- l’influence des vitesses de refroidissement,
- un phénomène de précipitation.

Afin de vérifier que les poudres de NiTi sont réellement dans l’état austénitique à température ambiante, celles-ci ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction est représenté à la figure II.27.

**Figure II.27** : Diagramme de diffraction X des poudres obtenues par hydruration-deshydruration.



La présence de pics de diffraction de faible intensité, qui ne sont pas caractéristiques de la phase austénitique, est constatée. Ces pics peuvent être attribués à la présence d’une fraction de phase R à température ambiante, comme le montre les mesures de DSC ou encore à de la martensite résiduelle induite lors de l’élaboration des poudres (par exemple induite par des chocs lors du broyage).

### V.3. Choix des poudres

Ces différentes poudres n’ont pas été élaborées par nos propres soins mais nous ont été fournies par la société AMT. La disponibilité de ces poudres est donc liée aux délais du fournisseur et aux différentes actions que celui-ci a entrepris pour satisfaire au mieux le cahier des charges défini préalablement.

Cette étude ayant été initiée par les résultats des travaux de S. Trombert, pour lesquels des particules de NiTi d’une taille voisine de 40  $\mu\text{m}$  avaient été utilisées, il a été décidé de réduire autant que possible la taille de ces particules et ce dans le but d’améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites mais aussi de répondre à la demande de miniaturisation. Ainsi il a été demandé à la société AMT d’élaborer des poudres de NiTi de taille comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  et qui de plus, présentent un effet superélastique à température ambiante.

Les poudres obtenues par le procédé Nanoval et par la méthode d’hydruration-deshydruration répondent à cette demande. Elles sont le résultat de nombreuses mises au point des procédés d’élaboration ainsi que de l’optimisation des traitements thermiques ultérieurs. Ces recherches ont nécessité de nombreux mois de travail et les premiers lots de poudres n’ont été délivrés que fin 1999.

Mais d’autres impératifs liés à l’élaboration des joints de brasure composite ont alors dû être pris en considération. En particulier, la nécessité de réaliser un dépôt métallique épais et uniforme à la surface des particules pour permettre leur incorporation exclut l’utilisation des poudres obtenues par hydruration-deshydruration. En effet, ces poudres contiennent trop d’agrégats et trop de particules submicroniques pour qu’un dépôt uniforme puisse être envisagé. D’autre part la présence d’un dépôt de plusieurs microns contribuerait à doubler la taille des particules de très faible granulométrie. Par conséquent, lors de l’incorporation du renfort, des quantités équivalentes de NiTi et de métal provenant du dépôt seraient introduites. Ceci aurait pour effet de limiter fortement la fraction volumique de renfort dans les matériaux composites, celle-ci étant par ailleurs déjà limitée pour préserver les propriétés rhéologiques de la pâte à braser.

Les efforts se sont donc concentrés sur les poudres obtenues par le procédé Nanoval. C’est ainsi qu’une étude des modes de germination et de croissance du dépôt métallique sur ce type de particules a été entreprise, ceci dans le but d’identifier les phénomènes mis en jeu et de contrôler parfaitement le dépôt. Cette étude sera présentée au chapitre IV.

Le point faible de ces poudres reste néanmoins la faible énergie associée à la transformation martensitique. Malgré tous les efforts développés par la société AMT, il ne s’est pas avéré possible d’augmenter de manière significative cette énergie de transformation. Après de nombreuses réflexions, d’autres moyens ont donc été mis en œuvre pour obtenir des poudres dont l’énergie associée à la transformation soit significative et ce, au détriment de la réduction en taille des poudres. C’est dans ce cadre qu’ont été élaborées des poudres par un procédé d’atomisation « plus classique ». A l’aide de ce procédé des poudres de tailles plus importantes sont obtenues (20–36  $\mu\text{m}$ ) mais qui présentent une énergie de transformation significative. Ce type de poudre présente donc un bon compromis entre taille de particules et énergie de transformation. Ces poudres nous ont été délivrées en Septembre 2000 et par

conséquent, ce sont ces poudres qui sont retenues pour l’élaboration des matériaux composites en vue de leur caractérisation par des essais mécaniques (partie V).

Il est à noter que la chimie de surface de ces particules obtenues par atomisation classique étant voisine de celle des particules obtenues par le procédé Nanoval, l’étude des modes de germination et de croissance du dépôt n’a pas été entreprise une seconde fois. Ces modes sont considérés identiques à ceux observés dans le cas des particules obtenues par le procédé Nanoval.

## **VI. Conclusion**

Ce chapitre a permis dans un premier temps de décrire simplement le comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme. Après avoir défini la transformation martensitique et présenté ses propriétés générales, les bases thermodynamiques de cette transformation ont été rappelées. Les différentes propriétés des alliages à mémoire de forme à savoir les effets mémoire de forme simple et double sens, l’effet caoutchoutique, l’effet amortissant et l’effet superélastique ont ensuite été mises en évidence.

Dans un second temps, le choix de l’alliage NiTi utilisé comme renfort dans les joints de brasure a été justifié.

Enfin, les techniques permettant d’élaborer des particules de NiTi de petites tailles ont été présentées. Les poudres obtenues à l’aide de ces procédés ont été évaluées. Il est en particulier vérifié que ces particules sont dans l’état austénitique à température ambiante et qu’elles peuvent ainsi donner lieu à un effet superélastique, l’amélioration de la durée de vie des joints de brasure étant basée sur cet effet. Il est à noter que les propriétés de superélasticité sont connues pour les alliages de base utilisés pour l’élaboration des poudres mais qu’en revanche elles n’ont pu être mises en évidence pour les poudres. En effet, il est très délicat d’avoir accès aux propriétés mécaniques de particules microniques. Les particules étant dans l’état austénitique à température ambiante, un effet superélastique peut donc être envisagé mais celui-ci pourrait être supprimé dans le cas où la valeur de la contrainte critique d’écoulement plastique de l’austénite serait abaissée lors du procédé d’élaboration.

Finalement, les poudres retenues pour l’élaboration des matériaux composites sont celles qui présentent le meilleur compromis taille de particules – énergie de transformation.

## VII. Bibliographie

- [1] Cohen, M., Olson, G. B., Clapp, P. C., "*On the classification of displacive phase transformations*", International Conference on Martensitic Transformation, Cambridge, USA, **1979**.
- [2] Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y., Combrade, P., "*Métallurgie du minerai au matériau*", ed. Masson, **1998**.
- [3] Patoor, E., Berveiller, M., "*Technologie des alliages à mémoire de forme*", ed. Hermès, **1994**.
- [4] Manach, P. Y., "*Etude du comportement thermomécanique d'alliages à mémoire de forme NiTi*", Thèse de l'INP de Grenoble, **1993**.
- [5] Documentation technique AMT.
- [6] Okamoto, H., "*Phase diagrams for binary alloys*" ASM International - The Materials Information Society, **2000**.
- [7] Wu, S. K., Wayman, C. M., "*On the reciprocal lattice of the "premartensitic" R-phase in TiNi shape memory alloy*", Acta metallurgica, Vol. 37, no. 10, pp. 2805-2813, **1989**.
- [8] Ogawa, K., Kajiwara, S., "*A structure image of R-phase in a Ti-Ni alloy*", Materials Transactions, Vol. 34, no. 12, pp. 1223-1225, **1993**.
- [9] Jordan, L., Masse, M., Collier, J. Y., Bouquet, G., "*Effects of thermal and thermomechanical cycling on the phase transformations in NiTi and Ni-Ti-Co shape memory alloy*", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 211/212, pp. 204-207, **1994**.
- [10] Otsuka, K., Sawamura, T., Shimizu, K., "*Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite*", Phys.Stat.Solids A, Vol. 5, pp. 457-470, **1971**.
- [11] Michal, G. M., Sinclair, R., "*The structure of TiNi martensite*", Acta Crystallographica, Vol. B37, pp. 1803-1807, **1981**.
- [12] Buhner, W., Zolliker, M., Gotthardt, R., "*Crystal structures of the shape memory alloy NiTi: comments on recent publications in acta metall. mater.*", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 26, pp. 1149-1151, **1992**.
- [13] Golestaneh, A. A., Carpenter, J. M., "*Study of the martensitic transformation in shapememory nitinol alloy by time-of-flight neutron diffraction techniques*", Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 38, no. 7, pp. 1291-1305, **1990**.
- [14] Kudoh, Y., Tokonami, M., Miyazaki, S., Otsuka, K., "*Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzes by the single crystal X-Ray diffraction method*", Acta Metallurgica, Vol. 33, no. 11, pp. 2049-2056, **1985**.
- [15] Aslanidis, D., Van Moorlehem, W., "*Task 3 - second intermediate report*", Contrat européen BRITE/ASTRAL N° : BRPR-CT98-0683, **1999**.
- [16] Cooper, K. P., Whitman, C. I., "*Melt atomization : multiple regression analysis*", The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 33, no. 7, pp. 51-63, **1997**.
- [17] @ medical technologies n.v., Daemleveld 1113, Herk-de-Stad, 3540 Belgique.
- [18] Aslanidis, D., Van Moorlehem, W., "*Task 3 - Production of powders*", Contrat européen BRITE/ASTRAL no. : BRPR-CT98-0683, **2000**.

# PARTIE III

## Etude de la matrice sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu

---

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>69</b>
<b>II. ETUDE MICROSTRUCTURALE.....</b>	<b>70</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>70</b>
<b>II.2. L'alliage eutectique Sn-3,5Ag.....</b>	<b>72</b>
<b>II.3. L'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.....</b>	<b>74</b>
II.3.1. Partie expérimentale.....	75
II.3.1.1. Diffraction des rayons X.....	75
II.3.1.2. Microscopie optique .....	76
II.3.1.3. Microsonde X .....	76
II.3.2. Discussion .....	78
<b>II.4. Evolution de la microstructure .....</b>	<b>80</b>
II.4.1. Influence du temps de recuit .....	80
II.4.2. Influence de la vitesse de refroidissement .....	83
<b>II.5. Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>84</b>
II.5.1. Préparation des échantillons.....	84
II.5.2. Résultats .....	85
<b>II.6. Conclusion.....</b>	<b>86</b>
<b>III. PROPRIETES MECANIQUES .....</b>	<b>86</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>86</b>
<b>III.2. Généralités.....</b>	<b>87</b>
<b>III.3. Essais de traction .....</b>	<b>87</b>
III.3.1. Elaboration des éprouvettes.....	87
III.3.2. Conditions expérimentales.....	88
III.3.3. Résultats.....	89
III.3.3.1. Influence de la vitesse de déformation .....	90
III.3.3.2. Influence du vieillissement.....	93
III.3.3.2.1. Discussion .....	94
III.3.3.3. Influence de la température .....	95
III.3.3.3.1. Mécanismes responsables de la déformation plastique.....	96
III.3.3.3.2. Résultats .....	97
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>99</b>
<b>IV. CORRELATION MICROSTRUCTURE / PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.2. Caractérisation des différentes microstructures.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.3. Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>104</b>
<b>VI. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>105</b>



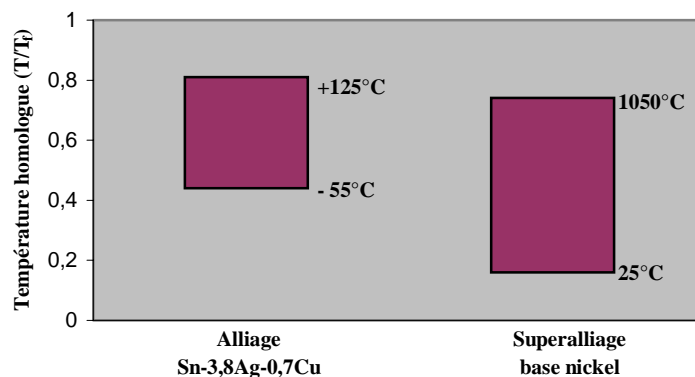
## I. Introduction

Le développement et la mise au point d'un nouveau matériau composite nécessite la parfaite connaissance du comportement des éléments qui le constituent, c'est-à-dire la matrice et le renfort. L'objectif de cette partie est donc de caractériser, tant au niveau microstructural qu'au niveau des propriétés mécaniques, l'alliage sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu. En effet, la connaissance de la microstructure de l'alliage et de son influence sur les propriétés mécaniques est nécessaire. Il faut pouvoir identifier les différents phénomènes microstructuraux mis en jeu et comprendre comment ils gouvernent les propriétés mécaniques.

Cet alliage étant un candidat récent au remplacement de l'alliage Sn-40Pb, il n'a que très peu été étudié jusqu'à présent. Ceci explique le peu de données disponibles dans la littérature.

Les alliages utilisés comme joints de brasure ont la particularité d'avoir un point de fusion relativement bas et ce pour ne pas endommager les composants électroniques lors de la réalisation des assemblages électroniques. La conséquence directe de ce bas point de fusion est qu'à température ambiante ces alliages présentent une température homologue élevée c'est-à-dire qu'ils se trouvent proche de leur point de fusion.

La température homologue est définie comme le rapport entre une température donnée, par exemple une température d'utilisation, et la température de fusion de l'alliage considéré (toutes deux exprimées en Kelvin). La figure III.1 illustre la sévérité des conditions rencontrées par les joints de brasure dans leurs conditions normales d'utilisation comparées aux conditions que rencontrent, par exemple, un superalliage base nickel constituant les disques des turbines de la partie chaude d'un moteur d'avion.



**Figure III.1** : Comparaison des températures homologues pour l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu et un superalliage base nickel dans leurs gammes de température d'utilisation respectives.

Comme on peut le constater les joints de brasure se trouvent dans des conditions plus sévères lorsqu'ils sont utilisés à 125°C que l'alliage base nickel à 1050°C.

Ainsi il en résulte que la microstructure des alliages, qui constituent les joints de brasure, est hautement instable dans la majeure partie de la gamme de température rencontrée par ces derniers (-55°C ; +125°C). Or, la microstructure initiale de ces joints étant généralement dans un état de non équilibre (dû au refroidissement rapide lors de l'élaboration), celle-ci évoluera rapidement dans les conditions normales d'utilisation, soit sous l'effet de la température (même à température ambiante), soit sous l'effet de contraintes mécaniques et ceci pour atteindre un état plus stable. On comprend donc aisément qu'une bonne connaissance de la



- Une phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) de structure hexagonal et de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (% atomique de Sn : 43,5 – 45,5).
- Une phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta'$ ) de structure hexagonal et de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (% atomique de Sn : 44,8– 45,5).
- Une solution solide riche en étain ( $\beta\text{Sn}$ ) de structure tétragonal et de groupe d'espace  $I4_1/amd$ .

Ce diagramme présente une réaction eutectique à  $227^\circ\text{C}$  :  $L \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + (\beta\text{Sn})$  pour la composition Sn-0,7Cu.

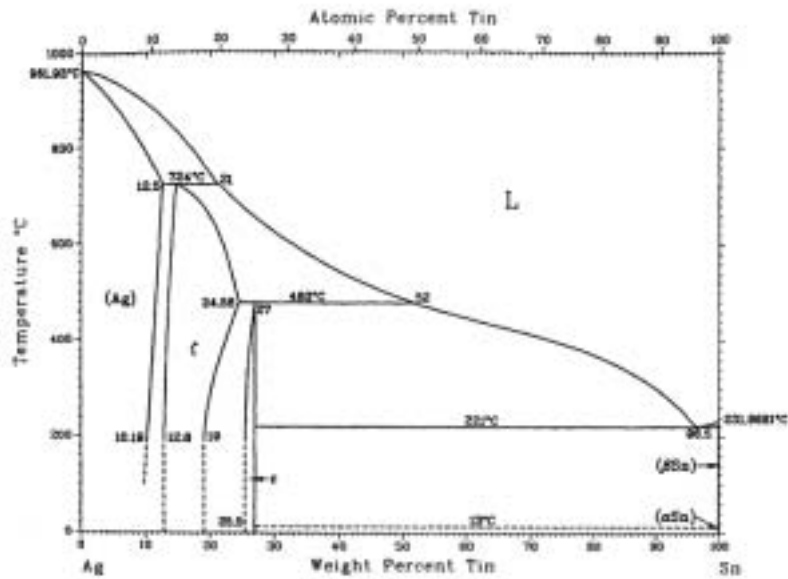


Figure III.3 : Diagramme de phase Sn-Ag [1].

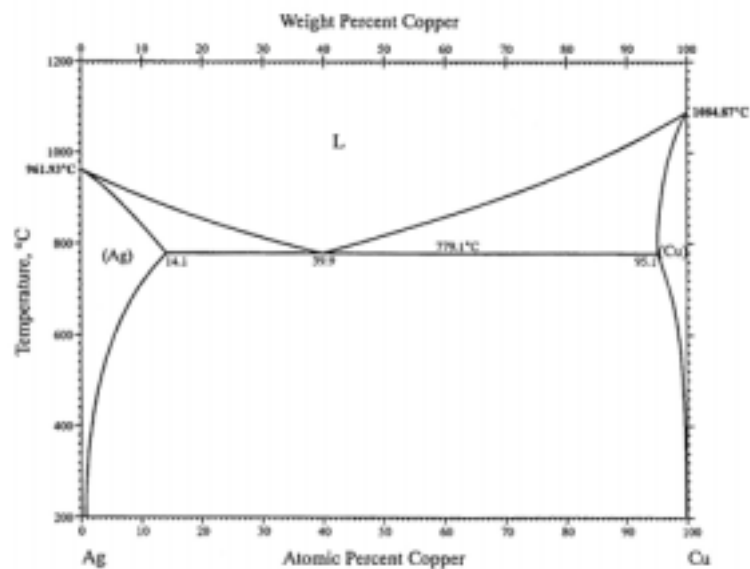


Figure III.4 : Diagramme de phase Ag-Cu [1].



Le diagramme de phase Sn-Ag (cf. Fig. III.3) est quant à lui assez simple. Les phases stables sont les suivantes :

- Une phase liquide, L.
- Une solution solide riche en argent (Ag) de structure cubique faces centrées et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .
- Une phase ( $\zeta$ Ag) de structure hexagonale compacte et de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  qui comporte un large domaine de composition (% atomique de Sn : 11,8 - 22,85).
- Une phase  $Ag_3Sn$  ( $\epsilon$ ) de structure orthorhombique et de groupe d'espace  $Pmmn$  qui présente un domaine de composition très réduit (% atomique de Sn : 23,2 - 25).
- Une solution solide riche en étain ( $\beta$ Sn) de structure tétragonal et de groupe d'espace  $I4_1/amd$  dans laquelle la solubilité de l'argent est très faible.
- Une solution solide ( $\alpha$ Sn) de structure cubique et de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  qui résulte de la transformation ( $\beta$ Sn) % ( $\alpha$ Sn) à 13°C.

Ce système présente une réaction eutectique à 221°C : L %  $Ag_3Sn$  + ( $\beta$ Sn) pour la composition Sn-3,5Ag.

Enfin, dans le domaine de température étudié, le diagramme de phase Ag-Cu (cf. Fig. III.4) est caractéristique d'un système eutectique simple. Il comprend deux phases solides stables :

- Une solution solide riche en cuivre de structure cubique faces centrées et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  dans laquelle la solubilité de l'argent est très faible.
- Une solution solide riche en argent de structure cubique faces centrées et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  dans laquelle la solubilité du cuivre est très faible et une phase liquide L.

En considérant ces trois diagrammes de phase, on peut supposer que la composition eutectique ternaire du système Sn-Ag-Cu, si elle existe, correspond approximativement à une combinaison des deux compositions eutectiques binaires.

Ces deux alliages eutectiques binaires (Sn-0,7Cu et Sn-3,5Ag) ont par ailleurs déjà été étudiés comme candidat potentiel au remplacement des brasures contenant du plomb. L'alliage étudié dans le cadre de cette étude (Sn-3,8Ag-0,7Cu) n'ayant une teneur en cuivre que de 0,7 %, on peut supposer qu'il sera très proche du système Sn-Ag.

On va donc dans un premier temps s'attacher à la description de la microstructure de l'alliage Sn-3,5Ag à partir des données de la littérature, ceci dans le but de mieux comprendre par la suite la microstructure de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

## II.2. L'alliage eutectique Sn-3,5Ag

De nombreuses données concernant cet alliage sont disponibles dans la littérature [2-4]. Sa microstructure est composée de deux phases comme le montre le diagramme de phase (cf. Fig. III.3) :

- Une phase étain ( $\beta$ Sn) qui est une solution solide qui contient moins de 0,04% d'argent.
- Un composé intermétallique  $Ag_3Sn$ .

Une particularité de cet alliage réside dans le fait que la plupart des micrographies publiées font état de la présence de dendrites d'étain primaire et ce, même lorsque les vitesses de refroidissement sont lentes (10°C/sec). Une représentation schématique de la microstructure est proposée figure III.5 a. En effet, en règle générale la formation de dendrites est issue d'une

surfusion due à un refroidissement rapide. Dans le cas de cet alliage même un refroidissement lent ne conduit pas à une microstructure eutectique régulière (figure III.5 b).

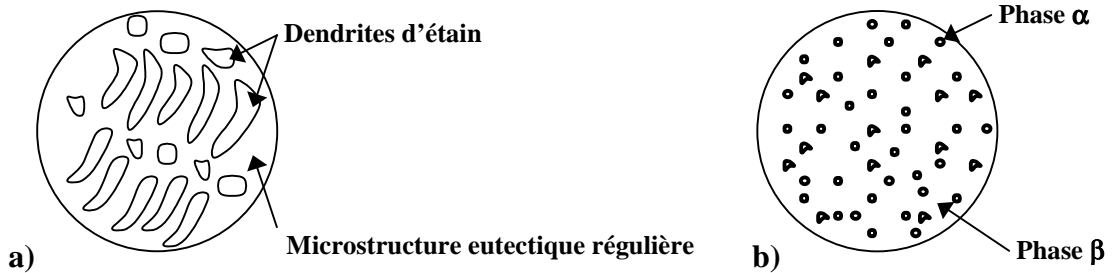


Figure III.5 : a) Microstructure dendritique et b) microstructure eutectique globulaire régulière.

La présence de ces dendrites peut paraître surprenante car il s'agit d'un alliage eutectique et on pourrait donc s'attendre à une microstructure eutectique régulière.

Mais la présence d'une phase primaire dans un alliage de composition eutectique n'est en réalité pas si surprenante. Ce phénomène est attribué aux différences entre les lois cinétiques de la croissance eutectique et de la croissance dendritique lorsqu'une des phases qui compose l'eutectique est facettée. En effet, en règle générale, si un alliage de composition eutectique contient deux phases, une facettée (c'est-à-dire sous forme de plaques, d'aiguilles, etc. ...) et l'autre non facettée, une phase primaire apparaîtra lors du refroidissement et la microstructure eutectique régulière ne sera pas observée [3]. En d'autres termes la microstructure sera constituée d'une phase primaire non facettée (dendrites d'étain dans le cas présent) et d'une matrice eutectique au lieu d'une microstructure eutectique régulière.

On voit ainsi que le diagramme de phase permet de déterminer les phases présentes à l'équilibre mais ne donne aucune information sur les cinétiques de solidification. Or, ce sont ces cinétiques de solidification qui conditionnent la microstructure de l'alliage.

Cependant, des études ont montré que la microstructure de l'alliage Sn-3,5Ag est très sensible à l'ajout d'éléments étrangers. Ainsi, par exemple, l'ajout de 1% de Zn supprime complètement la formation des dendrites primaires d'étain et donne naissance à une microstructure eutectique régulière [3].

Avant de passer à l'étude du système ternaire on mentionnera quand même la microstructure de l'alliage eutectique binaire Sn-0,7Cu, car l'alliage étudié contient 0,7% de cuivre. L'observation par microscopie optique et à balayage montre que celle-ci est composée principalement d'étain et d'une faible quantité de composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  de petite taille (cf. Fig. III.6).

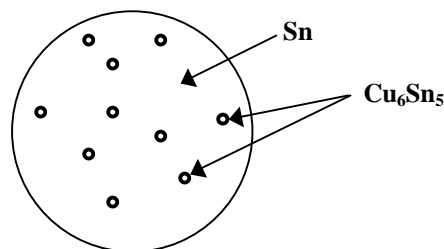


Figure III.6 : Représentation schématique de la microstructure de l'alliage Sn-0,7Cu.

### II.3. L'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu

Si on considère maintenant le système ternaire Sn-Ag-Cu, des études ont montré l'absence d'interaction ternaire entre les différents éléments présent et donc l'absence de composé intermétallique ternaire. Le diagramme ternaire de ce système (cf. Fig. III.7) présente une composition eutectique dans la partie riche en étain.

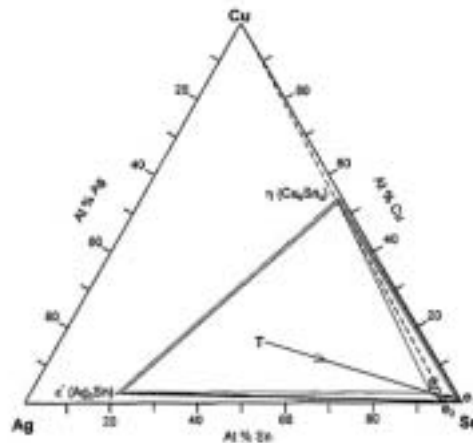


Figure III.7 : Diagramme ternaire Sn-Ag-Cu à 217°C [5].

Mais à ce jour la composition exacte de l'eutectique ternaire n'est pas encore bien définie. Selon Miller [6], l'alliage Sn-4,7Ag-1,7Cu présente une réaction eutectique ternaire à 217°C. Sa microstructure consiste en une microstructure eutectique fine pénétrée par des dendrites d'étain primaire. Trois phases constituent l'eutectique ternaire :  $\beta$ Sn,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . A l'intérieur de quelques dendrites des petits précipités de phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sont visibles.

Laine-Ylijoki [7] propose quant à lui la composition suivante Sn-3,6Ag-0,7Cu pour l'eutectique ternaire. Plus récemment, Ohnuma [8] détermine par le calcul la composition Sn-3,24Ag-0,57Cu pour l'eutectique ternaire avec une température de réaction égale à 217,7°C. Mais finalement, il semble d'après Moon [9] que l'eutectique ternaire soit confirmé pour la composition Sn-3,5Ag-0,9Cu et la température de 217,2 ± 0,2°C.

La composition de l'alliage étudié étant Sn-3,8Ag-0,7Cu, celle-ci diffère quelque peu de la composition eutectique exacte (Sn-3,5Ag-0,9Cu). Ainsi la solidification commencera par la formation d'une phase primaire, ceci en raison de l'écart à la composition eutectique.

Généralement la solidification d'un système eutectique ternaire est constituée de trois étapes et met en jeu trois phases solides et une phase liquide. Si on nomme  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les trois phases solides et L la phase liquide, les trois étapes seront les suivantes:

$$L \sim \alpha$$

$$L \sim \alpha + \beta$$

$$L \sim \alpha + \beta + \gamma$$

Les deux premières étapes se déroulent à température variable qui est fonction de la composition du liquide alors que la troisième se déroule à température fixe. La réaction  $L \sim \alpha + \beta$  est appelée réaction eutectique binaire monovariante. Elle est monovariante car elle possède un degré de liberté et binaire dans le sens où seulement deux phases solides se forment à partir du liquide.

Ainsi lors de la solidification plusieurs réactions successives vont donc se produire. Il nous appartiendra donc de déterminer l'ordre d'apparition des différentes phases dans le cas de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. Cette détermination sera rendue possible à l'aide des observations micrographiques qui vont suivre mais également à l'aide des isothermes du diagramme ternaire disponibles dans la littérature.

La partie qui suit consiste donc en l'observation de la microstructure de l'alliage.

### II.3.1. Partie expérimentale

#### II.3.1.1. Diffraction des rayons X

Pour vérifier la nature des différentes phases présentes dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu, des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur les poudres de départ et sur les échantillons massifs après fusion.

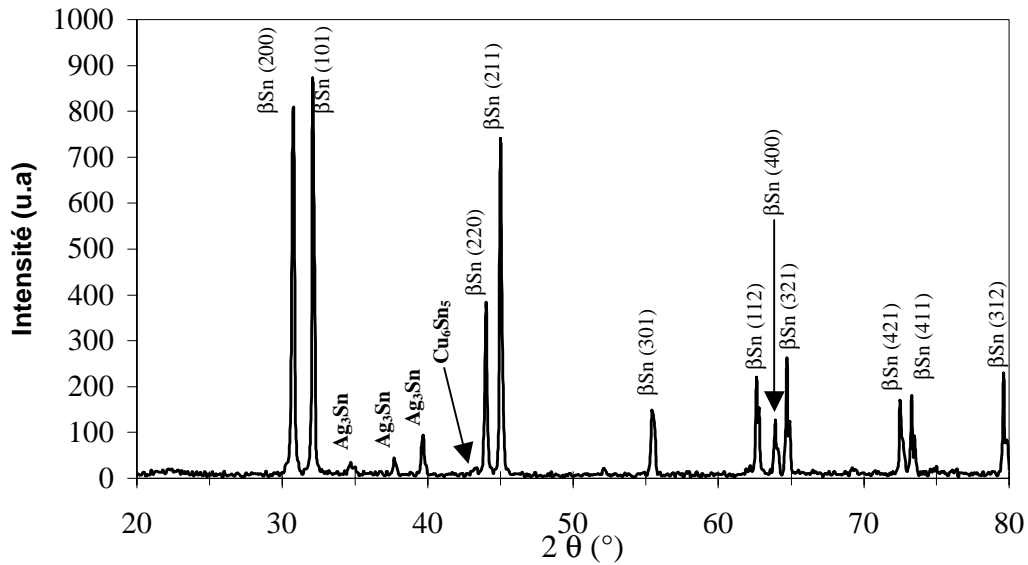


Figure III.8 : Diagramme de diffraction X pour les poudres.

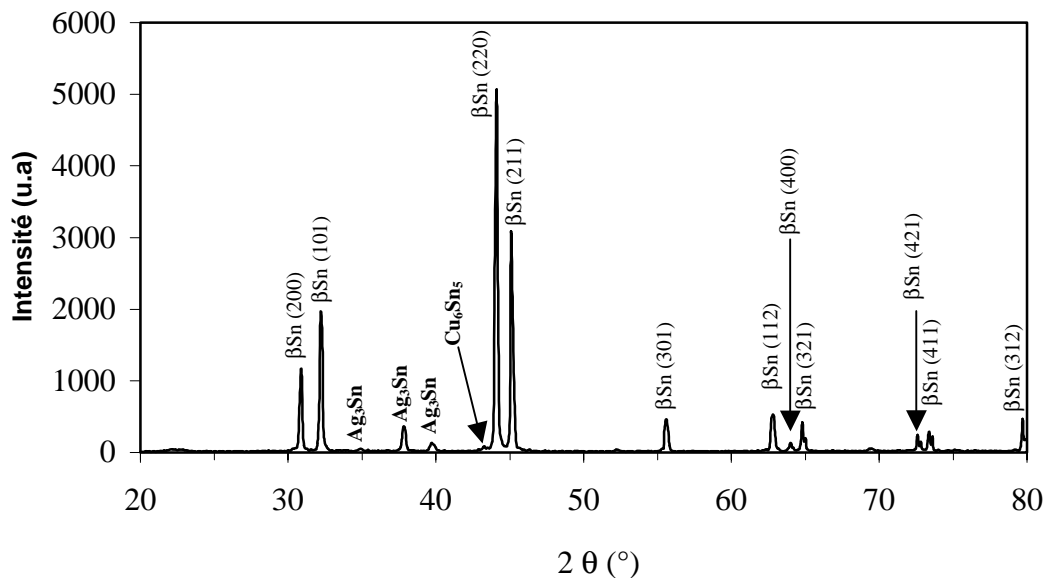


Figure III.9 : Diagramme de diffraction X pour les échantillons massifs.

Les mêmes pics caractéristiques des trois phases Sn, Ag<sub>3</sub>Sn et Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> sont observés pour la poudre et pour l'échantillon massif. Les intensités des pics pour l'échantillon solide sont différentes de celles de la poudre car le solide présente des orientations préférentielles donc des plans qui diffractent plus que d'autres. L'absence des pics caractéristiques de l'argent et du cuivre montre que ces deux espèces n'apparaissent que sous forme d'intermétalliques dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

### II.3.1.2. Microscopie optique

Des échantillons obtenus par fusion des poudres et refroidissement rapide par trempe à l'eau ont été élaborés pour étudier la microstructure de l'alliage. Un refroidissement rapide a été choisi pour se rapprocher le plus possible des conditions rencontrées par les joints de brasure lors de la réalisation des assemblages électroniques. L'étude de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure sera effectuée plus tard. Ces échantillons sont ensuite polis mécaniquement. Finalement une attaque chimique dans une solution contenant 10% d'acide acétique, 10% d'acide nitrique et 80% de glycérol permet de révéler la microstructure. Une micrographie optique d'un échantillon est présentée figure III.10.

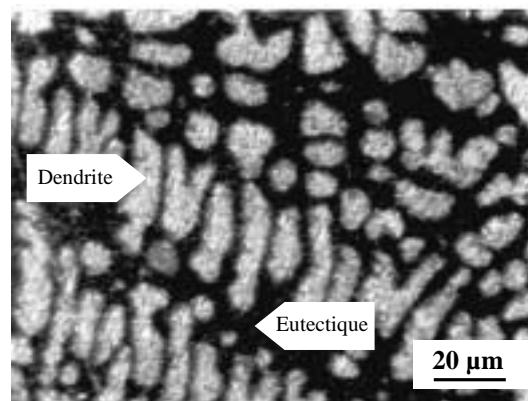


Figure III.10 : Micrographie optique.

Sur cette micrographie on constate que la microstructure de l'alliage est composée :

- de dendrites,
- d'une matrice eutectique qui se forme au fond des sillons interdendritiques.

La microstructure contient également quelques larges aiguilles ou plaques de composé Ag<sub>3</sub>Sn non représentées sur cette micrographie.

### II.3.1.3. Microsonde X

Ces observations par microscopie optique sont couplées à des observations par microsonde X. Cette technique permet d'effectuer des cartographies de chacun des éléments constituant l'alliage. On a ainsi accès à leur répartition au sein du matériau. Il est à noter que le volume analysé étant voisin de 1 µm<sup>3</sup>, la résolution latérale de cette technique est voisine de 1 µm.

Les distributions de l'argent et du cuivre sont présentées ci-dessous.

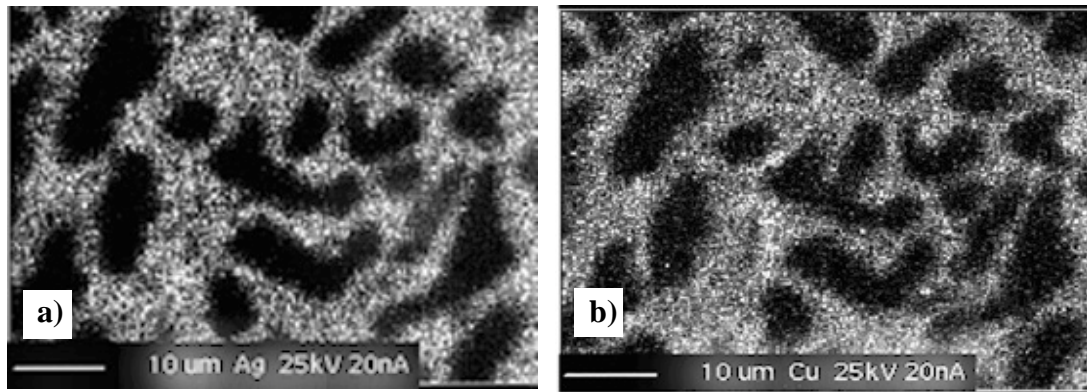


Figure III.11 : Cartographies a) de l'argent et b) du cuivre.

Sur ces cartographies (cf. Fig. III.11), on distingue aisément les dendrites d'étain primaire (en noir) dont les tailles sont comprises entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ . Ensuite, on observe que l'argent et le cuivre (en blanc) sont répartis de manière homogène dans l'espace interdendritique.

Les caractéristiques principales de la microstructure de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu sont donc :

- Les dendrites : la microstructure dendritique est due au procédé d'élaboration par refroidissement rapide de l'alliage. Le refroidissement rapide entraîne une surfusion de l'alliage avant que ne se forme l'eutectique. Des dendrites d'étain primaire peuvent alors se former et croître rapidement avant la solidification de l'eutectique. Leur fraction volumique est très élevée comme le montre la figure III.10. Elle est estimée aux environs de 60 %.
- La matrice eutectique : elle est composée d'étain ( $\beta\text{Sn}$ ) et d'une répartition homogène d'argent et de cuivre. Ces éléments n'apparaissant que sous forme de composés intermétalliques, on peut conclure que l'eutectique consiste en une fine dispersion de précipités  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  de très petite taille (inférieures au micron) dans une matrice d'étain.

Pour compléter cette étude on mentionnera les résultats des analyses effectuées par microsonde X sur des précipités  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , des précipités  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et des dendrites d'étain pour déterminer la composition des différentes phases [9].

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Composition des différentes phases [9].

	$\text{Ag}_3\text{Sn}$			$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$			(Sn)		
	Sn	Ag	Cu	Sn	Ag	Cu	Sn	Ag	Cu
% en poids	26,88	72,75	0,36	61,66	0,42	37,92	99,74	0,10	0,14
( $\pm$ )	(0,28)	(0,40)	(0,12)	(0,38)	(0,13)	(0,31)	(0,50)	(0,05)	(0,07)

On peut remarquer que la solubilité du cuivre dans  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et la solubilité de l'argent dans  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sont extrêmement faibles. Il en est de même pour leur solubilité respective dans la solution solide (Sn). Il y a donc que peu de chance que des microségrégations se produisent à l'intérieur de l'une des phases.

### II.3.2. Discussion

Intéressons nous maintenant plus en détail au diagramme ternaire Sn-Ag-Cu.

La figure III.12.a présente une section du diagramme ternaire Sn-Ag-Cu à 217°C, ceci pour la partie riche en étain. Les quatre phases ( $\beta$ Sn,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\eta\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et liquide) sont en équilibre. La réaction eutectique ternaire  $L \rightleftharpoons (\beta\text{Sn}) + \text{Ag}_3\text{Sn} + \eta\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  conduit à trois phases solides dont les fractions en masse sont données sur la figure III.12.b.

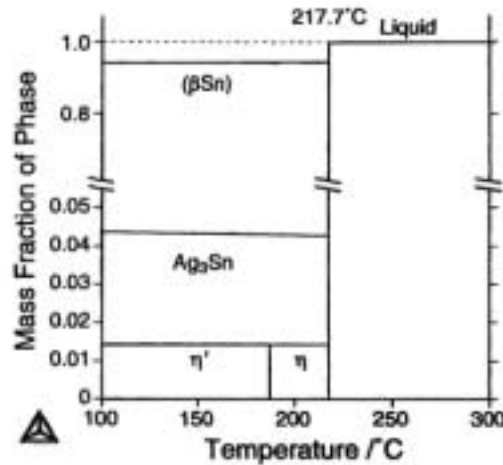


Figure III.12 : Fraction massique des différentes phases de l'eutectique Sn-Ag-Cu en fonction de la température [8].

La microstructure eutectique régulière est donc composée de 94% de solution solide riche en étain, 4,5% de phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et 1,5% de phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (% en masse).

L'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu présentant un léger écart de composition par rapport à la composition eutectique, une phase primaire va croître avant la formation de la phase eutectique. En se basant sur les sections isothermes du diagramme ternaire calculées par Moon [9] et en y reportant la composition de notre alliage (cf. Fig. III.13), on peut prédire la formation de composés  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  à une température comprise entre 219°C et 223°C. Ceci est en accord avec les observations de la microstructure et la présence de composé  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  sous forme de larges plaques ou aiguilles.

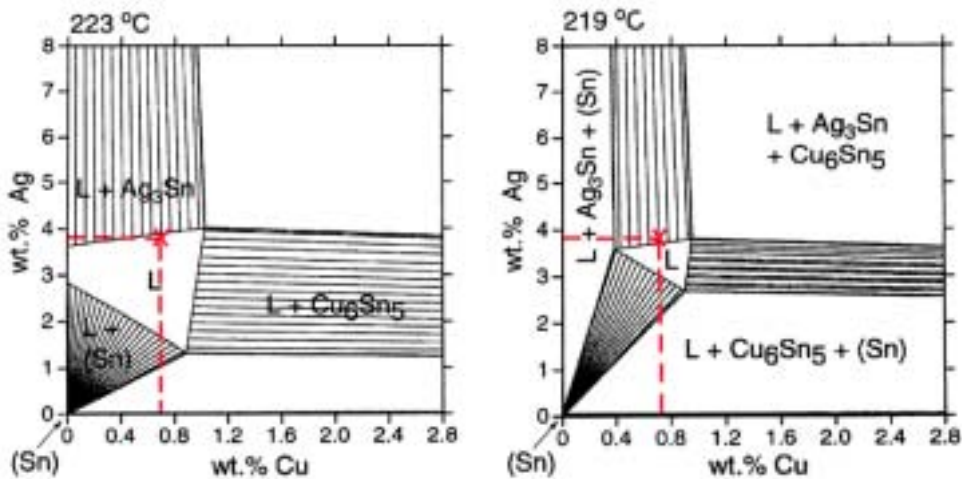


Figure III.13 : Sections isothermes du diagramme Sn-Ag-Cu à 223°C et 219°C d'après [9].

Ensuite, lorsque le refroidissement se poursuit, la réaction monovariante  $L \sim (\beta\text{Sn}) + \text{Ag}_3\text{Sn}$  se produit avant d'aboutir à 217°C à la réaction eutectique  $L \sim (\beta\text{Sn}) + \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Une représentation schématique d'une coupe du diagramme ternaire au voisinage de la composition eutectique est proposée figure III.14.

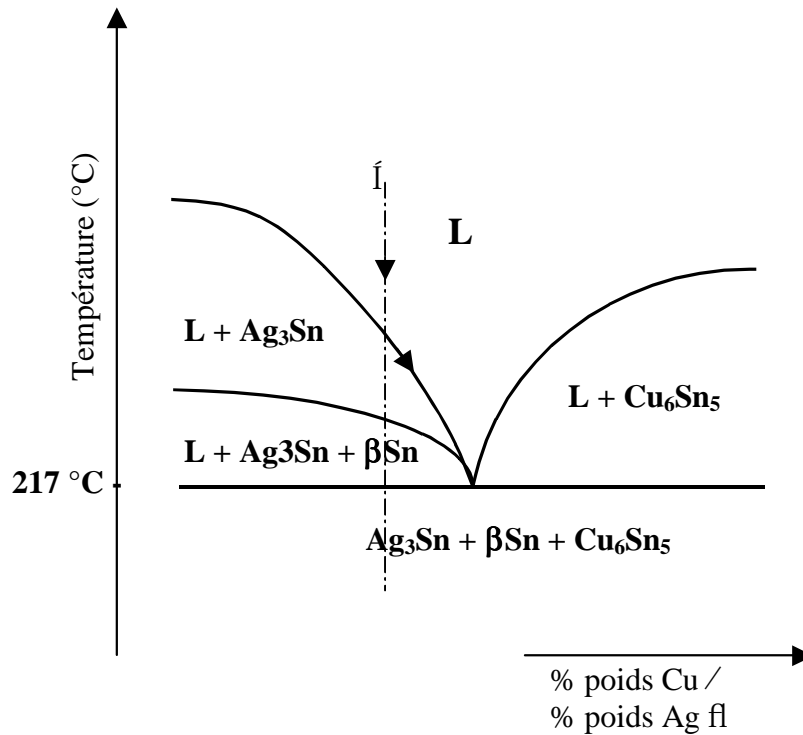


Figure III.14 : Représentation schématique d'une coupe du diagramme ternaire Sn-Ag-Cu au voisinage de la composition eutectique.

Tous ces diagrammes montrent l'influence de la teneur en cuivre et en argent de l'alliage sur l'ordre d'apparition des différentes phases lors de la solidification. Ainsi une très faible variation de la teneur en cuivre ou en argent peut modifier le processus de solidification et donc la microstructure finale.

Au vu de la microstructure et compte tenu des données disponibles sur le diagramme ternaire Sn-Ag-Cu, la séquence de solidification proposée pour l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est la suivante :

- 1)  $L \sim \text{Ag}_3\text{Sn}$  sous forme de larges aiguilles ou plaques. Ces aiguilles se trouvent au sein de la microstructure dendritique.
- 2)  $L \sim \text{Sn}$  (dendrites d'étain primaire). Compte tenu du phénomène de surfusion qui entraîne la croissance rapide des dendrites d'étain, on peut considérer que la microstructure qui entoure les larges aiguilles d'intermétallique  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  est issue d'un procédé de solidification indépendant.
- 3)  $L \sim \text{Ag}_3\text{Sn} + (\text{Sn})$  réaction eutectique binaire monovariante.
- 4)  $L \sim \text{Ag}_3\text{Sn} + (\text{Sn}) + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  réaction eutectique ternaire.

Il est à noter que les précipités de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  au sein de la microstructure eutectique sont de petite taille comparés à la taille des précipités qui apparaissent lors de la réaction  $L \sim \text{Ag}_3\text{Sn}$ .



En effet, au sein de la microstructure eutectique les précipités ont des tailles voisines du micron alors que la taille des aiguilles (ou plaques) qui se forment lors de la réaction  $L \sim Ag_3Sn$  peut atteindre plusieurs centaines de microns comme le montre la micrographie optique figure III.15.

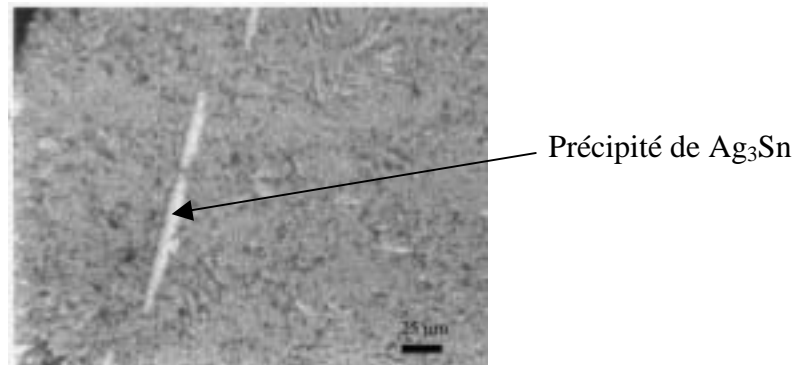


Figure III.15 : Micrographie optique de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

## II.4. Evolution de la microstructure

En règle générale le refroidissement rapide d'un alliage, comme une trempe à l'eau, donne naissance à une microstructure hors équilibre. Ce système aura donc tendance à évoluer, en fonction du temps et de la température, vers une configuration énergétiquement stable.

### II.4.1. Influence du temps de recuit

Pour étudier l'évolution de la microstructure avec le temps, des échantillons ont été recuits à 125°C pour des durées allant de 1 heure à 600 heures. La température de 125°C a été choisie d'une part pour accélérer le vieillissement et d'autre part car c'est la température la plus haute à laquelle sont confrontés les joints de brasure dans leurs conditions d'utilisation.

Cette étude a été réalisée par microsonde X, ceci dans le but de suivre l'évolution de la microstructure et plus particulièrement l'évolution de la distribution des trois espèces (Sn, Ag et Cu) qui constituent le système. Pour compléter cette étude, la taille et la forme des précipités intermétalliques ont été estimées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Les cartographies de l'argent et du cuivre pour les différents temps de recuit sont présentées figures III.16, III.17, III.18, III.19 et III.20.

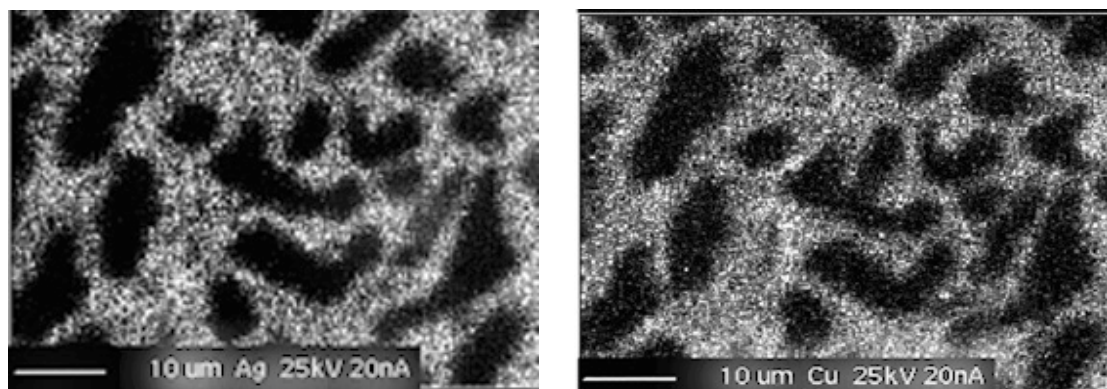


Figure III.16 : Echantillon témoin non recuit.

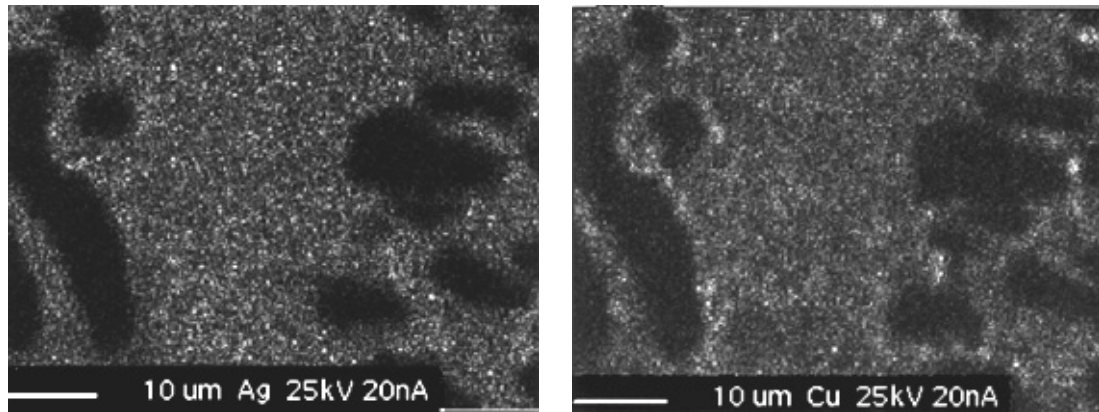


Figure III.17 : Echantillon après une heure de recuit à 125°C.

Après 1 heure de recuit, on observe que les dendrites d'étain sont toujours présentes. L'argent et l'étain sont distribués de manière semblable dans l'eutectique. On observe cependant une ségrégation du cuivre à l'interface entre les dendrites d'étain et la structure eutectique.

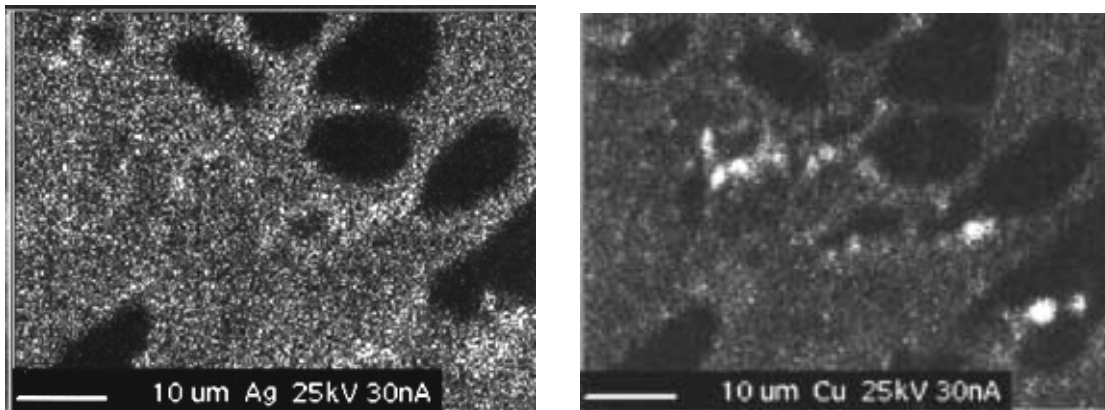


Figure III.18 : Echantillon après un recuit de 2 heures à 125°C.

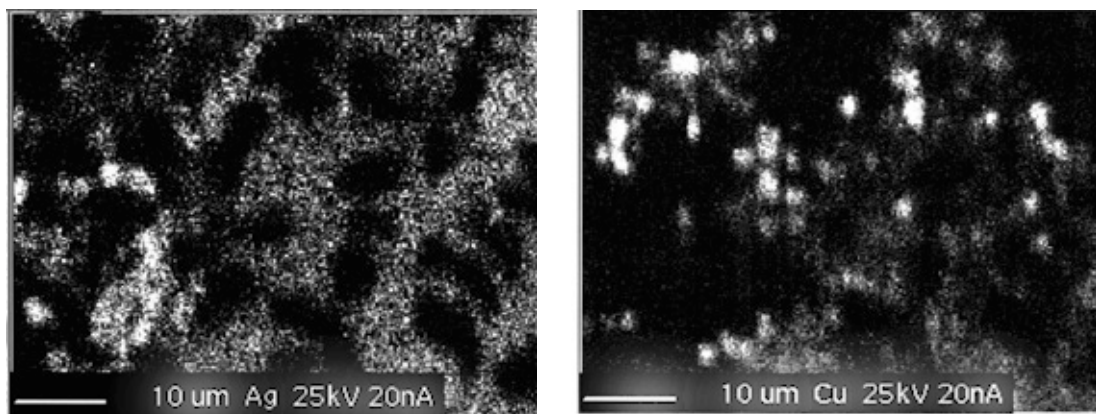


Figure III.19 : Echantillon après un recuit de 5 heures à 125°C.

Après 2 heures de recuit les répartitions de l'argent et de l'étain restent inchangées. La cartographie de l'argent est identique à la cartographie initiale, c'est-à-dire qu'on distingue toujours les dendrites d'étain en noir et l'argent (sous forme d'intermétallique  $Ag_3Sn$ ) reparti de manière uniforme dans l'eutectique.

Par contre, en ce qui concerne le cuivre on observe que sa distribution devient moins uniforme dans l'eutectique. L'évolution observée après 1 heure de recuit, c'est-à-dire que la concentration en cuivre augmente dans les zones interfaciales dendrite/eutectique, est accentuée après 2 heures de recuit.

Après 5 heures de recuit l'évolution de la microstructure continue. L'argent est moins bien réparti dans l'eutectique que précédemment et commence à ségréguer aux interfaces dendrite/eutectique.

En ce qui concerne le cuivre, le nombre de zones où le cuivre se concentre augmente mais la répartition de ces zones n'est pas uniforme.

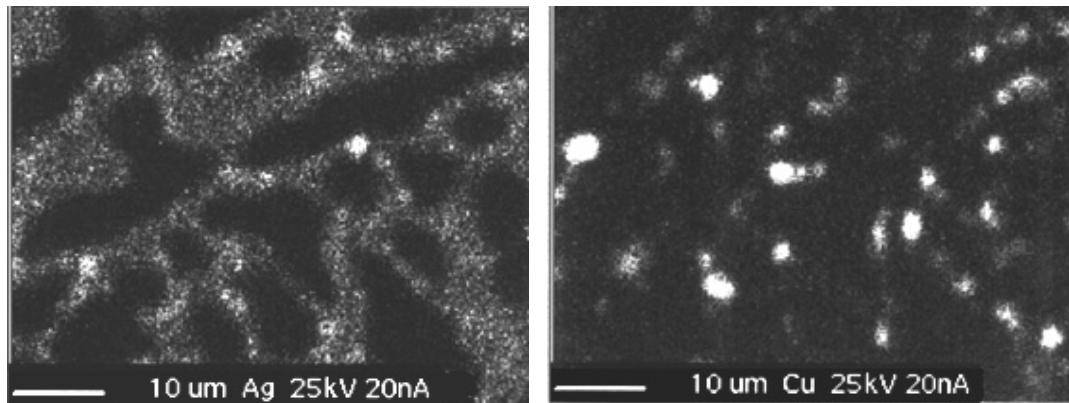


Figure III.20 : Echantillon après un recuit de 600 heures à 125°C.

Après 600 heures de recuit les dendrites d'étain sont toujours présentes. L'argent se trouve sous forme de petits précipités plutôt sphériques.

Le cuivre pour sa part se trouve sous forme de précipités sphériques qui sont répartis de manière plus homogène après 600 heures de recuit qu'après 5 heures de recuit. Le nombre de ces précipités diminue. Compte tenu de la résolution de cette technique d'analyse, voisine de 1 μm, et de la taille des zones où se concentrent l'argent et le cuivre (voisines ou inférieures au micron), l'évolution des tailles de ces zones en fonction du temps de recuit ne peut pas être discutée.

Conclusion : L'étude de l'influence du temps de recuit à 125°C sur l'évolution de la microstructure de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu met en évidence que :

- La microstructure dendritique est très stable. En effet, on observe toujours les dendrites d'étain primaire pour les temps de vieillissement longs (600 heures).
- Le cuivre et l'argent, initialement répartis de façon homogène au sein de l'eutectique, ont tendance à ségréguer aux interfaces dendrite/eutectique lorsque le temps de recuit augmente.
- La répartition de ces zones riches en cuivre et en argent devient de plus en plus uniforme lorsque le temps de recuit augmente.

La microstructure initiale de l'alliage obtenu par refroidissement rapide étant une microstructure hors équilibre, toutes les modifications de la microstructure qui se produisent sont à corrélérer à une diminution de l'énergie interfaciale par unité de volume. Ces modifications sont accélérées par la température de recuit élevée.



#### II.4.2. Influence de la vitesse de refroidissement

En électronique, le paramètre qui affecte le plus la microstructure initiale des joints de brasure est la vitesse de refroidissement. L'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure initiale de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu a donc été étudié. Pour ce faire, un échantillon a été élaboré avec un procédé de refroidissement lent, c'est-à-dire en laissant l'échantillon se refroidir à l'air ambiant. La microstructure de l'échantillon ainsi obtenu est comparée à la microstructure de notre échantillon de référence qui lui est élaboré avec un procédé de refroidissement rapide (trempe à l'eau).

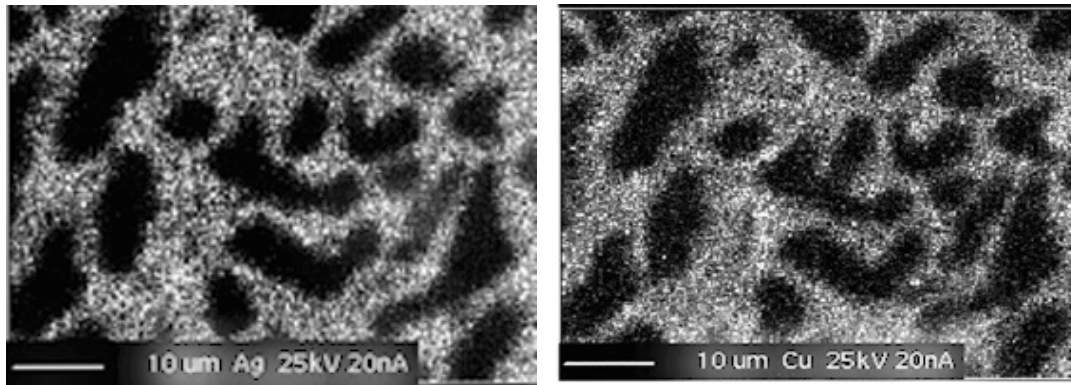


Figure III.21 : Echantillon refroidi rapidement (100°C/mn).

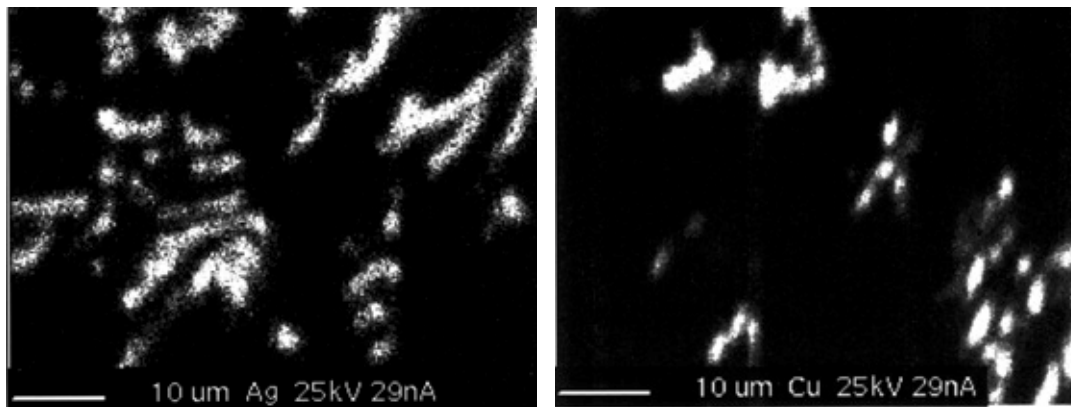


Figure III.22 : Echantillon refroidi lentement (1°C/mn).

Les microstructures des deux échantillons sont présentées figures III.21 et III.22. Comme on peut le constater celles-ci sont complètement différentes. La microstructure dendritique disparaît dans le cas du refroidissement lent. La distribution de l'étain au sein de l'échantillon est donc modifiée. Il en est de même pour les distributions de l'argent et du cuivre. Ces deux espèces apparaissent toujours sous forme de précipités mais leur distribution et leur morphologie sont différentes.

Ainsi dans le cas de l'échantillon refroidi lentement, les zones riches en argent ont des rapports longueur sur diamètre (L/D) qui peuvent varier de 1 à 10 avec une longueur maximale de 10  $\mu\text{m}$ . On peut parler dans ce cas de dendrites d'intermétallique  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . De plus, leur répartition dans la matrice d'étain n'est pas homogène. Ceci est radicalement différent de l'échantillon refroidi rapidement où initialement l'argent est réparti de manière homogène dans la matrice eutectique (cf. Fig. III.21). Même après un vieillissement de 600

heures à 125°C la taille des précipités obtenus par refroidissement rapide n'atteint pas celle des précipités obtenus par refroidissement lent sans vieillissement. Ces différences de comportement sont dues à la composition de l'alliage de départ et au fait que les précipités observés dans le cas de l'échantillon refroidi lentement sont issus de la réaction  $L \sim Ag_3Sn + \beta Sn$  et non pas de la réaction eutectique comme c'est le cas pour l'échantillon refroidi rapidement.

Dans le cas du cuivre, la taille et la forme des zones riches en cuivre obtenues par refroidissement lent diffèrent peu de celles obtenues par refroidissement rapide après un vieillissement de 600 heures. La grande différence se situe au niveau de la répartition de ces zones. En effet celles-ci apparaissent sous forme de « clusters » dans le cas du refroidissement lent alors qu'elles sont distribuées de manière homogène dans le cas de l'échantillon refroidi rapidement puis vieilli. Dans ce cas, les précipités à base de cuivre sont issus de la réaction eutectique  $L \sim Ag_3Sn + \beta Sn + Cu_6Sn_5$  et ce quelle que soit la vitesse de refroidissement.

*Conclusion :* Toutes ces observations font qu'au niveau des propriétés mécaniques le comportement de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu ne sera pas du tout le même suivant le procédé de refroidissement adopté lors de l'élaboration.

Dans le cas d'un échantillon refroidi rapidement puis vieilli, la distribution homogène des précipités aura tendance à renforcer le matériau et donc à améliorer ces propriétés mécaniques alors que dans le cas d'un refroidissement lent les précipités auront plutôt tendance à fragiliser le matériau de part leur répartition et leur forme inhomogène et donc à dégrader les propriétés mécaniques.

## **II.5. Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique en transmission**

Une étude plus fine de la microstructure de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu a été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). Cette technique de caractérisation nous permet d'obtenir des informations sur la microstructure non décelables par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage. En MET conventionnelle la résolution point à point est de l'ordre de 10 nm.

### **II.5.1. Préparation des échantillons**

Les échantillons sont préparés par ultra-microtomie [10]. Cette technique consiste à découper de très fines lamelles de matériau à l'aide d'un couteau diamanté. Le résultat de la coupe est ensuite collé sur une grille de cuivre adaptée au porte échantillon. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de préparer de fines lamelles de matériaux constitués de phases de duretés différentes. Par contre, l'inconvénient réside dans le fait que le couteau introduit des contraintes dans le matériau. Des stries parallèles à la direction de coupe peuvent ainsi être observées. La plus grande vigilance sera nécessaire lors des observations pour bien différencier les caractéristiques de la microstructure et les artefacts dus à la technique de préparation des échantillons.

Les échantillons sont ensuite observés sur un microscope électronique en transmission de type JEOL 2000 Cx équipé d'un système d'analyse des éléments par rayonnement X (EDS).

## II.5.2. Résultats

La micrographie en fond clair de la figure III.23.a représente une zone de la microstructure eutectique régulière de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu pour un échantillon refroidi rapidement et non recuit. On peut distinguer deux petits précipités de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 50 et 100 nm. Ces précipités se trouvent au sein de grains d'étain. Ils sont identifiés comme des précipités de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  par microanalyse X (cf. Fig. III.23.b) et par diffraction électronique (cf. Fig. III.24).

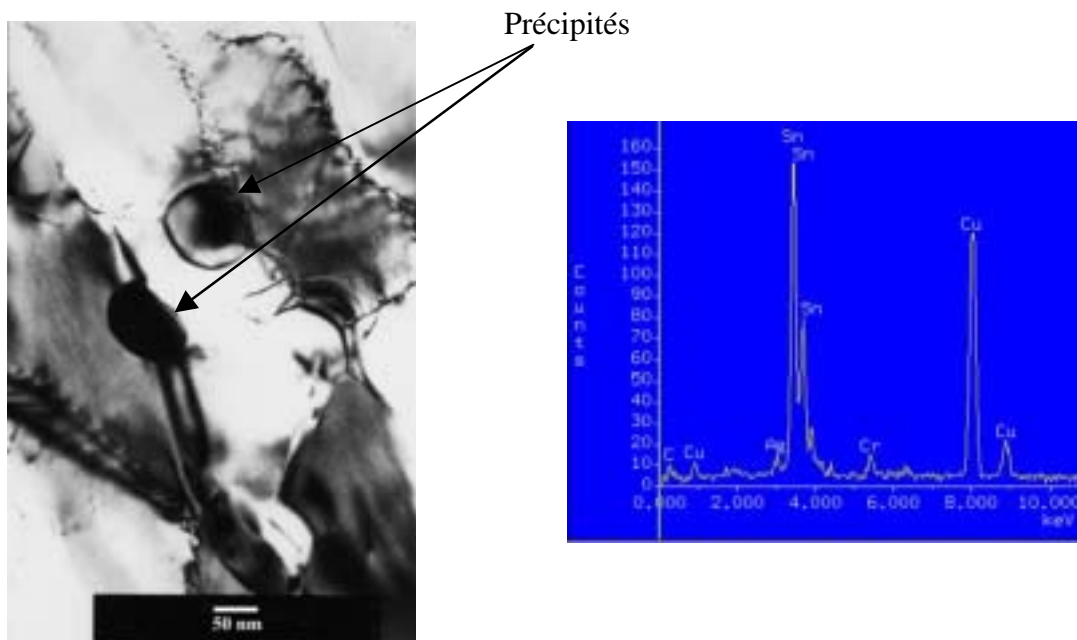


Figure III.23 : Précipités de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a) vus en fond clair et b) identifiés par microanalyse X.

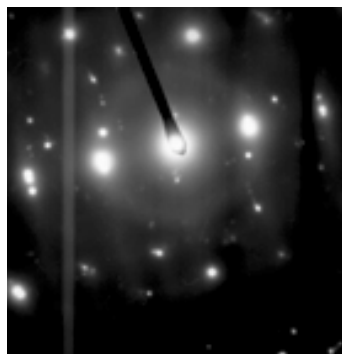


Figure III.24 : Cliché de diffraction des précipités.

Cette observation confirme la présence de petits précipités de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  au sein de la matrice eutectique régulière et vient en complément des observations par microsonde X.

Les figures III.25.a et III.25.b présentent un cliché en fond clair et un cliché de diffraction correspondant des précipités intermétalliques  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  observés au sein de la matrice eutectique dans un échantillon recuit 600 heures à  $125^\circ\text{C}$ . La taille de ces précipités est de l'ordre de 500 nm. La présence des stries sur les précipités est due à la technique de préparation des échantillons.

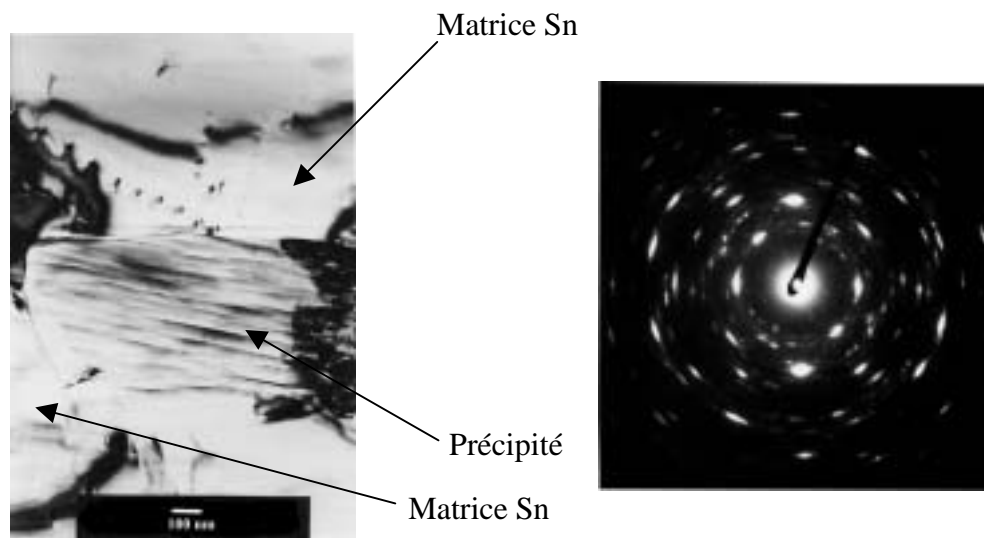


Figure III.25 : Précipité de  $Ag_3Sn$  a) fond clair et b) cliché de diffraction.

## II.6. Conclusion

Lors d'une sollicitation mécanique, la structure de l'alliage induit des sites de déformation et de fissuration préférentiels. Dans le cadre de l'alliage étudié on peut présumer que ces sites préférentiels seront les dendrites, les précipités ou encore les joints de grains. Or, comme on vient de le voir, la microstructure et plus particulièrement les dimensions des dendrites, des grains et des précipités dépendent du procédé d'élaboration, des traitements thermiques ou encore des contraintes mécaniques appliquées. Par conséquent, l'évolution des propriétés et de la tenue mécanique globale du matériau sera liée à l'évolution de la microstructure. Mais avant de pouvoir corréler propriétés microstructurales et propriétés mécaniques, il est nécessaire d'avoir accès à ces propriétés mécaniques. C'est l'objectif de la seconde partie de ce chapitre.

## III. Propriétés mécaniques

### III.1. Introduction

L'évaluation des performances mécaniques d'un matériaux composite nécessitant obligatoirement la connaissance d'une référence, il est indispensable dans un premier temps de caractériser le comportement mécanique de la matrice seule.

Des essais de traction unidirectionnelle ont ainsi été réalisés sur l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. Ces essais ont pour but de déterminer les caractéristiques mécaniques de cet alliage pour pouvoir les comparer avec :

- celles des matériaux composites (ultérieurement),
- celles de l'alliage Sn-40Pb, alliage actuellement utilisé pour réaliser les joints de brasure.

Enfin ces essais de traction doivent nous aider à comprendre quels sont les liens entre la microstructure de l'alliage et ses propriétés mécaniques.

En se basant sur les nombreuses études déjà réalisées sur les alliages utilisés comme joint de brasure, il est maintenant bien établi que les paramètres qui influent le plus sur les propriétés mécaniques des joints de brasure sont la vitesse de déformation, la température et l'évolution de la microstructure dans les conditions d'utilisation [11]. Chacun de ces points a donc été étudié dans le cas de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

## **III.2. Généralités**

Avant de débiter l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu, quelques règles générales sur le comportement mécanique des matériaux sont rappelées et en particulier le rôle de la température et de la vitesse de déformation.

En général les effets de la température et de la vitesse de déformation sont opposés : quand on augmente la température de sollicitation, à vitesse de déformation donnée, la déformation plastique est en général plus facile c'est-à-dire qu'elle nécessite une contrainte moindre pour se produire ; alors que quand on augmente la vitesse de déformation à température donnée, il faut en général augmenter la contrainte appliquée sur l'échantillon. L'influence de la température tient à la nature thermiquement activée de la plupart des mécanismes microscopiques de déformation : plus la température augmente, plus la vitesse des mécanismes responsables de la plasticité sous une contrainte donnée est élevée, et plus faible est la contrainte pour assurer une vitesse de déformation donnée. L'influence de la vitesse de déformation est quant à elle liée à la vitesse de déplacement des défauts responsables de la plasticité. Ainsi, plus la vitesse de déformation imposée est forte, plus les défauts responsables de la plasticité doivent se déplacer rapidement et plus la contrainte pour assurer le déplacement de ces défauts sera élevée.

Concernant le rôle du vieillissement, aucun comportement général n'existe car les propriétés mécaniques sont directement liées à l'évolution de la microstructure du matériau. Or la microstructure et l'évolution de celle-ci sont propres à chaque matériau et dépend des conditions d'élaboration et des conditions de vieillissement.

## **III.3. Essais de traction**

### **III.3.1. Elaboration des éprouvettes**

Les matériaux sont élaborés sous forme d'éprouvettes de grande taille. Le procédé de mise en œuvre consiste à faire fondre dans un creuset, sur une plaque chauffante, de l'alliage initialement présent sous forme de poudre. Du glycérol est ajouté aux poudres afin d'éviter leur oxydation en surface et ainsi permettre la fusion. Le glycérol a été choisi pour sa température d'ébullition élevée (290°C). Ainsi il ne se décompose pas pendant l'élaboration du matériau et évite la pollution du matériau par des composés carbonés et par des oxydes. Après fusion des poudres, l'excès de glycérol est ôté et l'alliage liquide est coulé dans un moule puis trempé à l'eau. Ce procédé de refroidissement rapide permet d'obtenir une microstructure reproductible. Afin d'éviter tout défaut de surface (liés à l'irrégularité de l'empreinte du moule) susceptible d'initier des fissures, les 4 faces des éprouvettes sont ensuite polies à l'aide de papier abrasif très fin. La figure III.26 donne une représentation schématique de l'éprouvette finale ainsi que ses dimensions.



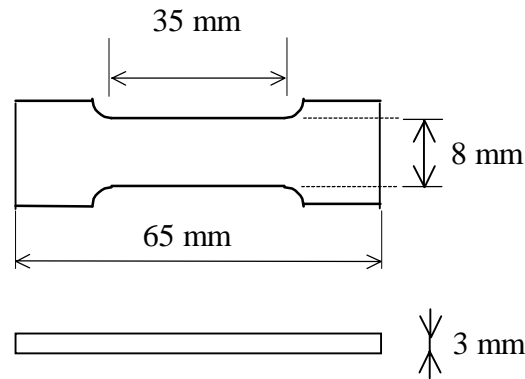


Figure III.26 : Représentation schématique de l'éprouvette de traction.

### III.3.2. Conditions expérimentales

Les éprouvettes ont été stockées à  $-18^{\circ}\text{C}$  après trempe à l'eau et ne sont sorties que 24 heures avant les essais. Ceci a été réalisé dans le but de minimiser une éventuelle disparité dans les résultats. En effet, quelques jours de stockage à température ambiante suffisent à modifier la microstructure des alliages utilisés comme joint de brasure et donc influent sur leurs propriétés mécaniques [11].

Les essais ont été effectués sur une machine de traction de type Instron 4466 avec une cellule de 10 kN. Lors de la traction, les déformations sont mesurées à partir du déplacement de la traverse excepté lors de la détermination du module de Young à température ambiante où un extensomètre de longueur de jauge 25 mm est placé directement sur l'éprouvette. Dans les autres cas la longueur de jauge considérée est celle de l'éprouvette, soit 35 mm.

Tous les essais, mis à part ceux réalisés pour déterminer l'influence de la vitesse de déformation, ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse identique et égale à  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  ce qui équivaut à une vitesse de déformation de  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Pour une condition expérimentale donnée, cinq éprouvettes ont été testées. Les valeurs obtenues sont des moyennes de ces cinq essais.

Toutes les courbes contrainte-déformation présentées sont des courbes nominales c'est-à-dire que la section initiale de l'éprouvette est considérée constante tout au long de l'essai. En réalité l'aire de la section de l'éprouvette diminue lorsque la déformation augmente et il s'ensuit que la contrainte nominale n'est plus rigoureusement égale à la contrainte vraie.

A partir de ces essais de traction, on détermine dans tous les cas (cf. Fig III.27) :

- La résistance mécanique maximale en traction ( $\sigma_m$ ) définie comme le rapport entre la force maximale appliquée lors de l'essai et l'aire de la section initiale de l'éprouvette.
- L'allongement à rupture ( $\epsilon_R$ ) défini comme l'allongement maximal atteint avant qu'il n'y ait séparation complète des deux parties de l'éprouvette.

et dans le cas où l'éprouvette est munie d'un extensomètre :

- La limite d'élasticité ( $\sigma_e$ ) définie comme la contrainte à partir de laquelle la relation  $\sigma = f(\epsilon)$  n'est plus linéaire.
- Le module de Young (E) défini comme la pente à l'origine la courbe contrainte - déformation et qui traduit la rigidité du matériau (cf. Fig. III.27).

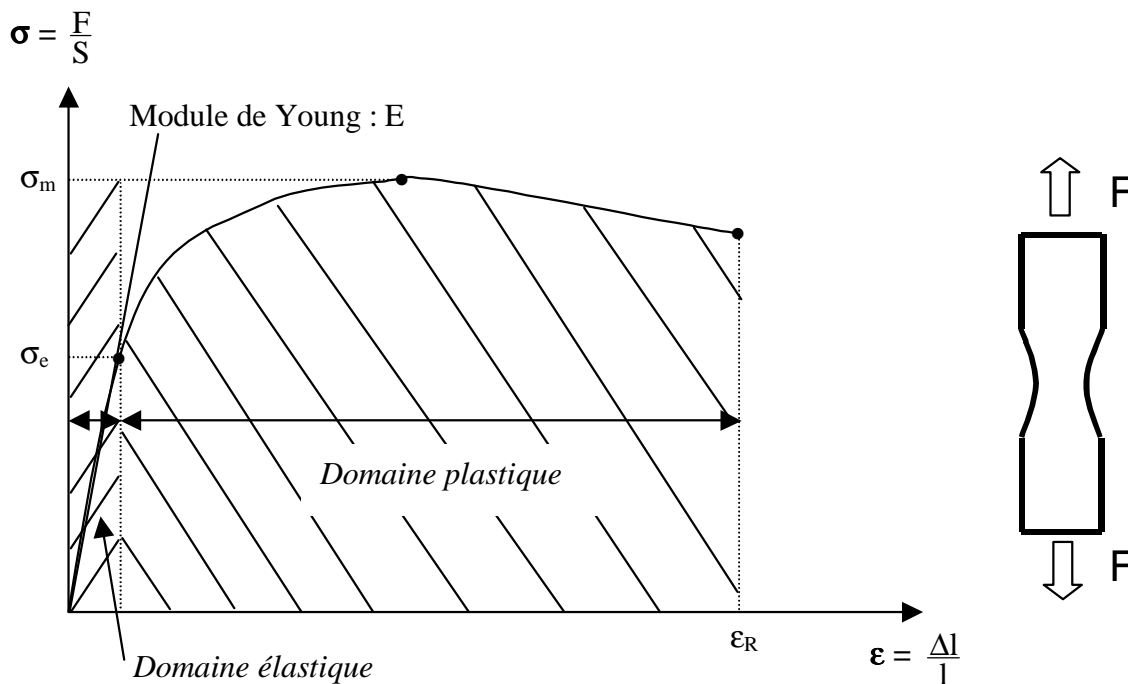


Figure III.27 : Représentation schématique d'une courbe nominale contrainte-déformation en traction.

Le module de Young et la limite d'élasticité ne peuvent pas être déterminés en l'absence d'un extensomètre placé directement sur l'éprouvette. En effet, le domaine des déformations élastiques étant très restreint il apparaît mal sur les courbes lorsque celles-ci sont enregistrées à partir du déplacement de la traverse. De plus les mesures aux faibles déformations prennent alors en compte les déformations du montage et les rattrapages de jeux. Les valeurs du module de Young et de la limite d'élasticité se trouvent alors entachées d'une erreur qui dépend de l'appareillage. Dans le cas où on utilise un extensomètre il est possible de considérer que l'on s'affranchit des imprécisions de mesure à l'origine.

### III.3.3. Résultats

Dans un premier temps, le module de Young et la limite élastique ont été déterminés à température ambiante et ce dans le but de comparer ces grandeurs avec celles de l'alliage Sn-40Pb, alliage actuellement utilisé pour réaliser les joints de brasure.

La courbe contrainte-déformation est présentée figure III.28.

#### < Module de Young :

Le module de Young relie dans la partie élastique les contraintes aux déformations. Il est en général considéré comme une propriété intrinsèque du matériau c'est-à-dire qu'il est peu sensible aux variations de microstructure contrairement aux autres propriétés mécaniques. Cette insensibilité est due au fait que le module est directement lié aux forces entre atomes dans le réseau cristallin.

Dans notre cas, la valeur du module déterminée est en accord avec les données disponibles dans la littérature [2]. Le module de Young de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu ( $E = 50$  GPa) est plus élevée que celui de l'alliage Sn-40Pb ( $E = 32$  GPa). L'alliage sans plomb est donc plus rigide que l'alliage contenant du plomb.

Cet alliage étant constitué à 95,5% d'étain, il est tout à fait normal que son module de Young soit voisin de celui de l'étain ( $E_{Sn} = 49$  GPa) contrairement au module de l'alliage Sn-40Pb qui lui ne contient que 60% d'étain mais surtout contient 40% de plomb dont le module est de 16 GPa.

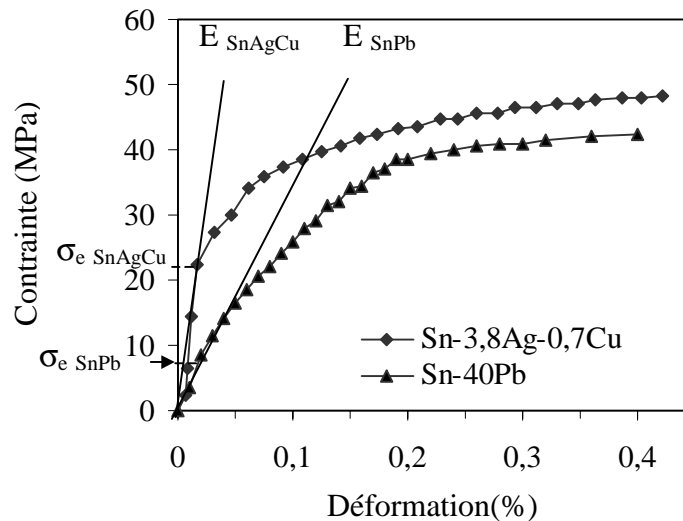


Figure III.28 : Courbe contrainte-déformation (vitesse de déplacement de la traverse :  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ ).

#### < Limite élastique :

On remarque que les domaines linéaires des deux courbes sont très restreints et que la limite élastique notée  $\sigma_e$  est atteinte pour des valeurs de déformation très inférieures à la valeur conventionnelle de 0,2%. La valeur de la contrainte élastique est beaucoup plus élevée pour l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu (23 MPa) que pour l'alliage Sn-40Pb (9 MPa). Pour des valeurs de déformation supérieures à 0,05% le matériau se trouve dans le domaine plastique et les déformations sont alors irréversibles.

**Conclusion :** Le faible domaine élastique rend extrêmement difficile la détermination précise des valeurs de la limite élastique et du module de Young car la mise à zéro de l'appareillage est très délicate et influe sur les valeurs obtenues. En effet, le simple fait de serrer l'éprouvette dans les mors de la machine de traction induit de nombreuses contraintes dans le matériau. Ces contraintes modifient alors les valeurs caractéristiques du matériau.

Néanmoins on peut tout de même conclure que les valeurs du module de Young et de la limite élastique de l'alliage sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu sont supérieures à celles de l'alliage de référence Sn-40Pb.

### III.3.3.1. Influence de la vitesse de déformation

Pour étudier l'influence de la vitesse de déformation, des essais de traction ont été réalisés à température ambiante pour quatre vitesses de déplacement de la traverse différentes.

A partir de la vitesse de déplacement de la traverse on peut estimer la vitesse de déformation, en supposant que la déformation est homogène, à l'aide de la formule suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{t} \quad \text{avec } \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \text{ et } \Delta l = V.t$$

où  $V$  est la vitesse de déplacement de la traverse,  
 $l_0$  est la longueur de jauge initiale,  
 $t$  est le temps.

Dans le cadre de notre étude les vitesses de déplacement de la traverse vont de  $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$  à  $20 \text{ mm.min}^{-1}$ , ce qui équivaut à des vitesses de déformation allant de  $2,4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $9,5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cette gamme de vitesse de déformation comprend les vitesses de déformation auxquelles sont soumis les joints de brasure dans des conditions normales d'utilisation. Les courbes contrainte-déformation sont présentées figure III.29.

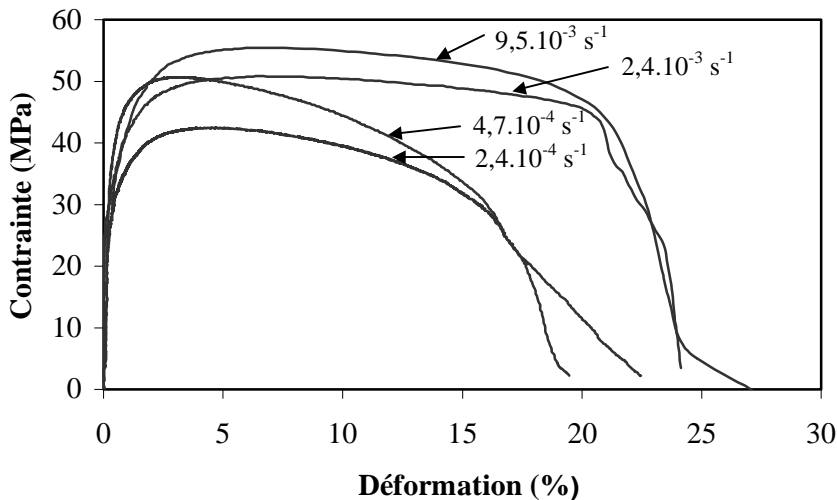


Figure III.29 : Courbes contrainte-déformation pour différentes vitesses de déformation.

#### < Contrainte maximale :

Un effet classique de la vitesse de déformation est observé : pour une déformation donnée, une augmentation de la contrainte est associée à une augmentation de la vitesse de déformation. L'alliage a donc un comportement viscoplastique. Ce type de comportement viscoplastique se différencie de la plasticité classique par le fait que c'est le temps qui pilote la déformation inélastique. Celle-ci devient donc dépendante de la vitesse de chargement contrairement à la plasticité classique où la déformation est indépendante du temps. Il semble cependant que l'effet de la vitesse de déformation soit moins prononcé pour les vitesses élevées. La contrainte maximale qui est égale à 45 MPa pour une vitesse de déplacement de la traverse de  $2,4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  atteint 53 MPa pour une vitesse de déplacement de la traverse de  $9,5.10^{-3} \text{ mm.min}^{-1}$ . Il est à noter que ces valeurs représentent des valeurs moyennes issues de 5 essais. Kariya [12] trouve une valeur 50 MPa pour l'alliage Sn-3,5Ag-1Cu et une vitesse de déformation de  $5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

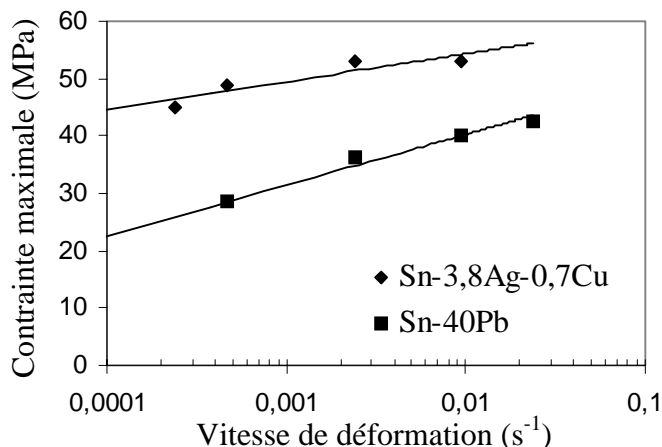


Figure III.30 : Contrainte maximale en fonction de la vitesse de déformation.

Comme on peut le constater sur le graphique représentant l'évolution de la contrainte maximale en fonction du logarithme de la vitesse de la traverse (cf. Fig. III.30), la contrainte maximale de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est toujours supérieure à la contrainte maximale de l'alliage Sn-40Pb et ce, quelque soit la vitesse de la traverse. Les deux alliages présentent un comportement linéaire en fonction du logarithme de la vitesse de déformation. Cependant l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est moins sensible à l'effet de la vitesse de déformation que l'alliage Sn-40Pb comme le montre la figure III.30.

#### < Allongement à la rupture :

La figure III.31 présente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la vitesse de déformation pour les alliages Sn-3,8Ag-0,7Cu et Sn-40Pb.

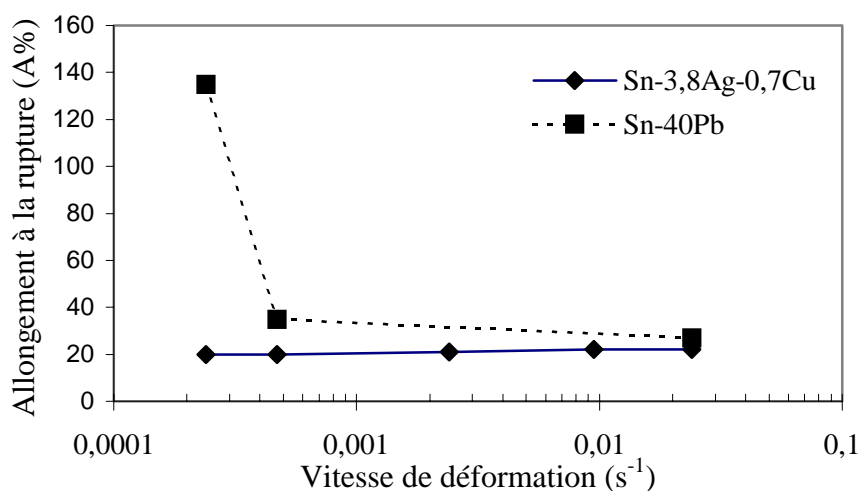


Figure III.31 : Allongement à la rupture en fonction de la vitesse de la traverse.

A vitesse de déformation modérée (entre  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), l'allongement à la rupture de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est plus faible que l'allongement à la rupture de l'alliage Sn-40Pb mais les valeurs restent du même ordre de grandeur (respectivement 20% et 35%). Cependant l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu apparaît moins sensible à l'effet de la vitesse de déformation c'est-à-dire que contrairement à l'alliage Sn-40Pb l'allongement à la rupture

n'augmente pas de manière significative lorsque la vitesse de déformation diminue. A faible vitesse de déformation l'allongement à rupture de l'alliage Sn-40Pb peut atteindre 135% alors que l'allongement à rupture de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu reste inchangé.

Cette différence de comportement peut être associée à la superplasticité de l'alliage Sn-40Pb [13]. En effet dans certaines conditions de température et de vitesse de déformation, celui-ci est capable de subir de grands allongements sans se rompre. Ce comportement, qui apparaît aux faibles vitesses de déformation, est lié à la microstructure de l'alliage [14]. Celle-ci doit remplir certaines conditions pour donner lieu à ce phénomène, la taille de grain devant, avant tout, être très fine. Il est ainsi possible de conclure que la différence de comportement observée aux faibles vitesses de déformation est liée à la différence de microstructure des alliages Sn-40Pb et Sn-3,8Ag-0,7Cu.

### III.3.3.2. Influence du vieillissement

En cours de service des assemblages électroniques, la microstructure des joints de brasure évolue. La prise en compte du vieillissement est donc nécessaire de manière à étudier l'évolution du comportement mécanique qui en résulte. De façon à corrélérer les propriétés mécaniques avec l'évolution de la microstructure, des essais ont été réalisés à température ambiante sur des échantillons recuit à 125°C pendant différents temps.

Les courbes contrainte – déformation des différents essais sont présentées figure III.32.

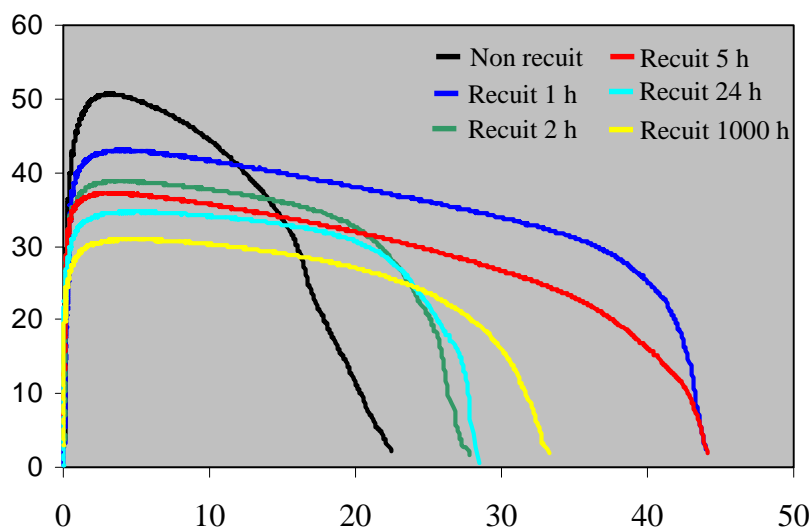


Figure III.32 : Courbes contrainte-déformation pour différents temps de recuit.

#### < Contrainte maximale :

Les résultats montrent qu'une diminution de la contrainte maximale est liée à une augmentation du temps de recuit. Ainsi la contrainte maximale passe de 49 MPa pour un échantillon non recuit à 30 MPa pour un échantillon recuit 1000 heures. Il est important de noter qu'une diminution rapide de la contrainte se produit au début du traitement de recuit. En effet, après 1 heure de recuit la contrainte a déjà chuté de 22% ; ensuite elle diminue plus lentement. Après 1000 heures de recuit la contrainte continue toujours à diminuer. La chute par rapport à la valeur initiale est alors de 39%.

◁ Allongement à la rupture :

Le figure III.33 donne les valeurs moyennes (obtenues à partir de 5 essais) de l'allongement à la rupture pour les différents temps de recuit. Comme on peut le constater une augmentation de l'allongement à la rupture est associée à une augmentation du temps de recuit. On passe ainsi d'un allongement à la rupture de 19% pour un échantillon non recuit à un allongement à la rupture de 27% pour un échantillon recuit 1000 heures, soit une augmentation de 40%. Il est intéressant de noter qu'une augmentation importante se produit entre les échantillons recuits 2 heures et les échantillons recuits 5 heures.

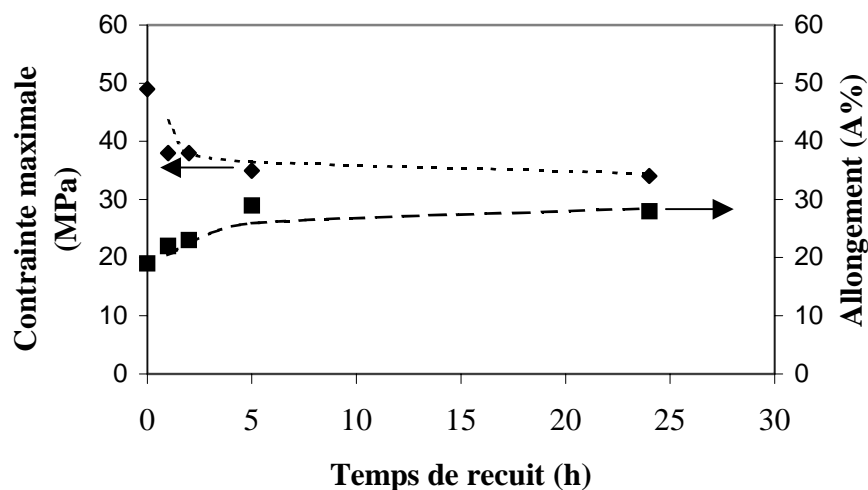


Figure III.33 : Evolutions de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture en fonction du temps de recuit.

### III.3.3.2.1. Discussion

A partir des propriétés mécaniques obtenues lors des différents essais, et compte tenu de l'étude sur l'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit réalisée précédemment, la relation microstructure-propriétés mécaniques est interprétée.

Tout d'abord la figure III.33 montre qu'un recuit de 1 heure modifie considérablement les propriétés mécaniques de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. Cependant l'étude microstructurale n'a pas mis en évidence de différence majeure entre les microstructures des échantillons non recuit et recuit 1 heure.

En ce qui concerne l'évolution de la contrainte maximale, sa diminution, lorsque le temps de recuit augmente, est étroitement liée à l'augmentation de la taille des grains. En effet, les joints de grains constituent des obstacles à la déformation du matériau. Or l'augmentation de la taille des grains, donc la diminution de leur nombre, entraîne une diminution de la densité des joints de grains. La contrainte nécessaire pour déformer le matériau est par conséquent plus faible car il y a moins d'obstacles à franchir.

Ce phénomène est décrit par la loi de Hall-Petch qui relie la limite d'élasticité à la taille de grain :  $\sigma_e = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$

où  $\sigma_e$  est la limite d'élasticité,  $\sigma_i$  est lié à la contrainte de glissement des dislocations,  $k_y$  est le facteur de Petch (caractéristique du matériau) et  $d$  le diamètre moyen des grains.

Compte tenu du procédé de refroidissement rapide lors de l'élaboration des échantillons, une microstructure très fine est favorisée pour les échantillons non recuits. On peut donc supposer que la chute brutale de la contrainte maximale après 1 heure de recuit est à attribuer à un grossissement rapide de la taille des grains. Cependant l'absence, à notre connaissance, d'une solution d'attaque chimique permettant de révéler les grains ne nous permet pas de confirmer cette hypothèse.

Les observations faites par MET tendent à conforter ce raisonnement mais la faible quantité de grains observés ne permet pas de donner de valeur moyenne de la taille des grains avant et après recuit.

Pour les échantillons recuits 2 heures aucune évolution significative n'est visible par rapport aux échantillons recuits 1 heure et ce, aussi bien au niveau microstructural qu'au niveau des propriétés mécaniques.

Il se produit ensuite une évolution notable entre un échantillon recuit 2 heures et un échantillon recuit 5 heures. Cette évolution affecte plus particulièrement l'allongement à la rupture. Elle est à corréler à la formation de précipités d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , de taille voisine de 1  $\mu\text{m}$ .

Les intermétalliques de petite taille (de l'ordre du micron) peuvent être considérés comme des renforts discrets si ils sont répartis de façon homogène au sein de l'alliage. Or l'étude microstructurale a montrée que lorsque le temps de recuit augmente la répartition des précipités devient plus homogène. L'augmentation de l'allongement à la rupture lorsque le temps de recuit augmente peut ainsi être en partie expliquée. Les précipités, qui sont distribués de manière homogène dans le matériau, agissent comme des déviateurs de fissures. Ils retardent la propagation des fissures et permettent ainsi une augmentation de l'allongement à la rupture. Il faut toutefois mentionner que si ces précipités sont de trop grande taille, c'est l'effet inverse qui se produit. Les précipités constituent alors des sites préférentiels de germination de fissures et les propriétés du matériau s'en trouvent dégradées.

Par la suite, les échantillons recuits 5 heures et 24 heures ne présentent aucune différence au niveau des propriétés mécaniques.

Enfin pour l'échantillon recuit 1000 heures, les propriétés mécaniques ne sont pas représentées sur la figure III.33 mais ces dernières n'évoluent que très peu. La légère diminution de la contrainte maximale reste attribuée à la taille des grains qui tend à augmenter lorsque le temps de recuit augmente.

De cette étude on peut donc conclure que :

- La diminution de la contrainte maximale est directement liée à la taille des grains et que le phénomène de grossissement des grains est très rapide à 125°C.
- L'augmentation de l'allongement à la rupture est liée à la répartition et à la taille des précipités au sein de l'alliage et que cet effet se fait ressentir après 5 heures de recuit à 125°C.

### III.3.3.3. Influence de la température

Compte tenu de la large gamme de température à laquelle peuvent être exposés les joints de brasure lors de leur utilisation, il est nécessaire de connaître le comportement de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu entre -50°C et +150°C. Dans un premier temps, l'influence de la température sur les mécanismes responsables de la déformation plastique est analysée.



### III.3.3.3.1. Mécanismes responsables de la déformation plastique

Lors de la déformation plastique à froid, le mécanisme dominant est le glissement des dislocations. Quand on augmente la température de déformation, on active d'autres modes de transport de matière : les mouvements des dislocations ne sont plus limités au glissement mais elles peuvent aussi monter. D'autre part, les défauts ponctuels sont plus nombreux et plus mobiles et l'écoulement plastique peut être assuré directement par la diffusion. Enfin, toutes les espèces étant plus mobiles, la déformation à chaud peut s'accompagner de modifications profondes de la microstructure : des phases peuvent grossir et coalescer, les structures granulaires peuvent évoluer par recristallisation dynamique au cours de la déformation.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu présente un comportement viscoplastique. Or la viscoplasticité à haute température ( $T > 0,5 T_f$ ) fait toujours appel à des phénomènes de diffusion [14,15]. La diffusion opère ainsi à courte distance dans les mécanismes de fluage contrôlés par le mouvement des dislocations (fluage-dislocations). Elle opère à plus grande distance, de l'ordre de celle de la taille des grains, lorsque la déformation est assurée par un déplacement de matière assuré par diffusion transgranulaire ou intergranulaire (fluage-diffusion).

Le fluage-diffusion opère à plus haute température ( $T > 0,7 T_f$ ) et à plus faibles contraintes que le fluage-dislocations. Il permet d'obtenir une déformation visqueuse sans l'intervention des dislocations. Le transport de matière qui s'effectue le long des joints de grains (fluage de Coble) ou à plus haute température ( $T > 0,8 T_f$ ), à l'intérieur du grain (fluage de Nabarro), permet ainsi d'assurer le développement de déformations inélastiques.

Les résultats importants qui découlent de ces deux mécanismes sont les suivants :

- Dans le cas du fluage de Nabarro, la vitesse de fluage est d'autant plus rapide que la température est élevée (car la diffusion est thermiquement activée) et que la taille de grain est faible ( $1/d^2$ ).
- Dans le cas du fluage de Coble, les conclusions sont les mêmes mais la différence entre les deux types de fluage porte d'une part sur l'influence de la taille de grain (dans le cas du fluage Coble la vitesse de fluage est proportionnelle à  $1/d^3$ ) et, d'autre part, sur l'énergie d'activation. L'énergie d'activation du transport par diffusion intergranulaire étant plus faible que celle associée à la diffusion volumique, le fluage de Coble opère à plus basse température que le fluage de Nabarro.

Dans cette étude, compte tenu du bas point de fusion de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu ( $T_f = 217^\circ\text{C}$ ), c'est la température homologue ( $T/T_f$ ) qui va jouer un rôle prépondérant. En effet, à température ambiante on se trouve déjà à  $T > 0,5 T_f$ . Tous les phénomènes dépendant du temps comme le fluage, la relaxation de contraintes et la recristallisation doivent donc être pris en compte d'où l'extrême complexité des mécanismes de déformation.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la température homologue pour les différentes températures d'essai. On voit ainsi que dans la gamme de température considérée plusieurs mécanismes de déformation différents vont se produire car la température homologue varie entre 0,45 et 0,86.

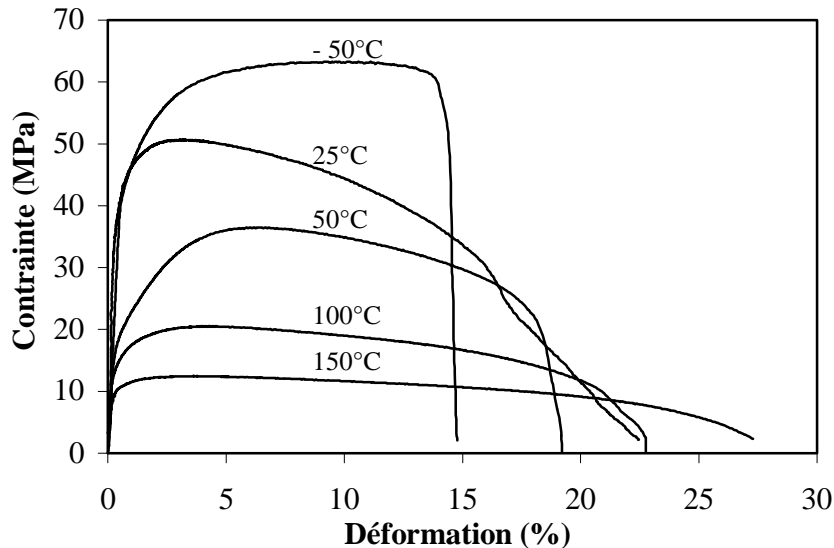
**Tableau III.2 :** Valeurs de la température homologue en fonction de la température de l'essai pour l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

Température de l'essai (°C)	-50°C	25°C	50°C	100°C	150°C
Température homologue	0,45	0,60	0,66	0,76	0,86

- Pour les températures dites basses,  $T < 0,5 T_f$ , le mécanisme prépondérant est celui du glissement des dislocations. C'est le cas des échantillons déformés à  $-50^\circ\text{C}$ .
- Pour les températures intermédiaires,  $0,5 T_f < T < 0,7 T_f$ , la diffusion est suffisante pour que les dislocations se déplacent par glissement mais aussi par montée. C'est le cas des échantillons déformés à  $25^\circ\text{C}$  et à  $50^\circ\text{C}$ .
- Pour les hautes températures,  $T > 0,7 T_f$ , le mécanisme prépondérant est le transport de matière par diffusion. C'est le cas des échantillons déformés à 100 et  $150^\circ\text{C}$ .

### III.3.3.3.2. Résultats

Des essais de traction en température ont été réalisés sur des échantillons non recuits. Avant chaque test, l'éprouvette est maintenue 30 minutes à la température de l'essai, ceci pour s'assurer de l'homogénéité de la température à l'intérieur de l'échantillon. Les courbes contrainte-déformation en fonction de la température de l'essai sont présentées figure III.34.



**Figure III.34 :** Courbes contrainte-déformation pour différentes température d'essai.

Les valeurs moyennes de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture sont reportées sur la figure III.35.

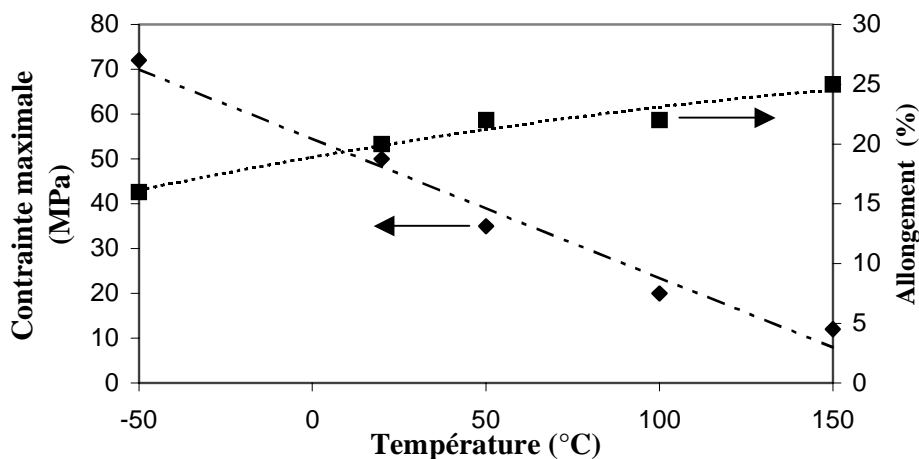


Figure III.35 : Evolution de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture en fonction de la température de sollicitation.

#### < Contrainte maximale :

Comme on peut le constater sur la figure III.35, une augmentation de la température de l'essai a pour effet de faire chuter la contrainte maximale. Celle-ci passe de 72 MPa à  $-50^{\circ}\text{C}$  à 12 MPa à  $150^{\circ}\text{C}$  soit une diminution de plus de 80%.

A  $-50^{\circ}\text{C}$ , le mécanisme responsable de la déformation plastique est le glissement des dislocations. Lors de la déformation, l'activation de sources de dislocations provoque la création d'un grand nombre de dislocations qui glissent sous l'effet de la contrainte dans leur plan de glissement. Quand la densité de dislocations dans un même plan est trop grande, les dislocations vont interagir avec d'autres dislocations glissant dans des plans différents. C'est le mécanisme de consolidation. D'autre part, dans le cas présent, le blocage des dislocations est amélioré par la structure à grains fins de l'alliage. Ainsi la déformation accumule les obstacles au mouvement des dislocations, ce qui explique le fort durcissement observé à  $-50^{\circ}\text{C}$ .

L'augmentation de la température a pour effet d'augmenter la mobilité des dislocations (agitation thermique). La diffusion permet d'autre part, en plus des glissements, des mouvements de montée des dislocations. Les dislocations peuvent ainsi se mouvoir plus facilement pour s'annihiler en surface ou entre elles. La consolidation devient moins importante et il est alors tout à fait logique que la contrainte maximale chute lorsque la température augmente. Ceci explique la diminution de la contrainte pour les essais à  $25^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ .

En ce qui concerne les essais aux températures de  $100^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , le mécanisme de déformation s'effectue par transport de matière. Pour l'essai à  $100^{\circ}\text{C}$ , la température homologue étant égale à 0,76, c'est le fluage de Coble qui prévaut alors que pour l'essai à  $150^{\circ}\text{C}$ , la température homologue est de 0,86, et c'est le fluage de Nabarro qui prédomine.

Le comportement est alors plus complexe car plusieurs phénomènes entrent en jeu. Le phénomène de recristallisation dynamique lors de la déformation doit être pris en compte. Des grains de petites tailles et exempts de défauts vont apparaître. Pendant ce temps là, d'autres grains vont avoir tendance à grossir.

Mais la déformation étant issue de phénomènes de diffusion qui sont tous thermiquement activés, on peut aisément concevoir que l'écoulement plastique sera d'autant plus important que la température augmente et que l'on se rapproche du point de fusion de l'alliage. La

contrainte maximale pour atteindre cet écoulement plastique diminuera donc lorsque la température augmente.

< Allongement à la rupture :

La valeur de l'allongement à la rupture augmente lorsque la température de l'essai augmente. Cette augmentation de l'allongement à la rupture peut être associée à un accroissement du comportement viscoplastique de l'alliage lorsque celui-ci approche son point de fusion. En effet le phénomène de fluage s'accroît lorsque la température augmente et les vitesses de fluage augmentent.

### **III.4. Conclusion**

Cet étude nous montre qu'une augmentation de la température de l'essai est associée à une diminution quasi linéaire de la contrainte maximale et à une augmentation quasi linéaire de l'allongement à la rupture. Le paramètre qui gouverne les mécanismes de déformation est la température homologue. Il conviendra ainsi d'adapter, si possible, les caractéristiques de la microstructure au mécanisme responsable de la déformation. Par exemple, si le domaine d'utilisation de l'alliage se situe dans le régime diffusionnel, il est préférable de développer de très gros grains alors que la stratégie est exactement opposée si on se situe dans le domaine gouverné par le mouvement des dislocations : il faut alors multiplier les obstacles au mouvement des dislocations et donc favoriser une petite taille de grains.

## **IV. Corrélation microstructure / propriétés mécaniques**

### **IV.1. Introduction**

Pour corréler la microstructure aux propriétés mécaniques obtenues lors des essais de traction, une analyse fine de la microstructure a été réalisée par microscopie électronique en transmission.

Après les essais de traction en température, des échantillons ont été prélevés sur les éprouvettes loin de la zone de rupture et près de la zone de rupture. Comme précédemment les échantillons ont été préparés par ultra-microtomie.

L'enjeu de la caractérisation est d'étudier les évolutions de la microstructure lorsque la température de l'essai varie, mais aussi d'étudier les variations de la microstructure en fonction de l'intensité des déformations subies. En effet, on s'attend à trouver des différences entre la zone proche de la rupture où les déformations ont été importantes et la zone loin de la rupture qui elle n'a pas été sollicitée de la même manière. L'évolution de la densité de dislocations dans l'alliage, ainsi que l'évolution de la taille de grains ou encore l'évolution de la taille et de la forme des précipités seront étudiés.

### **IV.2. Caractérisation des différentes microstructures**

A  $-50^{\circ}\text{C}$ , la différence majeure entre les différentes microstructures se situe au niveau de la taille de grains. En effet, près de la zone de rupture la taille des grains est de plusieurs microns alors que loin de la zone de rupture le diamètre des grains varie entre 100 et 500 nm. Une

augmentation de la densité de dislocations est observée dans la zone contenant des gros grains. Des précipités sphériques de composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sont observés aussi bien loin que près de la zone de rupture. Leur taille est voisine de 100 nm.

A  $20^\circ\text{C}$  et à  $100^\circ\text{C}$ , des zones à petit grains et d'autres à gros grains sont observées. Néanmoins, il semble que le nombre de zones à gros grains augmente lorsque la température de l'essai augmente. Des précipités de composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sont toujours observés. Leur taille ne semble pas augmenter énormément avec la température comme le montre la figure III.36.

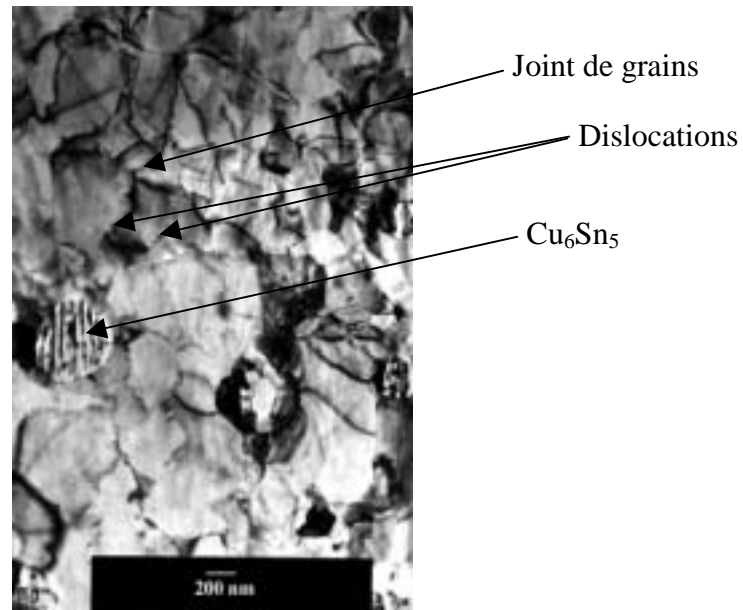


Figure III.36 : Précipité de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  dans la zone proche de la rupture pour un échantillon déformé à  $100^\circ\text{C}$ .

Une modification notable de la microstructure est observée pour les échantillons déformés à  $150^\circ\text{C}$ . La figure III.37 présente la microstructure observée par microscopie électronique en transmission.

Près de la zone de rupture (cf. Fig. III.37.a) des précipités sous forme d'aiguilles ou de plaques sont observés. Leurs épaisseurs varient entre 100 et 200 nm alors que leurs longueurs sont supérieures ou égales à  $2\ \mu\text{m}$ . Les clichés de diffraction de ces précipités ont été indexés comme étant ceux de la phase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  ( $\zeta$ ). Cette phase est de structure hexagonale compacte et possède les paramètres de maille suivants :  $a = b = 2,97\ \text{\AA}$  et  $c = 4,78\ \text{\AA}$ . Sa structure hexagonale peut expliquer que les précipités croissent sous forme d'aiguilles car l'axe  $c$  est un axe de croissance privilégié.

Cependant, l'apparition de cette phase est assez étrange dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. En effet, à notre connaissance, la présence de celle-ci n'a jamais été rapportée dans la littérature pour des alliages Sn-Ag-Cu dont la composition est proche de l'eutectique ternaire.

Loin de la zone de rupture (cf. Fig. III.37.b), des précipités de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sont dans la matrice d'étain. Cette phase est également de structure hexagonale compacte. Ses paramètres cristallographiques sont les suivants :  $a = b = 4,19\ \text{\AA}$  et  $c = 5,09\ \text{\AA}$ . Aucune aiguille de  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  n'est observée dans cette zone. Quant à la taille de grains, aucune différence significative n'est observée entre les zones étudiées. Il faut cependant noter que les domaines à petites tailles de grains sont moins nombreux qu'à  $-50^\circ\text{C}$ .

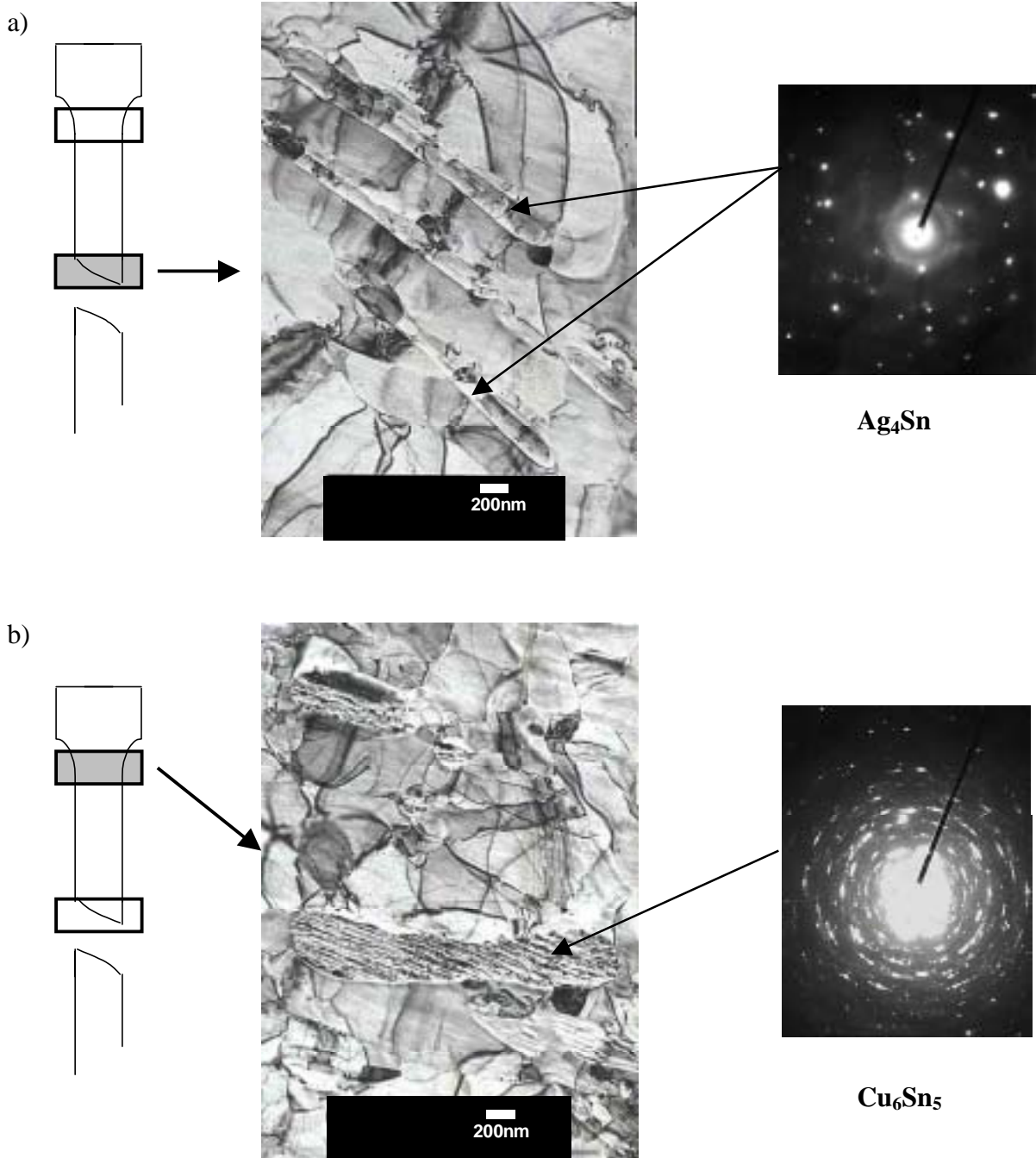


Figure III.37 : Micrographies pour un échantillon déformé à 150°C a) près de la zone de rupture et b) loin de la zone de rupture.

En conclusion la particularité des échantillons déformés à 150°C est qu'ils contiennent près de la zone de rupture des aiguilles de  $Ag_4Sn$ . La présence de ces aiguilles n'est pas décelée loin de la zone de rupture ni dans aucun des autres échantillons déformés à des températures inférieures à 150°C.

Des études par microscopie électronique en transmission ont également été effectuées sur des échantillons recuits pendant différents temps pour observer les évolutions de la microstructure et plus particulièrement celles des précipités. La figure III.38 présente une micrographie d'un échantillon recuit 1000 heures à 125°C.

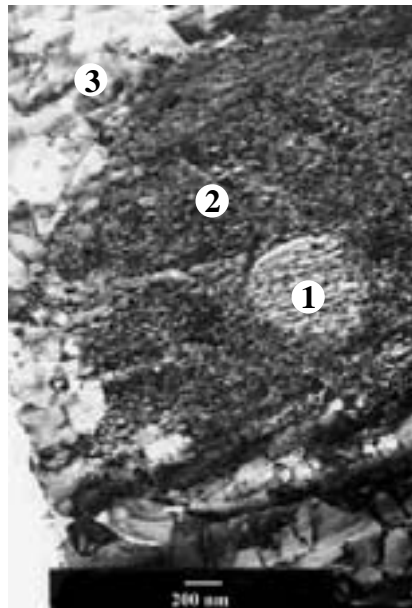


Figure III.38 : Micrographie d'un échantillon recuit 1000 heures à 125°C.

Trois zones bien distinctes peuvent être observées. Un précipité sphérique de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (1) de diamètre 700 nm est entouré par une région de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (2). Cette région est constituée d'une zone mixte contenant les phases  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  et  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . En effet des microanalyses X à différents points dans cette zone tendent à montrer que la partie adjacente au précipité  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est plus riche en argent ( $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ) que la partie adjacente à la zone (3) ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ). Les clichés de diffraction réalisés dans cette zone comporte les deux structures. La région numérotée (3) est constituée d'étain.

La présence de la phase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  peut être expliquée comme suit. Initialement le précipité  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  coexiste avec la phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  (cf. Fig. III.39.a). Puis au cours du recuit, la diffusion du cuivre, de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  vers la phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , est supposée plus rapide que la diffusion de l'argent de la phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  vers la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (cf. Fig. III.39.b). Ainsi lors du traitement de recuit le cuivre diffuse de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  vers la phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et réagit avec cette phase pour former une région à deux phases contenant les composés  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (cf. Fig. III.39.c). Cette évolution est en accord avec le diagramme de phase présenté figure III.40 qui traduit l'évolution des différentes phases lorsque la teneur en cuivre augmente dans le composé  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Ce diagramme montre que dans le domaine de température qui nous intéresse, c'est-à-dire entre la température ambiante et 250°C, une augmentation de la teneur en cuivre de la phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  entraîne l'apparition des phases  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  ( $\zeta\text{Ag}$ ) et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . C'est à notre connaissance le seul mécanisme qui puisse expliquer la présence de cette phase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  dans notre système.

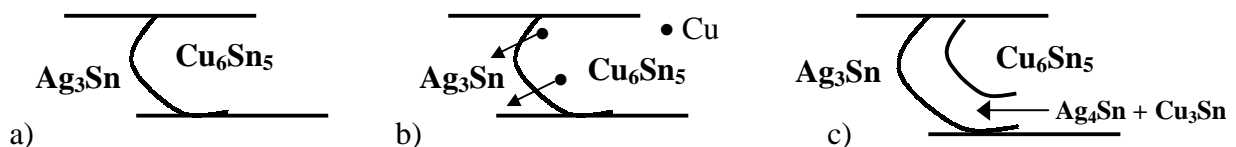


Figure III.39 : Représentation schématique de l'apparition de la phase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ .

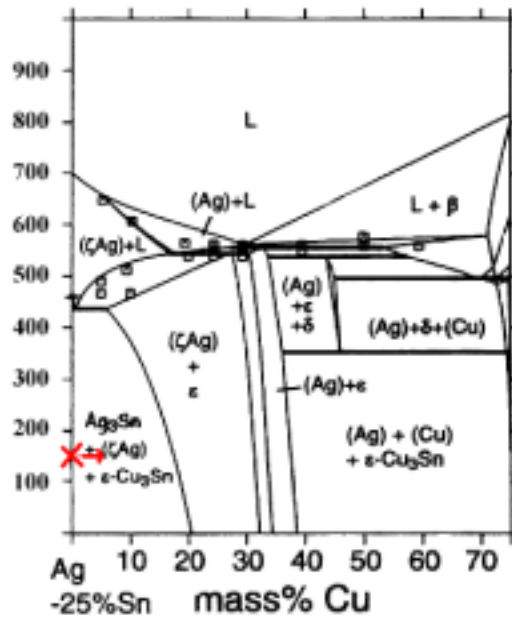


Figure III.40 : Coupe du diagramme de phase Sn-Ag-Cu à 25 % Sn [8].

### IV.3. Conclusion

En conclusion, on peut donc supposer que la formation de composé  $Ag_4Sn$  au sein de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est la conséquence de la diffusion du cuivre dans les composés  $Ag_3Sn$ . Dans le cas de l'échantillon déformé à  $150^\circ C$ , on considèrera que l'énergie d'activation pour la croissance de la phase  $Ag_4Sn$  est assistée mécaniquement (par un gradient de contrainte) mais aussi thermiquement. Ceci peut expliquer les raisons pour lesquelles la présence de ces précipités n'est observée que dans ces conditions expérimentales. La forme d'aiguille ou de plaquette peut quant à elle être due à la structure hexagonale de cette phase, celle-ci possédant un rapport  $c/a$  voisin de 1,6 qui est susceptible de favoriser la croissance selon l'axe  $c$ . Mais la forme d'aiguille pourrait également être due au fait que la majorité des précipités de  $Ag_3Sn$  sont localisés aux joints de grains. Si un précipité de  $Cu_6Sn_5$  est localisé à proximité d'un précipité de  $Ag_3Sn$ , le cuivre peut diffuser du précipité  $Cu_6Sn_5$  vers le précipité  $Ag_3Sn$  comme l'hypothèse en a été émise précédemment. Or la diffusion du cuivre aux joints de grains sera plus rapide que la diffusion en volume (cf. Fig. III.41.a). Par conséquent la croissance des précipités de  $Ag_4Sn$  se fera préférentiellement dans la direction de ces joints de grains. Ils pourront ainsi croître sous forme d'aiguilles ou de plaquettes (cf. Fig. III.41.b).

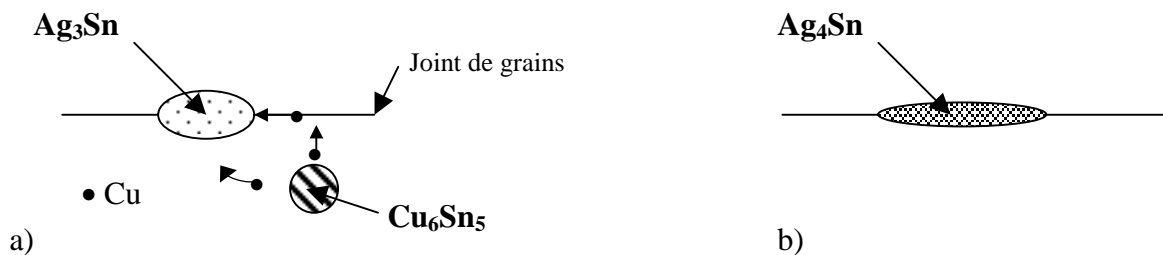


Figure III.41 : Représentation schématique de l'apparition d'aiguille ou de plaquette de phase  $Ag_4Sn$ .



Finalement la présence de ces précipités près de la zone de rupture peut expliquer la dégradation des propriétés mécaniques. En effet, ces précipités intermétalliques sont généralement fragiles. Compte tenu de leurs tailles et de leurs formes, ils auront plutôt tendance à fragiliser le matériau car ils vont servir d'initiateurs de fissures.

Pour tous les autres échantillons, on peut supposer que l'énergie d'activation nécessaire à la formation et la croissance des précipités  $Ag_4Sn$  n'est pas atteinte. Les précipités de  $Ag_3Sn$  sont alors stables.

## V. Conclusion

L'étude de la microstructure de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu pour différentes vitesses de refroidissement et différents temps de recuit a mis en évidence que la microstructure était étroitement liée au procédé d'élaboration. L'analyse par microsonde X couplée à des observations par microscopie électronique en transmission a montré que la microstructure de l'alliage refroidi rapidement et non recuit était constituée de dendrites d'étain au sein d'une matrice eutectique. La matrice eutectique est constituée de petits précipités de composés intermétalliques  $Cu_6Sn_5$  et  $Ag_3Sn$  distribués dans de l'étain.

L'évolution des propriétés mécaniques de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu a été étudiée en prenant en compte l'influence de la vitesse de déformation, du vieillissement de la microstructure et enfin de la température de déformation. Les résultats principaux sont les suivants :

- Une augmentation de la vitesse de déformation est associée à une augmentation de la contrainte maximale.
- Une augmentation de la température entraîne une diminution de la contrainte maximale et une augmentation de l'allongement à la rupture.
- Une augmentation de la ductilité est associée à une augmentation des temps de recuit.

Enfin les évolutions des propriétés mécaniques de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu ont été corrélées avec les évolutions de la microstructure. Une étude par microscopie électronique en transmission a montré qu'une augmentation de la température de déformation était associée à un grossissement de la taille des grains. En fonction des températures et de l'intensité des déformations lors des essais mécaniques, différentes microstructures ont été observées.

Finalement les paramètres microstructuraux qui influent sur les propriétés mécaniques ont été identifiés.

Pour terminer, l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu présente des propriétés mécaniques supérieures ou équivalentes aux propriétés de l'alliage eutectique Sn-40Pb. Il apparaît donc comme un bon candidat au remplacement de ce dernier.

## VI. Bibliographie

- [1] Okamoto, H., "*Phase diagrams for binary alloys*" ASM International - The Materials Information Society, **2000**.
- [2] Glazer, J., "*Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly*", International Materials Reviews, Vol. 40, no. 2, pp. 65-93, **1995**.
- [3] Hua, F., Glazer, J., "*Lead-free solders for electronic assembly*", Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections, The Minerals, Metals & Materials Society, **1997**.
- [4] Yang, W., Messler, R. W., Felton, L. E., "*Microstructure Evolution of Eutectic Sn-Ag Solder Joints*", Journal of Electronic Materials, Vol. 23, no. 8, pp. 765-772, **1994**.
- [5] Chada, S., Fournelle, R. A., Laub, W., Shangguan, D., "*Copper Substrate Dissolution in Eutectic Sn-Ag Solder and Its Effect on Microstructure*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1214-1221, **2000**.
- [6] Miller, C. M., Anderson, I. E., Smith, J. F., "*A viable Tin-Lead solder substitute: Sn-Ag-Cu*", Journal of Electronic Materials, Vol. 23, no. 7, pp. 595-601, **1994**.
- [7] Laine-Ylijoki, T., Steen, H., Forsten, A., "*Development and validation of a Lead-free alloy for solder paste applications*", IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part C, Vol. 20, no. 3, pp. 194-198, **1997**.
- [8] Ohnuma, I., Miyashita, M., Anzai, K., Liu, X. J., Ohtani, H., Kainuma, R., Ishida, K., "*Phase equilibria and the related properties of Sn-Ag-Cu based Pb-free solder alloys*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1137-1144, **2000**.
- [9] Moon, K.-W., Boettinger, W. J., Kattner, U. R., Biancaniello, F. S., Handwerker, C. A., "*Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1122-1136, **2000**.
- [10] Jacobs, E. G., Foster, L. A., Wu, Y., Wilson, A. R., Pinizzotto, R. F., "*Ultramicrotomy : A unique method for preparation of composite solder for transmission electron microscopy*", Journal of Materials Research, Vol. 8, no. 1, pp. 87-94, **1993**.
- [11] Plumbridge, W. J., "*Review - Solders in electronics*", Journal of Materials Science, Vol. 31, pp. 2501-2514, **1996**.
- [12] Kariya, Y., Otsuka, M., "*Mechanical Fatigue Characteristics of Sn-3.5Ag-X (X=Bi, Cu, Zn and In) Solder Alloys*", Journal of Electronic Materials, Vol. 27, no. 11, pp. 1229-1235, **1998**.
- [13] Ha, T. K., Chang, Y. W., "*An internal variable approach to deformation behavior of a Pb-Sn eutectic alloy*", Scripta Materialia, Vol. 35, no. 11, pp. 1317-1323, **1996**.
- [14] François, D., Pineau, A., Zaoui, A., "*Comportement mécanique des matériaux*", Vol. 2, ed. Hermès, **1993**.
- [15] Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y., Combrade, P., "*Métallurgie du minerai au matériau*", ed. Masson, **1998**.



# PARTIE IV

## Elaboration et optimisation de l'interface renfort-matrice

---

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>109</b>
<b>I.1. Notion de mouillage</b> .....	<b>109</b>
<b>I.2. Choix du métal à déposer</b> .....	<b>111</b>
<b>I.3. Choix de la méthode de dépôt</b> .....	<b>112</b>
<b>I.4. Les dépôts « electroless »</b> .....	<b>112</b>
<b>II. MECANISMES REACTIONNELS DU DEPOT DE Cu</b> .....	<b>113</b>
<b>II.1. Les bains de cuivrage chimique</b> .....	<b>113</b>
<b>II.2. Etape de sensibilisation et d'activation</b> .....	<b>114</b>
<b>II.3. Réaction en jeu dans le bain de cuivre</b> .....	<b>116</b>
<b>III. ETUDE PAR XPS DE LA GERMINATION ET DE LA CROISSANCE DU DEPOT</b> .....	<b>117</b>
<b>III.1. Introduction</b> .....	<b>117</b>
<b>III.2. Généralités</b> .....	<b>118</b>
<b>III.3. Partie expérimentale</b> .....	<b>118</b>
<b>III.4. Résultats</b> .....	<b>119</b>
III.4.1. Poudre de NiTi.....	120
III.4.2. Effet des traitements de sensibilisation et d'activation.....	123
III.4.2.1. Traitement en deux étapes.....	124
III.4.2.1.1. Effet du bain de sensibilisation .....	124
III.4.2.1.2. Effet des bains de sensibilisation et d'activation .....	126
III.4.2.2. Traitement en une seule étape .....	128
III.4.2.2.1. Effet du bain mixte.....	128
III.4.2.2.2. Effet du bain mixte et de l'étape d'accélération.....	131
<b>III.5. Conclusion</b> .....	<b>133</b>
<b>IV. ETUDE DES MODIFICATIONS DE L'ETAT DE SURFACE PAR MICROSCOPIE   A CHAMP PROCHE</b> .....	<b>134</b>
<b>IV.1. Introduction</b> .....	<b>134</b>
<b>IV.2. Partie expérimentale</b> .....	<b>135</b>
IV.2.1. Poudre de NiTi .....	136
IV.2.2. Poudre de NiTi après désoxydation.....	137
IV.2.3. Traitement en deux étapes .....	138
IV.2.3.1. Effet du bain de sensibilisation .....	138
IV.2.3.2. Effet des bains de sensibilisation et d'activation .....	139
IV.2.4. Traitement en une étape.....	140
IV.2.4.1. Effet du bain mixte.....	140
IV.2.4.2. Effet du bain mixte et de l'étape d'accélération .....	142
IV.2.5. Poudre de NiTi après le bain de cuivrage chimique.....	142
<b>IV.3. Discussion</b> .....	<b>143</b>
IV.3.1. Evolution de la topologie de surface après les différents traitements .....	143
IV.3.2. Influence de la durée d'immersion dans le bain mixte.....	145
<b>IV.4. Conclusion</b> .....	<b>146</b>
<b>V. DEPOTS SUR POUDRE ET CARACTERISATION DES DEPOTS</b> .....	<b>147</b>
<b>VI. CONCLUSION</b> .....	<b>150</b>
<b>VII. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>151</b>



## I. Introduction

Les joints de brasure étant élaborés en faisant fondre de la pâte à braser, ceux-ci sont élaborés par une voie que l'on peut qualifier de « liquide ». Ainsi, pour que notre étude soit la plus représentative possible, les matériaux que nous allons caractériser seront élaborés par voie liquide et ce même si leurs dimensions sont très nettement supérieures à celles des joints de brasure.

L'élaboration de matériaux composites à matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu et renfort particulaire en NiTi par la voie liquide est alors liée à la bonne mouillabilité du renfort par l'alliage liquide. En effet, pour incorporer les particules de NiTi au sein du matériau, il est nécessaire que l'alliage liquide mouille correctement la surface des particules, celles-ci devant rester à l'intérieur de l'alliage lorsque celui-ci est à l'état liquide puis à l'état solide.

Or la mouillabilité entre l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu et le NiTi est très mauvaise. Ceci a pour conséquence de rendre impossible toute incorporation de particules sans la présence d'un agent mouillant. En effet, les particules de NiTi, initialement mélangées à la poudre alliée Sn-3,8Ag-0,7Cu, sont expulsées lorsque le mélange est porté en fusion.

Pour élaborer ces matériaux composites une solution consiste alors à déposer à la surface des particules une fine couche d'un métal qui présente une bonne mouillabilité vis-à-vis de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. C'est la démarche qui a été retenue dans cette étude.

Ainsi après quelques rappels concernant la notion de mouillage, le choix du métal à déposer ainsi que le choix de la méthode pour réaliser ces dépôts seront présentés. Le dépôt d'une couche de cuivre par un procédé chimique « electroless » sera justifié. Une étude par spectroscopie de photoélectrons X permettra de suivre les évolutions de la chimie de surface après chaque étape du procédé de dépôt. Une étude en microscopie à champ proche permettra ensuite de pouvoir corrélérer les modifications microstructurales de surface avec les évolutions chimiques de surface.

### I.1. Notion de mouillage

La mouillabilité d'un solide par un liquide est généralement caractérisée par l'angle de contact  $\theta$  formé à la ligne triple du système, c'est à dire à la ligne triphasée solide-liquide-vapeur (figure IV.1). La définition du terme mouillage est alors la suivante : c'est la faculté qu'a un liquide (alliage d'apport fondu dans le cas présent), porté à une température adéquate, de s'étaler sur une surface solide (métal de base). Il y a mouillage lorsque l'angle formé par la surface du métal de base avec la tangente de la goutte d'alliage d'apport fondu est inférieur à  $90^\circ$ .

En effet, une goutte de liquide posée sur un substrat plan et horizontal peut adopter plusieurs configurations d'équilibre :

- en cas de mouillage partiel (cf. Fig. IV.1.a), elle prend la forme d'une calotte sphérique et l'angle de contact du système a une valeur finie. Les systèmes pour lesquels  $\theta > 90^\circ$  sont dits non-mouillants, ceux pour lesquels  $\theta < 90^\circ$  sont dits mouillants.
- En cas de mouillage parfait (cf. Fig. IV.1.b), le solide est recouvert par un film de liquide et l'angle de contact est nul.

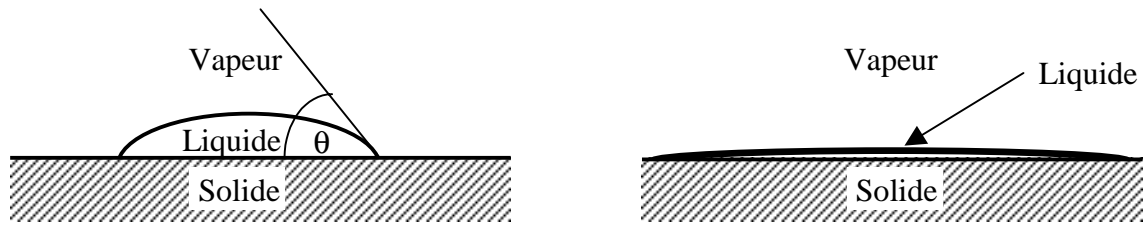


Figure IV.1 : Représentation schématique de la mouillabilité d'un solide par un liquide.

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact  $\theta$  formé par un liquide sur une surface solide idéale, c'est-à-dire parfaitement lisse et chimiquement homogène, est relié aux énergies interfaciales  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SL}$  respectivement associées aux interfaces solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide par l'équation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

L'équation de Young traduit la minimisation de l'énergie libre du système.

L'adhésion thermodynamique à une interface solide/liquide dépend de l'intensité des interactions entre les atomes des deux phases en contact. L'adhésion thermodynamique peut être caractérisée par le travail d'adhésion de Dupré :

$$W_a = -\gamma_{SL} + \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$$

qui représente l'énergie nécessaire pour séparer de manière réversible une interface solide/liquide d'aire unitaire et ainsi former deux surfaces libres solide/vapeur et liquide/vapeur d'aires unitaires (cf. Fig. IV.2).

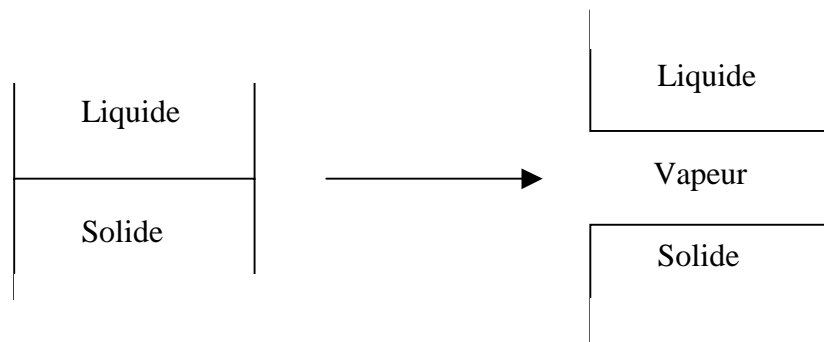


Figure IV.2 : Représentation schématique de la séparation liquide/solide.

Au cours de l'élaboration d'un matériau composite par dispersion de renforts dans une matrice liquide, la variation d'énergie libre mise en jeu ne fait pas intervenir le travail d'adhésion défini ci-dessus mais le travail d'immersion [1] :

$$W_i = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos \theta$$

En effet, l'aire des interfaces renfort/matrice augmente au détriment de l'aire de la surface libre des renforts mais l'aire de la surface libre de la matrice liquide ne varie pas au cours du processus.

Les énergies interfaciales  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{SV}$  ne sont pas mesurables directement mais en revanche les angles de contact et les énergies superficielles des liquides peuvent être obtenus expérimentalement par différentes méthodes.

Dans un système réactif, comme c'est le cas dans cette étude après avoir revêtu les particules d'un dépôt métallique, l'étalement du liquide est accompagné par un transfert de matière à travers l'interface solide/liquide. La réaction interfaciale peut être une simple dissolution du solide dans le liquide (ou une diffusion des atomes du liquide dans le solide) ou encore faire intervenir la formation d'une ou plusieurs nouvelles phases à l'interface. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir sur la cinétique d'étalement comme les défauts de la surface du solide (rugosité, hétérogénéités) les films d'oxyde présents à la surface du solide et/ou du liquide ainsi que les réactions chimiques se déroulant au sein du système pendant l'étalement et qui peuvent modifier les énergies interfaciales.

## I.2. Choix du métal à déposer

L'élaboration de matériaux composites par voie liquide, pour un système non réactif, nécessite la présence d'un agent mouillant à la surface des renforts (particules). Ce dépôt d'un agent mouillant est une réponse classique aux problèmes de mouillabilité. Il s'agit alors de revêtir les particules d'un dépôt métallique, organique ou encore d'effectuer tout autre type de traitement (par exemple à l'acide fluorhydrique) qui soit susceptible de former une couche homogène en surface présentant une bonne mouillabilité avec l'alliage liquide.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de réaliser un dépôt métallique car c'est la solution qui paraît la mieux adaptée.

Le choix du métal à déposer est dicté par les critères suivants :

- le revêtement doit être réduit à un seul élément,
- le métal doit présenter une bonne mouillabilité par l'alliage liquide Sn-3,8Ag-0,7Cu,
- le métal doit si possible être présent dans le système, c'est-à-dire que ce doit être un des métaux qui constitue l'alliage d'apport ou encore un métal fréquemment rencontré dans les assemblages électroniques pour la finition des composants ou pour les plots de report (par exemple Ni),
- le procédé de dépôt doit être le plus simple possible tout en étant parfaitement maîtrisé.

Compte tenu de ces critères, les métaux suivants peuvent être considérés comme de bons candidats : l'étain, l'argent, le cuivre et le nickel.

Cependant l'étain fut très vite écarté car sa température de fusion est trop basse (232°C). En effet, lors de l'élaboration des joints de brasure, la température maximale dépasse 240°C. A cette température le dépôt d'étain deviendrait liquide et par conséquent ne remplirait plus son rôle d'agent mouillant. D'autre part, le procédé de dépôt de l'étain (par voie chimique electroless) n'est pas approprié car celui-ci nécessite la présence préalable d'une couche de cuivre (l'étain se dépose par substitution du cuivre).

L'argent quant à lui présente une bonne mouillabilité avec l'alliage liquide. Il se trouve déjà dans l'alliage sous forme de composé intermétallique  $Ag_3Sn$ . Mais pour des commodités liées au procédé de dépôt cet alliage n'est pas retenu. En effet l'obtention de couche homogène d'argent nécessite également le dépôt préalable de cuivre. Ceci ajoute une étape supplémentaire au procédé de dépôt de cuivre et le rend encore plus complexe.

Le nickel, pour sa part, et malgré sa bonne mouillabilité et sa réactivité avec l'alliage liquide pour former des composés intermétalliques  $Ni_3Sn_4$ , est écarté pour les trop nombreuses



difficultés rencontrées lors de la mise au point d'un procédé de dépôt reproductible (précipitation des bains).

En conclusion, c'est donc le cuivre qui semble être le métal le plus approprié à remplir la fonction d'agent mouillant. Parmi tous les métaux cités c'est celui dont le dépôt est plus simple à mettre en œuvre et est le moins coûteux. Il est présent dans l'alliage mais aussi sur la plupart des plots de report des circuits imprimés. Sa mouillabilité avec les alliages à base d'étain est bonne, celui-ci réagissant avec l'étain liquide pour former des composés intermétalliques Cu-Sn.

Par conséquent, c'est le cuivre qui est retenu comme agent mouillant pour la suite de l'étude.

### **I.3. Choix de la méthode de dépôt**

Aujourd'hui de nombreuses techniques permettent de réaliser des dépôts comme par exemple la CVD (dépôt chimique en phase vapeur), la PVD (dépôt physique en phase vapeur), la projection plasma, les fluides supercritiques ou encore les méthodes chimiques et électrolytiques par voie liquide. Ces techniques ne posent aucun problème lorsqu'il s'agit de réaliser un dépôt homogène sur un substrat plan. En revanche les dépôts homogènes et uniformes sur des poudres microniques sont beaucoup plus problématiques. Il est alors nécessaire de mettre les particules en mouvement et d'assurer une agitation homogène de celles-ci de façon à ce que chaque particule puisse être revêtue de manière identique.

Dans le cas des dépôts électrolytiques, il faut qu'un contact électrique puisse s'établir sur les particules afin qu'elles remplissent leur rôle de cathode. Ceci rend très délicat voire impossible les dépôts électrolytiques sur des poudres microniques.

Les méthodes par fluide supercritique [2;3] et par CVD en lit fluidisé [4-6] permettent de réaliser des dépôts sur des poudres microniques mais ces techniques sont exclues en raison de leur coût trop onéreux.

Les dépôts chimiques « electroless » apparaissent donc comme la meilleure solution en terme de simplicité de mise en œuvre, de coût mais surtout ils apparaissent comme la meilleure solution pour obtenir des dépôts homogènes et uniformes sur des poudres [7].

D'autre part ces dépôts peuvent être réalisés à des températures proches de la température ambiante contrairement aux techniques par CVD et en milieu supercritique qui nécessite la décomposition thermique d'un précurseur.

### **I.4. Les dépôts « electroless »**

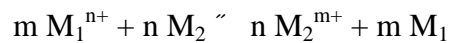
Les dépôts chimiques sont des dépôts de métaux obtenus par réaction de solutions métalliques sur un substrat et ne permettant pas d'entretenir ni la réaction de dépôt ni la catalyse de ce dépôt [8;9].

Les méthodes de dépôt electroless permettent de réaliser des dépôts métalliques à la surface de tout type de matériau en utilisant des bains chimiques appropriés et sans l'apport de courant électrique extérieur.

Ces dépôts peuvent être de deux natures :

- Les dépôts par déplacement

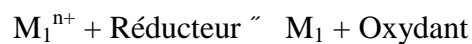
Ces dépôts sont obtenus par une réaction autocatalytique d'oxydo-réduction dans une solution contenant un métal à revêtir ( $M_2$ ) et les cations du métal à déposer ( $M_1$ ). La réaction est alors la suivante :



Si  $M_1$  est plus noble que  $M_2$ , il y a un retour aux formes thermodynamiquement stables.  $M_2$  passe en solution sous forme d'ions  $M_2^{m+}$  et les ions  $M_1^{n+}$  sont réduits à l'état  $M_1$  de métal. Pour ce type de dépôt il y a arrêt de la réaction lorsque  $M_1$  a totalement recouvert  $M_2$ . De tels revêtements sont en général très inférieurs au micron et ne possèdent pas de réelles caractéristiques mécaniques et physiques.

- Les dépôts par réduction chimique

Ces dépôts constituent la part la plus importante des procédés chimiques. Ils consistent à déposer, sur un substrat métallique ou non, un film métallique conducteur par immersion dans un bain chimique. Contrairement au procédé par déplacement, l'agent réducteur se trouve dans la solution elle-même et la réaction peut donc se poursuivre et l'épaisseur devenir importante. La réaction est la suivante :



Tout l'art du procédé par réduction chimique consiste alors à se placer en équilibre métastable, c'est-à-dire dans des conditions telles que la réduction métallique ne se produise pas spontanément, mais seulement en présence de catalyseur. Les catalyseurs de la réaction sont des métaux tels que le palladium, l'argent, le cuivre. L'activité catalytique des différents métaux est variable. Elle dépend de la surface spécifique du métal, de sa nature et de la composition du bain (nature et concentration des additifs). Par exemple dans le cas du cuivre, lorsque celui-ci a un rôle catalytique appréciable, le bain de cuivrage chimique sera de type cuivre épais, puisque la surface à métalliser conservera une activité catalytique tout au long du dépôt. Dans le cas contraire, le bain sera de type cuivre mince puisque le dépôt va retirer le caractère catalytique de la surface en masquant la couche catalytique initiale (palladium par exemple).

## II. Mécanismes réactionnels du dépôt de Cu

### II.1. Les bains de cuivrage chimique

Les formulations types des bains de cuivrage chimique sont généralement les suivantes :

- 1 sel de cuivre (généralement du sulfate de cuivre),
- 1 complexant du cuivre,
- 1 milieu de pH alcalin,
- 1 réducteur chimique,
- des stabilisants organiques, métalliques et mouillants.

Ainsi de nombreuses formulations de ces bains existent [10]. Ceux-ci contiennent généralement la formaldéhyde comme réducteur et sont toujours en milieu alcalin. La

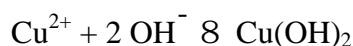
principale différence entre ces derniers réside donc dans le choix du système complexant et des stabilisants.

Principalement deux types de bain de cuivre chimique sont disponibles sur le marché : les bains au tartrate et les bains à l'EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid). Les premiers travaillent à température ambiante et forment des dépôts minces (de l'ordre du micron). Les seconds forment quant à eux des dépôts plus épais pouvant atteindre 20  $\mu\text{m}$ .

Le réducteur utilisé est la formaldéhyde HCHO. Ce dernier étant réducteur en milieu basique, un agent alcalin (la soude) est nécessaire. L'obtention du cuivre métallique est alors le résultat de la réaction d'oxydo-réduction suivante :

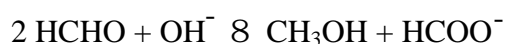


Le potentiel à l'équilibre de cette réaction étant tributaire du pH, celle-ci sera d'autant plus complète que le pH sera élevé. Mais à ces pH élevés les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ne peuvent exister, ceux-ci précipitant sous forme d'hydroxyde selon la réaction :



La formulation du bain doit donc comprendre un complexant qui maintiendra le cuivre en solution. Le complexant des ions cuivriques est également utilisé pour bloquer en partie la réaction d'oxydo-réduction en limitant la quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres disponibles. Il limite ainsi la vitesse de la réaction. Cette action est complétée par addition de très faible teneur d'agents stabilisants.

Par ailleurs une réaction parasite de dismutation de la formaldéhyde est susceptible de se développer au sein du bain. Cette réaction est la suivante :



Du méthanol entre donc généralement dans la composition du bain pour limiter cette équilibre.

## II.2. Etape de sensibilisation et d'activation

La surface des particules de NiTi n'étant pas catalytique vis à vis de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit dans le bain de cuivrage chimique, il est nécessaire d'adsorber un catalyseur à la surface des particules [11]. Le catalyseur le plus utilisé pour les dépôts chimiques de cuivre est le palladium [12-15]. Celui-ci a donc été retenu dans le cadre de notre étude. Or, son adsorption en surface nécessite l'adsorption préalable ou simultanée d'étain. Deux procédés sont alors envisageables [9] :

- Le premier procédé se décompose en deux étapes successives. La première étape dite de « sensibilisation » se fait par immersion du substrat dans une solution acide contenant du chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) pendant un temps variable. Le substrat est ensuite rincé à l'eau distillée. La seconde étape, dite phase « d'activation », suit immédiatement la phase de sensibilisation et consiste à immerger le substrat dans une

solution acide contenant du chlorure de palladium ( $\text{PdCl}_2$ ). Un rinçage à l'eau distillée est effectué après cette étape d'activation.

- Le second procédé permet pour sa part de réaliser les étapes de sensibilisation et d'activation dans le même bain. Le processus consiste alors à immerger le substrat dans une solution mixte contenant du chlorure d'étain et du chlorure de palladium. Cette opération conduit à l'adsorption d'espèces inactives en raison de la fixation de Sn(II) sur le palladium ce qui masque l'activité catalytique de ce dernier. Une phase « d'accélération », qui consiste à immerger les échantillons dans une solution acide, permet l'élimination d'une part des ions Sn(II) et d'autre part du palladium en excès qui pourrait entraîner la décomposition prématurée du bain de cuivrage.

Au cours de notre étude, ces deux types de procédé ont été utilisés. Mais avant de réaliser les différentes étapes qui conduisent au dépôt de cuivre, un traitement des poudres dans une solution de désoxydation à base d'acide sulfamique  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  est nécessaire. La surface des poudres est alors attaquée chimiquement ce qui permet de dissoudre la couche d'oxyde présente en surface. La surface des poudres est ainsi rendue micro-poreuse, ce qui permet par la suite d'améliorer l'adhérence des espèces déposées. En effet, il a été observé expérimentalement que sans cette étape de désoxydation il n'était pas possible d'obtenir un dépôt satisfaisant. Ceci provient certainement dans ce cas d'un manque d'adhérence entre le palladium et le substrat. La composition du bain de désoxydation est la suivante :

Solution acide\* : 100 ml/l

$\text{H}_2\text{O}_2$  : 450 ml/l

Eau distillée

\* Cette solution acide à base d'acide sulfamique nous est fournie par la société AMT. Sa composition exacte ne nous est pas communiquée. Elle a été spécialement conçue pour dissoudre la couche d'oxyde présente en surface de l'alliage NiTi, celle-ci n'attaquant pas par la suite l'alliage lui-même.

La composition des bains utilisés pour le procédé de métallisation en deux étapes est donnée ci-dessous. Il est à noter que ces bains sont préparés par nos propres soins.

1) Sensibilisation :

$\text{SnCl}_2$  : 10 g/l

HCl, d : 1,17 : 40 ml/l

Eau distillée

Température ambiante

Durée d'immersion: 3 min

2) Activation :

$\text{PdCl}_2$  : 0,25 g/l

HCl, d: 1,17: 2,5 ml/l

Eau distillée

Température ambiante

Durée d'immersion : 3 min

3) Cuivrage chimique :

Sel métallique : Sulfate de cuivre -  $\text{CuSO}_4$  - : 10 g/l

Complexant : Tartrate de sodium et de potassium -  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$  - : 50 g/l

Soude – NaOH - : 10 g/l

Réducteur : Formaldéhyde – HCOH - : 15 ml/l

Température ambiante

Durée d'immersion : 3 min

Des rinçages à l'eau distillée sont effectués entre chaque bain.

En ce qui concerne le procédé de métallisation en une étape, la mise au point des différents bains étant beaucoup plus délicate, nous avons opté pour une gamme de bains commerciaux. Ces bains, fabriqués par la société SHIPLEY, font partie de la gamme de métallisation cuivre chimique épais Cuposit 251. Leur composition exacte n'est pas donnée par le fournisseur. Quatre bains successifs sont utilisés pour ce procédé.

1) PRE-DIP 3340

Ce bain est constitué de la base acide du bain CATALYST 3344. Son rôle principal est de protéger ce dernier des pollutions par entraînement.

Durée d'immersion : 3 min

Température ambiante

2) CATALYST 3344 (Bain mixte étain-palladium)

Chlorure stanneux : 12 g/l

Chlorure de palladium : 8g/l

Durée d'immersion : 8 min

Température : 40-50°C

3) ACCELERATEUR 19 H

Solution acide

Durée d'immersion : 8 min

Température : 20°C

4) CUPOSIT 251

Bain de cuivrage chimique stabilisé à l'EDTA (complexant).

Cuivre : 2g/l

NaOH : 7,5 g/l

HCHO : 3g/l

EDTA : 35 g/l

Durée d'immersion : variable en fonction de l'épaisseur de cuivre souhaitée

Température: 40-50°C

Agitation modérée par air

Des rinçages à l'eau distillée sont effectués entre chaque étape.

### II.3. Réaction en jeu dans le bain de cuivre

Toutes les étapes sont représentées figure IV.3. Dans un premier temps (1), la formaldéhyde réagit avec les ions  $\text{OH}^-$  en solution pour former l'anion  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-$ . Cette étape est suivie

d'une adsorption dissociée d'hydrogène et d'espèce  $\text{CH}(\text{OH})\text{O}^-$  sur le palladium (2). Enfin ce groupement  $\text{CH}(\text{OH})\text{O}^-$  subit une oxydation par un ion  $\text{OH}^-$  provenant de la solution. Cette oxydation conduit à la désorption de l'espèce  $\text{CHOO}^-$  et à l'apparition d'un électron. Celui-ci permettra la réduction du cuivre à la surface du palladium(4). Ensuite, lorsque le palladium est recouvert, la croissance du dépôt de cuivre se poursuit sur le cuivre lui même car c'est un catalyseur de la réaction.

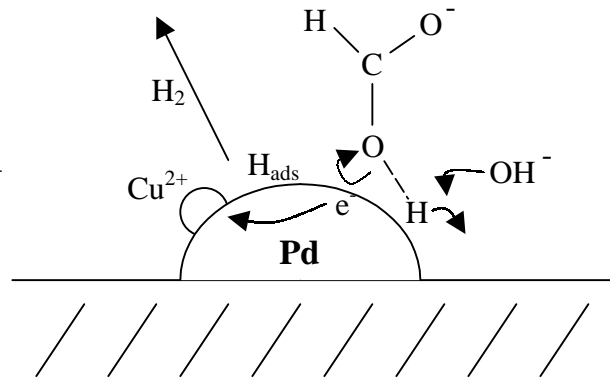
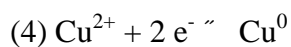


Figure IV.3 : Mécanismes généraux liés au dépôt de cuivre en présence de catalyseur [16].

### III. Etude par XPS de la germination et de la croissance du dépôt

#### III.1. Introduction

Cette étude par spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*) a été effectuée dans le but de comprendre les mécanismes de germination et de croissance du dépôt métallique de cuivre sur les particules de NiTi. La clé du processus de métallisation étant de parvenir à faire adhérer correctement le métal déposé sur le substrat, il s'avère nécessaire d'étudier chaque étape du procédé de dépôt en s'attachant plus particulièrement à comprendre comment l'étain et le palladium interagissent avec la surface des particules.

L'utilisation de l'XPS va ainsi nous donner accès à la nature des différentes espèces chimiques présentes à la surface des particules après chaque étape du procédé de dépôt. Ceci nous permettra d'envisager les différents types de liaisons entre toutes ces espèces et ainsi d'évaluer l'adhésion de ces dernières. Nous nous attacherons aussi à mettre en évidence les différences entre les deux procédés de sensibilisation-activation, à savoir le procédé en deux étapes et le procédé en une étape décrits précédemment.

L'adhérence des différentes espèces étant également liée à l'état de surface du substrat, l'évolution de celui-ci après les différentes étapes du traitement de métallisation sera étudiée. Cette étude réalisée par microscopie à champ proche fera l'objet du paragraphe IV. Elle permettra, en complément de l'étude par XPS, de mieux comprendre les mécanismes de germination et de croissance des différentes espèces.

Mais intéressons nous tout d'abord à l'analyse de la chimie de surface de nos échantillons.

### III.2. Généralités

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'analyse, en énergie, des électrons émis par une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'obtenir des spectres représentant la variation du nombre de photoélectrons émis par seconde en fonction de leur énergie cinétique ou de leur énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi. Ainsi à partir des pics détectés sur les spectres, elle donne accès directement à l'énergie de liaison des niveaux de cœur des différentes espèces présentes dans l'échantillon. Cette énergie de liaison étant spécifique à chaque atome, cette technique permet l'identification et le dosage semi qualitatif des éléments en présence et renseigne sur l'état chimique des composés. En effet, si l'atome est engagé dans un composé, les niveaux de cœur, bien que ne participant pas à la formation de la liaison chimique (établie par les électrons de valence) réagissent à toute modification de l'environnement électronique, en particulier ils subissent des variations d'énergie d'orbitale. Le décalage des pics qui en résulte renseigne donc sur l'état chimique de l'espèce considérée.

Les effets chimiques provoquent ainsi le plus souvent un élargissement du pic principal associé à un élément. Cet élargissement est dû à la convolution de différents pics représentant chacun un environnement chimique particulier. Il est donc primordial de décomposer un pic en ses différentes composantes chimiques afin de connaître les participations respectives de chacune d'elles à l'enveloppe du pic principal. C'est ce qui est effectué lors de l'exploitation des spectres.

### III.3. Partie expérimentale

Les spectres XPS ont été acquis à l'aide d'un appareil VG ESCALAB 220i-XL de source monochromatique de rayons X  $Al_{K\alpha}$  d'énergie 1486,6 eV. Le taille du faisceau est d'environ  $100 \mu m^2$  ce qui, dans notre cas, entraîne l'analyse simultanée de la surface de plusieurs particules, celles-ci ayant un diamètre moyen de 8,5  $\mu m$ . A l'aide de cette technique, et dans le cas de nos échantillons, seule une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 1 et 2 nm est analysée. Tous les spectres ont été référencés par rapport au pic C 1s du carbone de contamination, d'énergie 284,5 eV.

Cinq types d'échantillons ont été analysés. Il s'agit tout d'abord de poudres de NiTi avant l'étape de désoxydation, c'est-à-dire telles qu'elles nous sont délivrées par le fournisseur. Puis dans le cadre du procédé de sensibilisation-activation en deux étapes il s'agit de poudres de NiTi :

- après 3 min d'immersion dans le bain de sensibilisation;
- après l'étape de sensibilisation et 3 min d'immersion dans le bain d'activation;

Enfin dans le cadre du procédé de sensibilisation-activation en une étape il s'agit de poudres de NiTi :

- après 8 min d'immersion dans le bain mixte;
- après traitement dans le bain mixte et 8 min d'immersion dans le bain d'accélération.

Lors des expériences, les échantillons subissent un bombardement ionique à l'argon d'énergie 3 keV. Le taux de décapage est voisin de 5 nm/min, ce qui permet de réaliser des analyses en profondeur. Chaque durée de bombardement étant représentative d'une épaisseur décapée, il est ainsi possible de suivre l'évolution de la chimie de surface en fonction des épaisseurs

analysées. La surface étant bombardée sur une zone de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  et la taille de la zone analysée étant de  $100 \text{ }\mu\text{m}^2$ , les artefacts liés aux bordures de zones et à la rugosité sont limités. Cependant le taux de décapage des différentes espèces qui constituent un même échantillon est rarement identique. En effet, il est établi que certaines espèces subissent un bombardement préférentiel. C'est par exemple le cas de l'oxygène lorsque celui-ci est lié au titane dans l'oxyde  $\text{TiO}_2$  [17]. Ce phénomène devra être pris en compte lors de l'interprétation des résultats.

Sur chaque échantillon, un premier spectre de survol permet de mettre en évidence toutes les espèces chimiques en présence. Ensuite la fenêtre en énergie est réduite autour de chaque espèce chimique détectée pour augmenter la résolution et la précision des résultats. C'est ainsi que pour nos échantillons les spectres caractéristiques du chlore (Cl 2p : 195-215 eV), du carbone (C 1s : 276-294 eV), du palladium (Pd 3d : 320-350 eV), du titane (Ti 2p : 430-460 eV), de l'étain (Sn 3d : 470-500 eV), de l'oxygène (O 1s : 522-542 eV) et du nickel (Ni 2p : 840-885 eV) ont été enregistrés en mode haute résolution ( $\Delta E = 0,36 \text{ eV}$ ). Lorsque certains de ces éléments n'ont pas été enregistrés, c'est qu'ils étaient absents sur le spectre de survol.

Les spectres sont ensuite décomposés en plusieurs composantes suivant un modèle Gaussien/Lorentzien, en tenant compte de leur largeur à mi-hauteur, de l'intensité et de la position en énergie des pics. Une analyse de type NLLSF (« Non Linear Least Square Fitting ») permet cette décomposition lorsqu'il s'agit d'un profil en profondeur.

Il est important de noter que les logiciels utilisés pour le traitement des données trouveront toujours des composantes s'ajustant parfaitement à la courbe expérimentale, mais ces composantes ne représenteront pas obligatoirement la réalité chimique. Il apparaît ainsi évident que le choix de la position en énergie de chaque composante est déterminant et que celui-ci doit reposer sur des critères chimiques raisonnés. Une bonne connaissance des échantillons étudiés est donc nécessaire.

Enfin l'identification des pics est réalisée à l'aide de bases de données XPS regroupant toutes les valeurs des énergies de liaison associées à chaque espèce chimique disponibles dans la littérature. Ces valeurs peuvent être trouvées sur le site de VG scientifique : [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com). L'identification est également réalisée à l'aide d'éléments analysés par le même appareillage. Néanmoins il peut, dans des cas particuliers, s'avérer délicat d'attribuer certains pics, l'énergie de liaison associée à une même espèce pouvant varier de plusieurs dixièmes d'eV voire plusieurs eV selon les auteurs. La valeur de l'énergie de liaison associée à l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  peut être prise comme exemple, celle-ci variant selon les auteurs entre 457 eV et 459 eV. Il en est de même pour les pics de l'oxygène et le spectre de cet élément ne servira principalement, dans le cadre de notre étude, qu'à mettre évidence la présence de liaisons métal-oxygène.

### III.4. Résultats

Pour les cinq échantillons étudiés, les valeurs des énergies de liaison associées à chaque espèce sont présentées dans des tableaux. Dans ces tableaux, la durée du bombardement ionique ainsi qu'une estimation de l'épaisseur décapée correspondante sont mentionnées. Pour chaque élément les énergies de liaison associées à chaque composante issue de la décomposition du pic principale sont reportées. Le terme entre parenthèses désigne la largeur à mi-hauteur du pic (en eV) et le terme en gras désigne le rapport entre les aires normalisées du pic correspondant à la composante considérée et du pic principal. Ce rapport est exprimé en pourcent et traduit ainsi les proportions atomiques respectives des différentes espèces pour un élément donné.



### III.4.1. Poudre de NiTi

#### Avant bombardement ionique :

La figure IV.4 présente un spectre général de photoémission de la surface d'un échantillon de poudre de NiTi avant le bain de désoxydation. La première observation à partir de ce spectre est l'absence de pic caractéristique du Ni qui traduit l'absence de Ni en surface. Les éléments dominants en surface sont le carbone et l'oxygène, le titane étant présent à faible concentration.

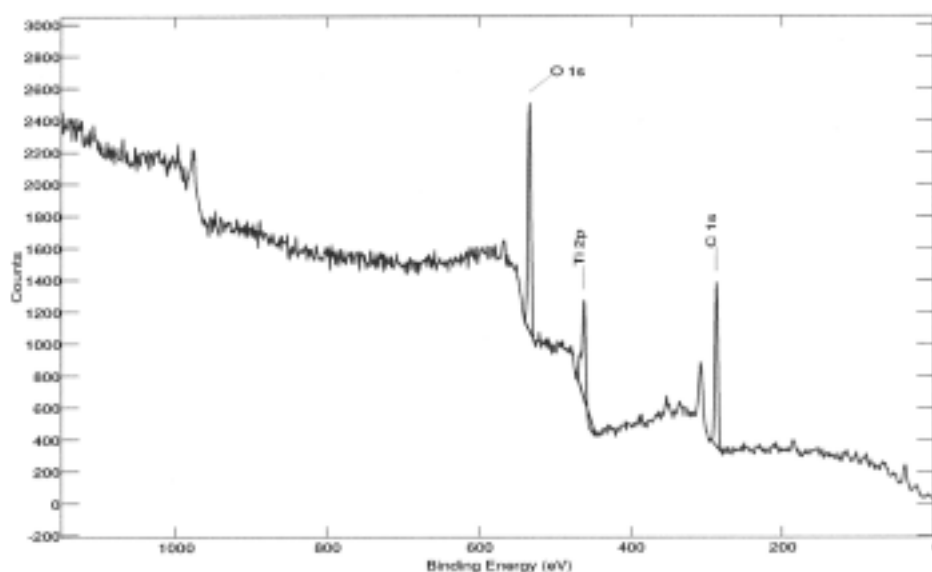


Figure IV.4 : Spectre complet XPS de l'échantillon de NiTi avant bombardement ionique.

Les pics du carbone sont localisés autour de 284,6 eV, 286,6 eV et 288,2 eV. Ils sont généralement attribués aux liaisons C-C, C-O et C=O et sont dus à une contamination de surface.

Trois pics sont issus de la décomposition du spectre O 1s de l'oxygène. Le pic de plus basse énergie (529,58 eV) est attribué à l'oxygène provenant de  $TiO_2$  alors que les pics à 531,64 eV et à 533,74 eV peuvent également être attribués à une liaison métal-oxyde mais aussi aux liaisons C=O.

Pour toute la suite de l'étude XPS les évolutions des spectres du carbone et de l'oxygène en fonction de la durée du bombardement ionique ne seront pas discutées. Ainsi, il ne sera fait référence à ces éléments que lorsque cela s'avère nécessaire et permet de confirmer une hypothèse.

La décomposition des pics du titane conduit à deux pics. Le premier, d'énergie 456,6 eV, est attribué au titane caractéristique de l'oxyde  $Ti_2O_3$  alors que le second est attribué au titane caractéristique de l'oxyde  $TiO_2$ .

Le tableau IV.1 présente l'évolution des valeurs des énergies associées à chaque élément en fonction de la durée du bombardement ionique. Les évolutions du nickel et du titane sont décrites ci-dessous.

**Tableau IV.1** : Energies de liaison (en eV) des différents éléments de l'échantillon NiTi.

Durée du bombardement ionique	C 1s	O 1s	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>
0 sec	284,65 (1,6) <b>40</b>	529,58 (1,3) <b>21</b>	456,68 (1,6) <b>54</b>	
	286,67 (1,6) <b>50</b>	531,64 (2,5) <b>67</b>	458,40 (1,7) <b>46</b>	
	288,24 (1,6) <b>10</b>	533,74 (1,5) <b>12</b>		
90 sec (7 nm)	284,73 (1,2) <b>33</b>	531,21 (1,7) <b>60</b>	454,99 (1,2) <b>12</b>	853,37 (1,2) <b>50</b>
	285,51 (1,6) <b>53</b>	532,72 (1,6) <b>25</b>	456,08 (1,2) <b>33</b>	854,48 (2,6) <b>50</b>
	287,07 (1,8) <b>14</b>	534,08 (1,9) <b>15</b>	457,03 (1,2) <b>55</b>	
390 sec (32 nm)			454,80 (1,0) <b>59</b>	853,30 (1,1) <b>80</b>
			455,91 (1,0) <b>29</b>	854,53 (2,2) <b>20</b>
			457,06 (1,0) <b>12</b>	
690 sec (60 nm)	282,83 (1,3) <b>33</b>	530,80 (1,3) <b>65</b>	454,77 (0,9) <b>55</b>	853,29 (1,0) <b>72</b>
	284,72 (1,4) <b>53</b>	532,14 (1,5) <b>27</b>	455,81 (0,9) <b>29</b>	854,12 (2,4) <b>28</b>
	285,60 (1,8) <b>33</b>	533,89 (1,5) <b>8</b>	456,80 (0,9) <b>16</b>	

**Après bombardement ionique :****a) Nickel**

Le pic caractéristique du nickel apparaît après avoir décapé une couche d'environ 7 nm d'épaisseur. Celui-ci peut être décomposé en deux pics : un pic à basse énergie (853,3 eV), qui est attribué au Ni caractéristique du NiTi, et un pic d'énergie plus élevée autour de 854,4 eV qui est attribué au Ni caractéristique de l'oxyde de nickel NiO [18-20]. Il est observé que le rapport entre le Ni caractéristique du NiTi et le Ni caractéristique de l'oxyde NiO augmente lorsque la durée du bombardement ionique augmente. Cependant l'épaisseur de la couche comprenant cet oxyde doit être supérieure à 60 nm, celui-ci n'ayant toujours pas été éliminé après 690 sec de bombardement ionique.

**b) Titane**

Le bombardement ionique entraîne une modification des valeurs des énergies associées au titane. Après 90 sec de bombardement la décomposition du spectre du titane conduit à trois pics alors que seulement deux pics étaient nécessaires pour l'échantillon avant bombardement ionique.

Le pic de plus basse énergie, autour de 454,8 eV, est attribué au titane caractéristique du NiTi [18-20].

La proportion de Ti associée à ce pic augmente lorsque la durée du bombardement augmente. Les deux pics caractéristiques des oxydes de titane Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> à 456,6 eV et 458,4 eV ont quant à eux disparu et sont remplacés par un pic autour de 456 eV et un pic autour de 457 eV.

Le pic autour de 456 eV est attribué à un oxyde de titane non stœchiométrique de type  $\text{TiO}_x$  dû au bombardement préférentiel de l'oxygène lors du décapage alors que le pic autour de 457 eV est attribué à l'oxyde  $\text{TiO}_2$ .

Après 690 sec de bombardement ces trois pics sont toujours observés. Cependant le pic d'énergie 454,7 eV peut cette fois être attribué au titane caractéristique du NiTi mais aussi au titane caractéristique du carbure de titane TiC. En effet, l'apparition au sein du spectre du carbone d'un pic d'énergie 282,8 eV caractéristique d'une liaison Ti-C confirme la présence de ce composé. Ce carbure est ainsi probablement dû à une contamination des poudres lors de leur élaboration.

### Conclusion

Les poudres de NiTi sont recouvertes d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur est supérieure à 60 nm. En effet, un décapage de 690 sec n'est pas suffisant pour éliminer totalement les différents oxydes.

En surface, elles sont constituées d'oxydes de titane  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Légèrement sous cette surface se trouve une couche mixte comprenant de l'oxyde de nickel NiO, de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Enfin, en se rapprochant de l'interface métal-oxyde, du carbure de titane TiC est mis en évidence. Une représentation schématique de la chimie de surface de ces poudres est ainsi représentée figure IV.5.

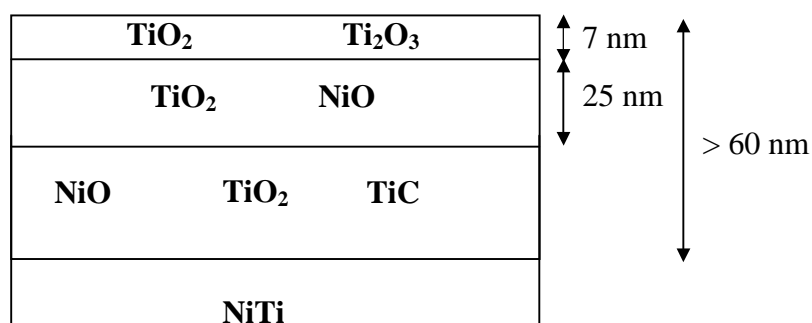


Figure IV.5 : Etat de surface des poudres de NiTi.

Mais la surface de ces poudres de départ n'est pas suffisamment réactives pour adsorber des espèces chimiques. Ceci est dû à la présence de la couche épaisse d'oxyde en surface. En effet, sans une étape de désoxydation, il est observé expérimentalement qu'il est impossible de réaliser un dépôt chimique de cuivre sur ce type de poudre. Ainsi sous l'action du bain de désoxydation, l'oxyde de surface préexistant est solubilisé et il est remplacé par une couche de passivation de structure nouvelle et peu épaisse.

Le but des sections qui suivent est maintenant de comprendre comment, lors des traitements dans les différents bains, l'étain et le palladium interagissent avec la surface des poudres. En effet, les liaisons entre les différentes espèces doivent être fortes pour assurer une bonne adhésion du dépôt.

### III.4.2. Effet des traitements de sensibilisation et d'activation

#### Remarque

L'ensemble de l'étude XPS montre que les espèces Ti et Ni ne sont pas ou peu affectées par l'adsorption d'étain et/ou de palladium en surface des poudres de NiTi. Ainsi, l'évolution de ces deux espèces sera présentée de façon générale. Cependant, dans certain cas précis, l'évolution chimique de ces deux espèces pourra être rediscutée au cours des études.

#### Pics caractéristiques du titane :

Le pic principal du titane après bombardement ionique est généralement, de part sa forme, très compliqué à décomposer. Sa décomposition donne naissance à de nombreuses composantes qu'il est parfois difficile d'attribuer. Voici donc dans le cadre de cette étude l'attribution qui a été faite en fonction des différentes énergies de liaisons.

Le pic attribué au NiTi est situé autour de 454,4 eV. Ce pic a une énergie supérieure à celle du pic du titane métallique, celui-ci étant localisé autour de 453,8 eV. Le pic caractéristique de l'oxyde  $Ti_2O_3$  est situé autour de 456 eV. Celui-ci n'est observé qu'en surface avant bombardement ionique. Ensuite tous les pics d'énergie comprise entre 458 eV et 459,5 eV sont attribués à l'oxyde  $TiO_2$ . Enfin les pics d'énergie comprise entre 456 eV et 458 eV observés après bombardement ionique seront attribués à des oxydes non stœchiométriques de type  $TiO_x$ . Ces oxydes non stœchiométriques sont le résultat d'un bombardement préférentiel de l'oxygène des liaisons Ti-O lors du décapage qui entraîne la réduction du titane. Ces pics doivent donc être considérés comme des artefacts induits lors du bombardement ionique.

#### Pics caractéristiques du nickel :

Dans le cas des échantillons étudiés, le pic du nickel est beaucoup moins compliqué à décomposer que celui du titane. Le pic caractéristique du NiTi est situé à 853,3 eV. Il est supérieure en énergie au pic caractéristique du nickel métallique qui se situe autour de 852,2 eV. L'oxyde NiO présente quant à lui une composante caractéristique d'énergie 854,6 eV. Il n'est pas détecté à la surface des poudres avant bombardement ionique. Enfin l'hydroxyde de nickel  $Ni(OH)_2$  qu'il est possible d'observer est situé autour de 855,2 eV.

- D'autre part il est à noter que pour les quatre échantillons dont l'analyse est décrite ci-dessous, le taux de recouvrement par la ou les espèces déposées n'est pas de 100 %. En effet les pics du nickel et du titane caractéristiques du NiTi sont toujours observés. L'épaisseur de la couche analysée par XPS étant voisine de 1 à 2 nm pour ce type d'échantillon, les pics caractéristiques du NiTi avant bombardement ionique ne peuvent provenir que de zones non recouvertes.

- Enfin les représentations schématiques qui sont proposées dans les paragraphes suivants n'ont pour but que de représenter une zone ponctuelle de la surface où différentes espèces se trouvent adsorbées. Elles ne prétendent en aucun cas représenter la totalité de la surface de l'échantillon. D'autre part, ne sont reportées sur ces schémas que les espèces supposées majoritaires. En effet, compte tenu du type d'échantillon et du fait que ceux-ci ne sont pas totalement recouverts, il n'est pas possible de décrire rigoureusement l'état chimique de la surface.

### III.4.2.1. Traitement en deux étapes

#### III.4.2.1.1. Effet du bain de sensibilisation

Le tableau IV.2 présente les énergies de liaison associées à chacun des éléments, avant et après bombardement ionique, dans le cas de poudre de NiTi ayant subi le traitement de sensibilisation dans un bain contenant du chlorure d’étain. Il s’agit alors de comprendre comment l’étain interagit avec la surface des particules de NiTi.

Tableau IV.2 : Energies de liaison (en eV) des différents éléments de l’échantillon NiTi–Sn.

Durée du bombardement ionique	C 1s	O 1s	Cl 2p <sub>3/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>
0 sec	284,43	530,34	198,53	485,50	454,48	
	(1,8) <b>55</b>	(1,7) <b>42</b>	(1,4) <b>48</b>	(2,1) <b>15</b>	(1,2) <b>3</b>	
	285,96	531,60	199,67	487,44	456,44	
	(1,8) <b>36</b>	(1,7) <b>37</b>	(1,4) <b>52</b>	(2,1) <b>85</b>	(1,4) <b>11</b>	
180 sec (15 nm)	288,78	532,94			458,96	
	(1,8) <b>9</b>	(1,7) <b>21</b>			(1,8) <b>86</b>	
		531,06		485,35	454,87	853,43
		(1,3) <b>55</b>		(1,2) <b>43</b>	(1,1) <b>17</b>	(1,1)
1000 sec (80 nm)		532,09		487,43	455,89	
		(2,4) <b>45</b>		(1,8) <b>57</b>	(1,1) <b>18</b>	
					457,00	
					(1,1) <b>29</b>	
				459,27		
				(1,1) <b>36</b>		
			485,24	454,69	853,37	
			(1,3)	(1,0) <b>54</b>	(1,2)	
				455,64		
				(1,0) <b>24</b>		
				456,51		
				(1,0) <b>16</b>		
				457,67		
				(1,0) <b>6</b>		

Avant bombardement ionique, c’est-à-dire sur la surface des poudres après séchage, cet échantillon se singularise par l’absence de pic relatif au nickel et la présence d’un pic attribué au chlore.

L’évolution des différentes espèces est discutée ci-dessous.

### a) Chlore

La décomposition du spectre du chlore conduit à deux pics. Le premier, d'énergie de liaison la plus basse (198,53 eV) est attribué à l'espèce SnCl<sub>2</sub>, alors que le second est attribué à des espèces Cl-C-O. Cependant la concentration atomique en chlore étant très faible (de l'ordre de 1 %), celui-ci ne sera pas considéré comme prépondérant lors du procédé d'adsorption de l'étain sur le NiTi. Il sera plutôt considéré comme une contamination induite par un rinçage non parfait.

### b) Etain

Deux pics sont issus de la décomposition du spectre de l'étain avant bombardement ionique. Le pic de basse énergie (485,5 eV) correspond à l'étain sous forme métallique alors que le pic à 487,4 eV peut être attribué à l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> et/ou au chlorure d'étain SnCl<sub>2</sub>. Après 180 sec de bombardement ces deux pics sont toujours observés mais la quantité d'étain métallique augmente. D'autre part, le signal relatif au chlore ayant disparu, le pic à 487,4 eV est alors attribué à l'étain sous forme oxydée SnO<sub>2</sub>. Ce pic d'énergie 487,4 eV disparaît pour une durée de bombardement de 1000 sec. Il ne reste alors plus que de l'étain métallique.

### Conclusion

Après le traitement de sensibilisation, la surface des particules est constituée d'une couche d'oxyde d'étain et dans une très faible proportion de chlorure d'étain et d'étain métallique. En surface l'étain est donc principalement chimisorbé sous forme oxydée Sn<sup>2+</sup>. En effet, étant donné que les poudres sont rincées à l'eau distillée après l'étape de sensibilisation, il est peu probable que des espèces faiblement liées à la surface (physisorbées) soient encore présentes. D'autre part, la chimisorption par l'intermédiaire des ions Cl<sup>-</sup> est certainement d'importance très réduite dans la mesure où seules des traces de chlore sont détectées sur les spectres XPS.

La couche d'oxyde d'étain observée peut quant à elle être due :

- au procédé d'adsorption des ions Sn<sup>2+</sup> sur la surface. Ceux-ci vont venir se fixer sélectivement sur des atomes d'oxygènes présents en surface pour former une couche d'oxyde SnO<sub>2</sub>.
- à une contamination de l'échantillon, celui-ci étant exposé à l'air entre le traitement de sensibilisation et l'analyse XPS.
- à la non stabilité de l'étain métallique en milieu aqueux.

Sous cet oxyde d'étain se trouve de l'étain métallique. Il semble donc que les ions Sn<sup>2+</sup>, issus de la solution de sensibilisation, soient réduits en Sn<sup>0</sup> à la surface des particules pendant l'immersion dans le bain de sensibilisation. Compte tenu des espèces présentes et des valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des différents couples, il est possible d'envisager la réduction des ions Sn<sup>2+</sup> par le titane provenant du NiTi. La réaction est alors la suivante :



La réaction d'oxydo-réduction avec le nickel provenant du NiTi peut également être envisagée mais celle-ci est moins favorisée de part la différence de potentiel plus faible entre

les deux couples. D’autre part, il a été constaté que le nickel est souvent absent ou présent à faible concentration en surface donc celui-ci est beaucoup moins disponible pour réagir avec les ions  $\text{Sn}^{2+}$ .

Remarque : Pour ce raisonnement, nous nous sommes basés sur les potentiels d’oxydo-réduction des couples  $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  et  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  en solution. Or, dans le cas présent le titane et le nickel n’existent pas à l’état métallique, mais sont engagés dans des liaisons Ti-Ni. Il est donc peu probable qu’ils aient la même réactivité que les couples  $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ . Néanmoins, nous avons quand même considéré, dans une première approximation, les valeurs de ces couples afin d’expliquer la réduction de l’étain en surface.

La figure IV.6 propose une représentation schématique de la surface des particules après traitement de sensibilisation.

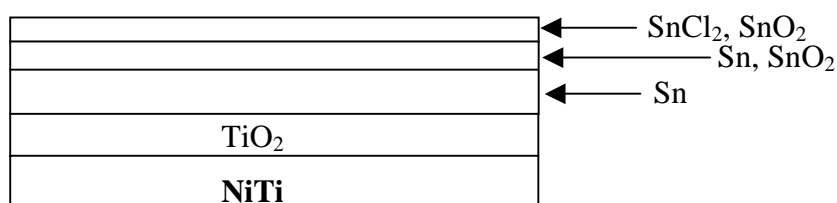


Figure IV.6 : Etat de surface des particules après le traitement de sensibilisation.

### III.4.2.1.2. Effet des bains de sensibilisation et d’activation

Le tableau IV.3 présente l’évolution des énergies de liaison des différents éléments en fonction des durées du bombardement ionique pour un échantillon de poudre de NiTi ayant subi les traitements de sensibilisation et d’activation. Il s’agit maintenant de comprendre comment le palladium provenant de la solution d’activation interagit avec la couche d’étain préalablement déposée.

Avant bombardement ionique, la surface de cet échantillon est caractérisée par l’absence de chlore et de nickel. L’absence de chlore traduit le fait que cette espèce n’intervient pas dans le processus d’adsorption du palladium. D’autre part, le chlorure d’étain présent en surface après le traitement de sensibilisation a très certainement été re-solubilisé dans le bain d’activation.

Les évolutions du palladium, de l’étain, sont discutées ci-dessous.

#### a) Palladium

Avant bombardement ionique, deux pics sont issus de la décomposition du spectre du palladium. Le pic d’énergie la plus basse à 334,3 eV est attribué au palladium métallique sous forme de film mince [21] alors que le pic d’énergie 336,5 eV est attribué au palladium sous forme oxyde PdO [22]. Lors du bombardement ionique le rapport métal/oxyde diminue pour finalement conduire à la disparition complète du palladium sous forme métallique pour une durée de 1000 sec.

**Tableau IV.3** : Energies de liaison (en eV) des différents éléments de l'échantillon NiTi–Sn-Pd.

Durée du bombardement ionique	C 1s	O 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>
0 sec	282,88	530,90	334,33	485,28	454,80	
	(1,6) <b>4</b>	(1,4) <b>49</b>	(1,9) <b>40</b>	(1,1) <b>52</b>	(1,1) <b>5</b>	
	284,65	532,52	336,54	487,17	455,92	
	(1,5) <b>55</b>	(1,4) <b>37</b>	(1,9) <b>60</b>	(1,5) <b>33</b>	(1,5) <b>10</b>	
	285,00	534,25		487,85	456,97	
	(1,6) <b>8</b>	(1,6) <b>14</b>		(1,6) <b>4</b>	(1,4) <b>14</b>	
	285,98			489,16	459,55	
	(1,9) <b>25</b>			(1,6) <b>11</b>	(1,8) <b>71</b>	
288,67						
(1,7) <b>8</b>						
180 sec (15 nm)	282,88	530,90	334,33	485,28	454,80	853,37
	(1,6) <b>18</b>	(1,4) <b>60</b>	(1,9) <b>20</b>	(1,1) <b>25</b>	(1,1) <b>28</b>	(1,2) <b>84</b>
	284,65	532,52	336,54	487,17	455,92	854,65
	(1,5) <b>15</b>	(1,4) <b>30</b>	(1,9) <b>80</b>	(1,5) <b>45</b>	(1,5) <b>22</b>	(2,5) <b>16</b>
	285,00	534,25		487,85	456,97	
	(1,6) <b>64</b>	(1,6) <b>10</b>		(1,6) <b>25</b>	(1,4) <b>16</b>	
	285,98			489,16	459,55	
	(1,9) <b>3</b>			(1,6) <b>5</b>	(1,8) <b>34</b>	
1000 sec (80 nm)	282,88	530,90	336,54	487,17	454,80	853,37
	(1,6) <b>48</b>	(1,4) <b>80</b>	(1,9)	(1,5) <b>35</b>	(1,1) <b>40</b>	(1,2) <b>90</b>
	285,00	532,52		487,85	455,92	854,65
	(1,6) <b>52</b>	(1,4) <b>18</b>		(1,6) <b>65</b>	(1,5) <b>26</b>	(2,5) <b>10</b>
		534,25			456,97	
		(1,6) <b>2</b>			(1,4) <b>17</b>	
					459,55	
					(1,8) <b>17</b>	

### b) Etain

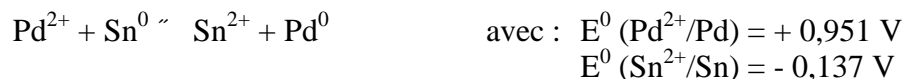
Avant bombardement ionique, quatre pics sont issus de la décomposition du spectre de l'étain. Le pic d'énergie 485,2 eV est attribué à l'étain sous forme métallique. Les pics autour de 487,1 eV et 487,8 eV peuvent quant à eux être attribués à l'étain sous forme oxyde (SnO, SnO<sub>2</sub>) alors que le pic à 489,1 eV n'est pas attribué. Après 180 sec de bombardement ces quatre pics sont toujours présents et seul le rapport entre les concentrations des différentes espèces est modifié. Finalement après 1000 sec de bombardement la décomposition du spectre de l'étain ne conduit plus qu'à deux pics aux énergies 487,1 eV et 487,8 eV associés à l'étain sous forme oxyde.

La disparition du pic d'énergie 489,1 eV peut être liée à la disparition du pic caractéristique du palladium métallique. Ainsi ce pic qui n'a pas été attribué pourrait être caractéristique d'une liaison Sn-Pd. Cependant cette hypothèse ne peut être vérifiée car aucune donnée bibliographique n'a pu être trouvée sur les nombreux intermétalliques Sn-Pd.



### Conclusion

L’étape d’activation permet l’adsorption de palladium métallique. En considérant les potentiels d’oxydo-réduction des couples Pd<sup>2+</sup>/Pd et Sn<sup>2+</sup>/Sn en solution, il est probable que le palladium métallique soit le résultat d’une réaction d’oxydo-réduction entre les ions Pd<sup>2+</sup> provenant de la solution d’activation et l’étain métallique préalablement déposé à la surface des particules. La réaction est alors la suivante :



Cette hypothèse est confortée par la disparition de l’étain métallique observée lors du bombardement ionique. Celui-ci repasserait ainsi en solution lors de la réduction du palladium. Il est à noter cependant que la proportion de palladium métallique est faible comparée à la proportion d’oxyde de palladium.

Sous ce palladium métallique se trouve donc une couche d’oxyde de palladium qui elle même est liée à une couche d’oxyde d’étain. Ainsi, contrairement au cas de l’échantillon traité dans la solution de sensibilisation où l’espèce présente à l’interface avec le NiTi est l’étain métallique, les espèces présentes à l’interface avec le NiTi après l’étape d’activation sont les oxydes d’étain SnO et SnO<sub>2</sub>.

Finalement une représentation schématique de la surface des particules après les étapes de sensibilisation et d’activation est présentée figure IV.7. La présence de palladium métallique en surface permettra de catalyser la réaction de réduction chimique du cuivre.

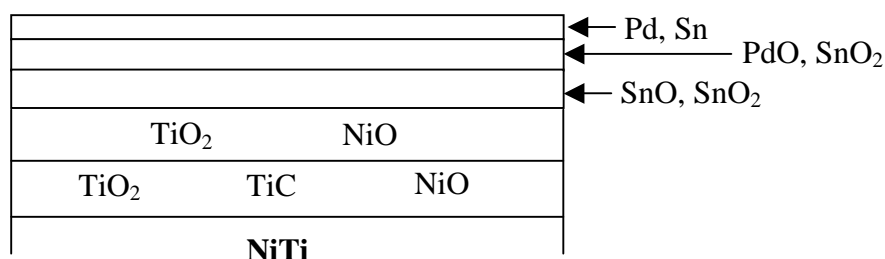


Figure IV.7 : Représentation schématique de la surface des particules.

#### III.4.2.2. Traitement en une seule étape

Dans cette partie de l’étude, des bains commerciaux, dont la formulation exacte n’est pas précisée, sont utilisés. L’interprétation des observations est donc plus difficile car toutes les espèces en solution ne sont pas connues contrairement au traitement en deux étapes où les bains étaient préparés par nos propres soins.

##### III.4.2.2.1. Effet du bain mixte

Le tableau IV.4 présente l’évolution, en fonction de la durée du bombardement ionique, des énergies de liaison des différents éléments de l’échantillon NiTi après l’étape simultanée de sensibilisation/activation réalisée dans un bain mixte. Le processus à une étape a été testé sur des échantillons de NiTi ayant subi le même traitement de désoxydation préalable que celui utilisé pour le processus à deux étapes, ceci afin de pouvoir comparer les deux méthodes.

Tableau IV.4 : Energies de liaisons (en eV) des différents éléments de l'échantillon NiTi–SnPd.

Durée du bombardement ionique	C 1s	O 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>
0 sec	284,45	529,88	335,30	486,62	458,32	
	(1,2) <b>40</b>	(1,6) <b>27</b>	(1,5) <b>66</b>	(2,0) <b>50</b>	(1,4) <b>60</b>	
	286,02	531,66	337,13	488,58	459,95	
	(2,0) <b>60</b>	(1,6) <b>45</b>	(1,4) <b>34</b>	(2,0) <b>50</b>	(1,4) <b>40</b>	
		533,42				
		(1,6) <b>28</b>				
20 sec (1 nm)	284,35	530,25	335,62	484,54	453,82	852,21
	(1,9) <b>80</b>	(1,9) <b>60</b>	(1,4)	(2,0) <b>20</b>	(1,1) <b>25</b>	(1,1) <b>80</b>
	285,94	532,18		486,44	454,80	853,72
	(1,9) <b>20</b>	(1,9) <b>25</b>		(2,0) <b>55</b>	(1,1) <b>30</b>	(1,5) <b>20</b>
		534,35		488,55	458,21	
		(1,9) <b>15</b>		(2,0) <b>25</b>	(1,1) <b>28</b>	
				459,76	(1,1) <b>17</b>	
60 sec (5 nm)		530,10	335,54	484,51	453,77	852,17
		(1,6) <b>70</b>	(1,4)	(1,8) <b>40</b>	(1,2) <b>35</b>	(1,1) <b>80</b>
		531,62		486,46	454,78	853,28
		(1,9) <b>20</b>		(1,8) <b>50</b>	(1,2) <b>20</b>	(1,5) <b>20</b>
		533,27		488,17	458,25	
		(1,9) <b>10</b>		(1,8) <b>10</b>	(1,2) <b>18</b>	
				459,75	(1,2) <b>17</b>	
180 sec (15 nm)		530,04	335,22	484,20	453,76	852,20
		(1,6) <b>70</b>	(1,4)	(1,2) <b>60</b>	(1,2) <b>70</b>	(1,0) <b>95</b>
		531,55		486,34	455,15	853,72
		(1,6) <b>30</b>		(1,2) <b>40</b>	(1,2) <b>20</b>	(1,6) <b>5</b>
				459,80		
				(1,2) <b>10</b>		

La décomposition des spectres Pd 3d<sub>5/2</sub>, Sn 3d<sub>5/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub> et Ti 2p<sub>3/2</sub> est discutée ci-dessous.

### a) Palladium

Avant bombardement ionique, deux pics sont issus de la décomposition du spectre du palladium. Le pic de plus basse énergie à 335,3 eV est attribué au palladium sous forme métallique alors que le pic à 337,1 eV est attribué à l'espèce PdO. Il est à noter que le pic associé à une énergie de 335,3 eV peut être attribué à des agrégats nanométriques de palladium. En effet, des travaux ont montré qu'il est possible de différencier le palladium sous forme de film, c'est-à-dire bidimensionnel, du palladium sous forme d'agrégat, c'est-à-dire tridimensionnel. La présence d'agrégat est associée à une augmentation de l'énergie de liaison

du palladium métallique. Dans le cas présent l'énergie de liaison est de 335,3 eV alors qu'elle se situe autour de 334,7 eV pour le palladium sous forme de film.

Après 20 sec de bombardement ionique le pic caractéristique de l'oxyde de palladium a disparu. Seul le pic caractéristique du palladium métallique à 335,3 eV reste présent. Pour des durées de bombardement supérieures le spectre du palladium n'évolue plus.

Ainsi l'oxyde de palladium semble n'être dû qu'à une contamination de surface lors de la préparation des échantillons.

### **b) Etain**

Avant bombardement ionique, deux pics sont issus de la décomposition du spectre de l'étain. Ces deux pics d'énergie 486,6 eV et 488,5 eV sont attribués respectivement à l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn(OH)}_2$  et aux oxydes d'étain  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$ .

Après 20 sec de bombardement, trois pics sont nécessaires à la décomposition du spectre de l'étain. Le pic d'énergie 484,5 eV est attribué à l'étain sous forme métallique alors que les pics situés aux énergies 486,4 eV et 488,5 eV sont comme précédemment attribués à l'hydroxyde  $\text{Sn(OH)}_2$  et aux oxydes d'étain  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$ . Après 60 sec de bombardement seul le rapport des concentrations entre ces trois espèces est modifié. Enfin, après 180 sec de bombardement, le pic d'énergie 488,5 eV caractéristique de l'oxyde  $\text{SnO}_2$  a disparu. Il reste alors de l'étain métallique et de l'hydroxyde et/ou de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}$  en rapport 60/40.

### **c) Nickel et titane**

Contrairement aux échantillons qui ont suivi le traitement en deux étapes, le nickel et le titane apparaissent ici majoritairement sous forme métallique alors que précédemment ils apparaissaient sous forme de  $\text{NiTi}$  et sous forme d'oxydes.

Le pic du titane d'énergie autour de 459,8 eV, qui n'avait jamais été observé jusqu'à maintenant, doit être attribué à un oxyde proche de  $\text{TiO}_2$  car en regardant les pics de l'oxygène, en particulier après 180 secondes de bombardement ionique, il est constaté qu'il existe un pic d'énergie 530 eV caractéristique de  $\text{TiO}_2$ . Pour cet échantillon il semble donc que plusieurs énergies soient associées à  $\text{TiO}_2$ . Ce pic d'énergie plus élevé pourrait alors être attribué au titane caractéristique de liaison  $\text{Ti-O-Sn}$ .

### **Conclusion**

L'adsorption d'étain/palladium en une étape mène à la présence :

- De palladium métallique sous forme d'agrégats,
- D'étain métallique,
- D'oxydes d'étain  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$  et d'hydroxyde  $\text{Sn(OH)}_2$ .

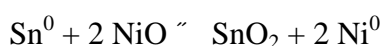
Il est maintenant bien établi que l'addition d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  à une solution chlorhydrique contenant de faibles quantités d'ions  $\text{Pd}^{2+}$  provoque la formation de composés qui peuvent être des particules colloïdales ou des complexes étain/palladium. Les particules colloïdales sont constituées par un cœur en alliage métallique  $\text{Pd-Sn}$  entouré d'une couche stabilisatrice de  $\text{Sn}^{2+}$  probablement sous forme  $(\text{SnCl}_3)^-$  ou  $\text{Sn(OH)}_2$ .

Les complexes étain/palladium sont quant à eux de type  $\text{SnPd}_7\text{Cl}_{16}$  ou avec des rapports variables entre 0,5 et 3. Cependant compte tenu de l'absence de détection du chlore sur nos spectres XPS, la formation de complexe étain/palladium est écartée dans notre cas ainsi d'ailleurs que la présence d'une couche stabilisatrice sous forme  $(\text{SnCl}_3)^-$ .

L'étain métallique et le palladium métallique proviennent donc très certainement de particules colloïdales Pd-Sn. Ces particules sont liées à la surface des particules par l'intermédiaire d'oxydes et d'hydroxyde d'étain.

La présence de nickel et de titane métallique après bombardement ionique peut être due à la décomposition du NiTi dans le bain mixte.

En ce qui concerne le nickel, la présence de nickel métallique peut également s'expliquer par une réaction entre l'étain métallique et l'oxyde de nickel du type :



Enfin il convient de noter que les quantités d'étain et de palladium adsorbées à la surface sont très faibles. Ainsi après 180 sec de bombardement ionique il ne reste quasiment plus de palladium.

Ainsi la surface des particules après l'étape mixte de sensibilisation/activation peut être représentée comme le montre la figure IV.8.

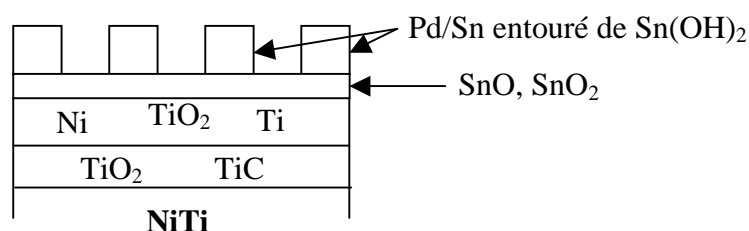


Figure IV.8 : Représentation schématique de la surface des particules après traitement dans le bain mixte.

#### III.4.2.2.2. Effet du bain mixte et de l'étape d'accélération

Le traitement de surface par une solution d'activation mixte conduit à l'adsorption d'espèces catalytiques inactives. Ceci est dû à la couche de  $\text{Sn}^{2+}$ , présente à la surface du colloïde Pd-Sn formé en solution qui masque son activité catalytique. Cette activité catalytique est rétablie par un traitement dans une solution acide au cours d'une étape dite d'accélération.

Le tableau IV.5 représente l'évolution, en fonction des durées du bombardement ionique, des énergies de liaison des différents éléments pour un échantillon de poudre de NiTi ayant subi un traitement dans un bain mixte suivi d'un traitement dans un bain d'accélération. Seules les modifications par rapport à l'échantillon traité dans le bain mixte sont discutées.

##### a) Palladium

A la différence de l'échantillon traité dans le bain mixte, le palladium n'apparaît plus en surface. Ce n'est qu'après 20 sec de bombardement qu'il apparaît comme précédemment sous forme d'agrégat métallique et d'oxyde PdO mais aussi dans le cas présent sous forme d'oxyde PdO<sub>2</sub> (pic d'énergie 337,6 eV). Après 60 sec de bombardement ionique, les mêmes pics que pour l'échantillon traité dans le bain mixte sont obtenus à la différence que le palladium métallique se trouve à la fois sous forme de film (pic d'énergie 334,7 eV) et sous forme

d'agrégat (pic d'énergie 335,4 eV). Enfin après 180 sec de bombardement le palladium a complètement disparu.

**Tableau IV.5** : Energies de liaisons (en eV) des différents éléments de l'échantillon NiTi–SnPd + accélérateur.

Durée du bombardement ionique	C 1s	O 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>	
0 sec	284,46 (1,2) <b>30</b> 286,08 (1,5) <b>20</b> 287,51 (1,4) <b>20</b> 288,63 (1,6) <b>30</b>	529,88 (1,6) <b>16</b> 531,54 (1,6) <b>20</b> 533,09 (1,6) <b>28</b> 534,37 (1,6) <b>24</b> 535,92 (1,6) <b>12</b>		486,92 (2,0)	458,14 (1,3)		
20 sec (1 nm)		530,33 (1,7) <b>45</b> 532,11 (1,7) <b>40</b> 533,65 (1,7) <b>15</b>	335,32 (1,4) <b>55</b> 336,53 (1,1) <b>30</b> 337,64 (1,3) <b>20</b>	485,17 (1,1) <b>60</b> 487,06 (1,6) <b>40</b>	454,80 (1,3) <b>10</b> 456,40 (1,3) <b>15</b> 457,96 (1,4) <b>30</b> 459,18 (1,4) <b>30</b> 460,68 (1,3) <b>15</b>	852,18 (1,3) <b>30</b> 853,43 (1,7) <b>35</b> 855,20 (1,7) <b>35</b>	
60 sec (5 nm)		530,25 (1,6) <b>50</b> 531,82 (1,6) <b>40</b> 533,24 (1,6) <b>10</b>	334,70 (1,0) <b>20</b> 335,46 (1,3) <b>50</b> 336,66 (1,4) <b>30</b>	484,55 (1,0) <b>45</b> 486,72 (1,7) <b>55</b>	453,9 (1,2) <b>60</b> 455,00 (1,2) <b>40</b>	852,30 (1,2) <b>45</b> 853,42 (2,2) <b>25</b> 855,21 (1,7) <b>30</b>	
180 sec (15 nm)		530,08 (1,7) <b>80</b> 531,97 (1,7) <b>20</b>		484,17 (1,8) <b>60</b> 486,26 (1,3) <b>40</b>	453,85 (1,2) <b>80</b> 455,14 (1,2) <b>20</b>	852,26 (1,2) <b>80</b> 853,64 (1,9) <b>20</b>	
300 sec (25 nm)			—	—			

## b) Etain

Contrairement à l'échantillon avant l'étape d'accélération, l'étain ne présente plus qu'un seul pic d'énergie 486,9 eV en surface. Ce pic est attribué à l'oxyde d'étain SnO. Ensuite après 20 sec et 60 sec de bombardement ionique, la décomposition conduit à deux pics alors que trois pics étaient nécessaires avant accélération.

Finalement après 180 sec de bombardement ionique, les mêmes pics et la même composition qu'avant accélération sont retrouvés. Un bombardement de 300 sec élimine complètement l'étain.

## Conclusion

L'étape d'accélération a pour effet d'éliminer le palladium en surface. D'autre part, la concentration en palladium est plus faible après l'étape d'accélération car celui-ci disparaît complètement après 180 sec de bombardement ionique. De plus le palladium qui se trouvait majoritairement à l'état métallique avant l'étape d'accélération présente après celle-ci une proportion non négligeable d'oxyde.

En ce qui concerne l'étain, cette étape contribue à augmenter la proportion d'étain métallique par rapport à l'oxyde d'étain mais ne contribue pas à éliminer les oxydes d'étain en surface.

Enfin cette étape fait apparaître des différences de comportement au niveau du nickel et du titane. Elle fait apparaître de l'hydroxyde de nickel, qui résulte très certainement de l'interaction entre des liaisons Ni-O et H<sub>2</sub>O. Elle retarde également l'apparition du titane métallique.

## III.5. Conclusion

Poudre de départ avant le bain de désoxydation: Les poudres de NiTi possèdent une couche d'oxyde en surface d'épaisseur supérieure à 60 nm. Cette couche est majoritairement constituée d'oxyde TiO<sub>2</sub> mais comprend également de l'oxyde NiO. Le bombardement ionique de ces surfaces entraîne l'apparition de sous oxydes de type TiO<sub>x</sub> qui sont des artefacts dus au bombardement préférentiel de l'oxygène. Enfin, la présence de carbure TiC en profondeur a été mise en évidence.

Traitement en deux étapes : Des quantités importantes d'étain et de palladium sont adsorbées à la surface de particules de NiTi. Après un décapage de 80 nm, il subsiste toujours des espèces à base de palladium et d'étain. Ce traitement conduit de plus à la présence de palladium et d'étain métallique en surface.

Traitement en une étape : Les bains utilisés pour le traitement en une seule étape semble interagir fortement avec la surface des particules de NiTi. En effet, ils contribuent à modifier la nature de la surface en transformant le nickel et le titane en espèces métalliques non alliées alors qu'ils ne devraient normalement pas engendrer de modification majeure. La réactivité du bain vis-à-vis des particules de NiTi semble donc trop importante. Ceci explique peut être pourquoi l'étape d'accélération ne semble pas remplir complètement son rôle c'est-à-dire éliminer l'étain sous forme d'oxyde et d'hydroxyde stannique et conserver le palladium sous forme métallique. D'autre part les quantités d'étain et de palladium adsorbées sont très faibles. Après l'étape d'accélération un décapage de 25 nm suffit à éliminer complètement ces deux espèces.

Le tableau IV.6 met en évidence la différence entre les quantités d'étain et de palladium absorbées en surface dans chacun des deux procédés. Ces valeurs, obtenues après 30 sec de bombardement ionique, montrent que trois fois plus d'espèces actives sont absorbées dans le procédé en deux étapes.

**Tableau IV.6 :** Pourcentage atomique d'étain et de palladium adsorbées en surface des poudres de NiTi.

	% Sn	% Pd
<b>Procédé en deux étapes</b>		
Sn	5	
Sn + Pd	3	1,6
<b>Procédé en une étape</b>		
Sn-Pd	1,8	1,5
SnPd + accélérateur	1	0,6

Le traitement en deux étapes semble donc le mieux approprié à l'adsorption du catalyseur mais cette gamme de traitement ne permet pas l'obtention de dépôt épais. Or, nous verrons par la suite que l'épaisseur du dépôt sera un critère déterminant pour le choix de la gamme de bain. Le traitement en une seule étape permet quant à lui d'obtenir des dépôts épais. Il donne entière satisfaction au niveau épaisseur de dépôt mais la faible quantité de palladium adsorbée en surface peut expliquer les défauts d'adhérence observés sur certaines particules.

Ainsi l'adhérence du dépôt n'est pas complètement optimisée avec ce type de procédé, les bains devant être adaptés au substrat de NiTi. Le développement de tels bains nécessite des compétences mais surtout un temps dont nous ne disposons pas dans le cadre de cette étude. Par conséquent, l'étude sera poursuivie en utilisant la gamme de métallisation en une étape.

## **IV. Etude des modifications de l'état de surface par microscopie à champ proche**

Des échantillons déjà analysés par XPS ont été analysés par microscopie à force atomique pour pouvoir corréliser les modifications microstructurales de surface avec les évolutions chimiques de surface observées précédemment.

### **IV.1. Introduction**

La microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) a pour but d'imager la surface d'un matériau dans l'espace direct réel avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de micromètres au dixième de nanomètre. Son principe est simple : une sonde de petite taille est placée à proximité de la surface. En balayant la sonde au-dessus de la surface, on obtient une image tridimensionnelle de celle-ci qui est le reflet de l'interaction sonde-surface.

En microscopie à force atomique « classique », la pointe est maintenue au contact de la surface et l'image topographique est obtenue par mesure de la composante normale à la surface de la force répulsive entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. La valeur de la

force normale est déduite de la mesure de la déflexion d'un ressort qui est solidaire de la pointe.

En microscopie en mode intermittent TM (ou « Tapping<sup>TM</sup> mode »), une oscillation de fréquence élevée (300 kHz), proche de la fréquence de résonance du ressort, et d'amplitude variable est imposée au ressort. Lorsque la pointe est rapprochée de la surface de l'échantillon, celle-ci vient taper la surface de façon intermittente. En raison de l'interaction pointe-surface, les caractéristiques de l'oscillation (amplitude, phase) vont varier.

Plusieurs types d'image peuvent alors être obtenus dont les images en mode « hauteur » et les images en mode « phase ».

La topographie de la surface est obtenue en utilisant une boucle de rétroaction qui a pour but de maintenir l'amplitude d'oscillation constante en translatant verticalement l'échantillon. La mesure de la translation  $\Delta z$  en tout point permet de construire l'image : c'est le mode « hauteur ».

L'image phase permet quant à elle de mettre en évidence, sur la surface des échantillons, des zones de propriétés différentes. Elle est obtenue par mesure du déphasage entre l'oscillation du ressort libre et l'oscillation du ressort en interaction avec la surface. Le déphasage s'exprime simplement en fonction des caractéristiques du ressort et des forces qui s'exercent sur la pointe. Ainsi l'image phase permet d'obtenir une cartographie de la dissipation d'énergie de l'oscillateur et par conséquent permet de visualiser, dans le cas où les contrastes sont très marqués, la répartition d'espèces dont les propriétés diffèrent. Ces différences de propriétés n'apparaissent pas sur une image hauteur car celle-ci ne traduit que les variations du relief de la surface.

## IV.2. Partie expérimentale

Les poudres étudiées sont des poudres Nanoval de granulométrie  $d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$ .

Ces poudres ont suivi les différentes étapes du procédé de métallisation. Après chaque étape, des poudres ont été prélevées et leurs surfaces ont été analysées. L'évolution de l'état de surface des poudres est ainsi étudiée. Les modifications sont corrélées aux évolutions de la chimie de surface étudiée dans le paragraphe précédent.

Les échantillons suivants ont ainsi été étudiés :

- Poudre de NiTi de départ
- Poudre de NiTi désoxydé
  - ⓄDurée de désoxydation : 30 min
  - ⓄTempérature du bain : 36°C

### Procédé en deux étapes

- Poudre de NiTi après le bain de sensibilisation
  - ⓄDurée d'immersion : 3 min
  - ⓄTempérature du bain : ambiante
- Poudre de NiTi après les bains de sensibilisation et d'activation
  - ⓄDurée d'immersion : 3 min
  - ⓄTempérature du bain : ambiante



### Procédé en une étape

- Poudre de NiTi après le bain mixte étain-palladium
  - ⓄDurée d'immersion : 8 min
  - ⓄTempérature du bain : 46°C
- Poudre de NiTi après le bain d'accélération
  - ⓄDurée d'immersion : 8 min
  - ⓄTempérature du bain : 20°C
- Poudre de NiTi après le bain de cuivrage chimique
  - ⓄDurée d'immersion : 30 min
  - ⓄTempérature du bain : 46°C

Pour effectuer les mesures, les poudres sont dispersées à l'aide d'éthanol absolu sur une surface de mica fraîchement clivée. La pointe, en silicium, est ensuite engagée sur le sommet des particules.

Sur chaque échantillon, des balayages de 500 nm et de 1 µm sont effectués. Pour permettre une meilleure visualisation, la forme de l'objet est soustraite sur la plupart des images présentées. Sur certains échantillons un balayage de 3 µm est effectué sans soustraction de forme. Ceci permet d'observer la morphologie globale des poudres.

Des profils en ligne sont effectués sur les échantillons. Ils apportent des informations sur les singularités les plus marquées de la surface et permettent d'évaluer leurs dimensions.

Les résultats des différentes analyses sont présentés ci-dessous.

#### IV.2.1. Poudre de NiTi

La figure IV.9 est une représentation tridimensionnelle « hauteur » d'une particule de NiTi dont la forme a été soustraite. Le contraste des images « hauteur » est le suivant : les zones hautes apparaissent en clair et les zones basses en sombre. La surface apparaît ainsi relativement lisse bien que des défauts de surface de taille pouvant atteindre 0,3 µm soient observés. Ces défauts peuvent être attribués à de petits débris de poudre. Les figures IV.10.a et IV.10.b représentent une image hauteur de la surface de l'échantillon ainsi qu'un profil en ligne de la section indiquée. Ce profil permet d'évaluer la rugosité initiale des poudres. Il est ainsi observé que la surface est extrêmement lisse, la distance verticale entre le point le plus bas et le point le plus haut de la surface de l'échantillon étant de l'ordre de 1,5 nm.

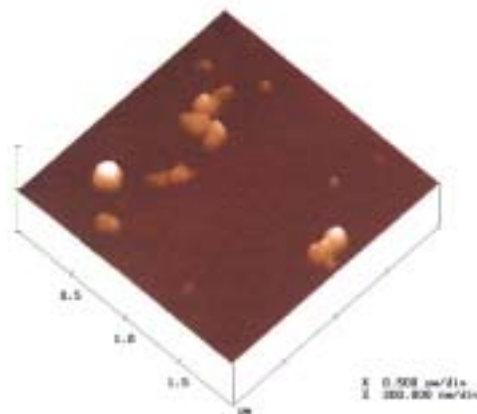


Figure IV.9 : Représentation tridimensionnelle de la surface de la poudre NiTi.

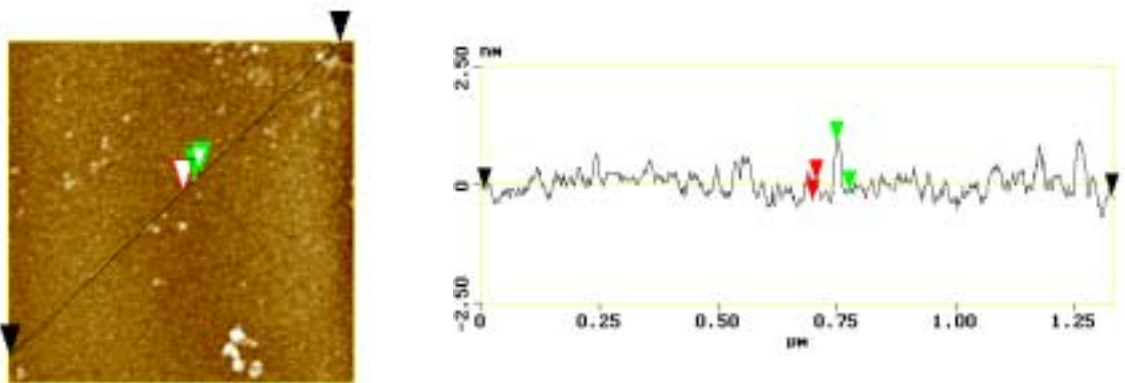


Figure IV.10 : a) Image hauteur et b) profil en ligne à la surface d'une particule de NiTi.

#### IV.2.2. Poudre de NiTi après désoxydation

Comme le montre les figures IV.11 et IV.12, le passage dans le bain de désoxydation entraîne une modification de l'état de surface des particules. Celles-ci apparaissent beaucoup moins lisses que précédemment. La rugosité de la surface augmente très nettement par rapport à celle de la poudre de départ. Ceci est attribué à l'élimination de la couche d'oxyde en surface. La présence de grains très fins dont la taille est de l'ordre de 10-20 nm est observée. Ainsi il est possible de conclure que le bain de désoxydation a rempli en partie sa fonction. En effet, la caractérisation chimique de la surface des particules a toujours révélée la présence d'oxyde de titane même après cette étape de désoxydation. Il est donc probable que l'épaisse couche d'oxyde qui se trouve initialement en surface soit dissoute dans le bain de désoxydation et qu'il se forme ensuite une couche de passivation réduite lorsque les poudres sont traitées en solution aqueuse où lorsque celles-ci sont exposées à l'air.

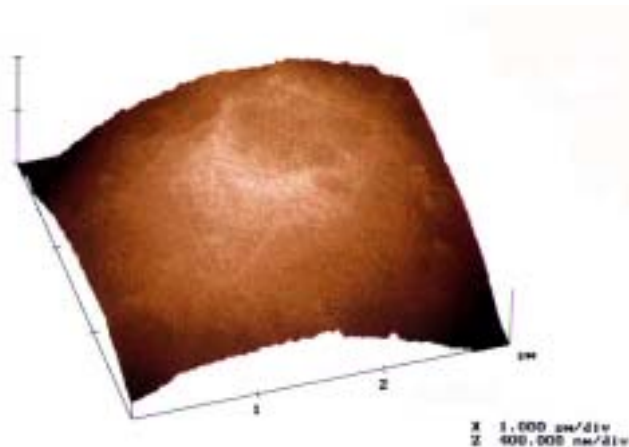


Figure IV.11 : Représentation tridimensionnelle de la surface d'une particule désoxydée.

Il est à noter que l'apparition de nano-rugosités après cette étape de désoxydation va certainement permettre une meilleure adhérence mécanique du dépôt. En effet, ces micro-rugosités vont servir de points d'ancrage et favoriseront une meilleure accroche du catalyseur que lorsque la surface est parfaitement lisse.

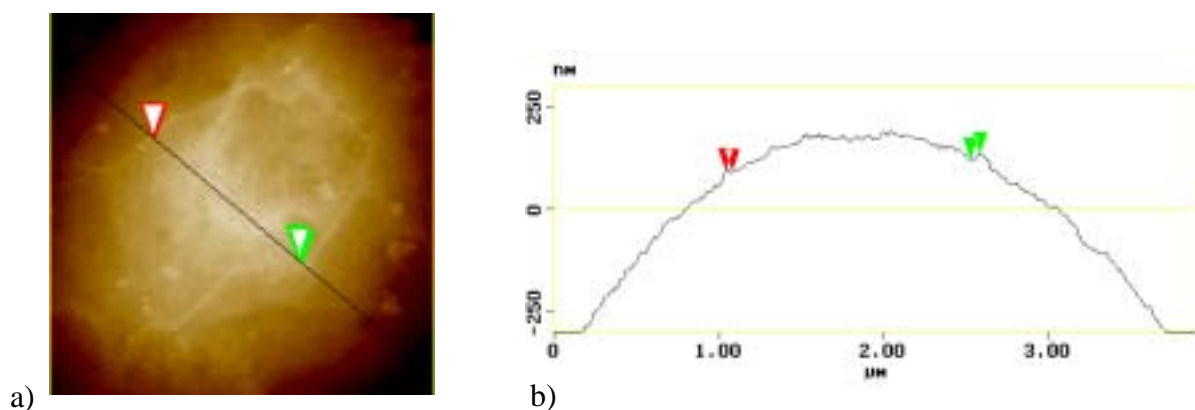


Figure IV.12 : a) Image hauteur (500nm) et b) profil en ligne à la surface d'une particule désoxydée.

### IV.2.3. Traitement en deux étapes

#### IV.2.3.1. Effet du bain de sensibilisation

Après traitement de sensibilisation (3 min dans la solution de  $\text{SnCl}_2$ ), l'analyse de la section présentée figure IV.13 montre une augmentation de la rugosité par rapport à celle de l'échantillon après le bain de désoxydation. De l'étain est donc venu s'adsorber en surface comme ceci a été mis en évidence par XPS.

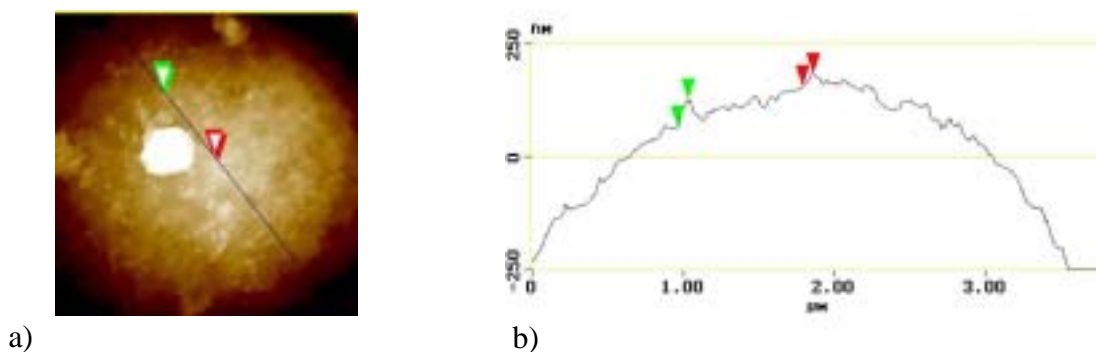


Figure IV.13 : a) image hauteur et b) analyse de la section d'une particule de NiTi après l'étape de sensibilisation.

L'image phase (cf. Fig. IV.14.b) met en évidence des zones sombres qui traduisent des zones où la dissipation d'énergie est plus importante. Compte tenu du contraste et de la grande différence de valeur de phase entre les zones sombres ( $0^\circ$ ) et les zones très claires ( $90^\circ$ ), ces zones sombres pourraient être attribuées à des zones non recouvertes. La proportion de ces zones sombres reste néanmoins relativement faible et le taux de couverture peut être estimé à plus de 75%. Ainsi l'étain viendrait s'adsorber sous forme de petites particules qui tendent à former de petits agrégats et des zones totalement revêtues lorsque ces petits agrégats sont suffisamment nombreux et proches les uns des autres.

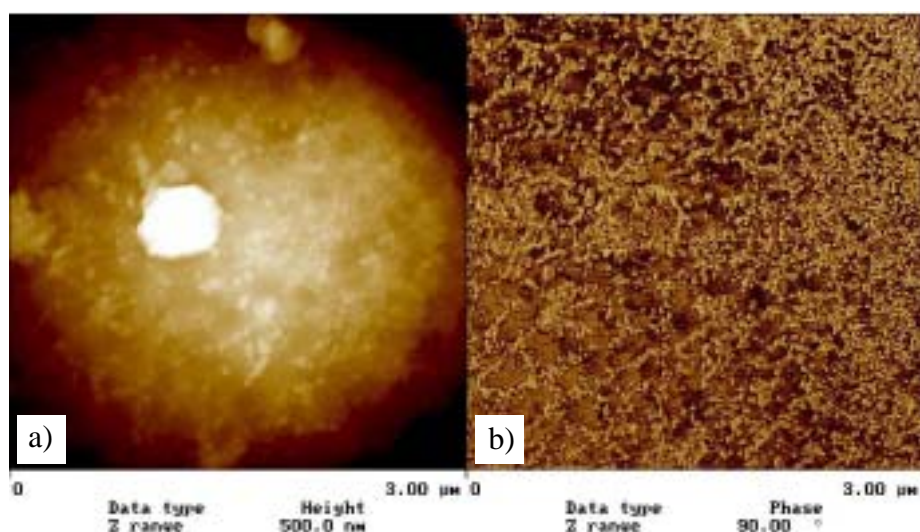


Figure IV.14 : a) Image hauteur et b) image phase correspondante.

#### IV.2.3.2. Effet des bains de sensibilisation et d'activation

L'analyse de la section présentée figure IV.15 montre que l'état de surface est modifié après l'étape d'activation. L'adsorption de palladium en surface entraîne une augmentation de la rugosité. Cette augmentation de la rugosité est liée à l'adsorption du palladium sur l'étain, ce qui entraîne la croissance de certains agrégats déjà présents en surface. Ces agrégats, répartis de façon hétérogène, ont des hauteurs qui varient entre 10 et 60 nm. Néanmoins, il est à noter que le traitement d'activation par  $\text{PdCl}_2$  semble éliminer une partie des agrégats d'étain car les zones dépourvues d'espèces adsorbées (zones sombres sur la figure IV.16.b) semblent s'élargir, leur taille pouvant atteindre 200 à 300 nm<sup>2</sup>.

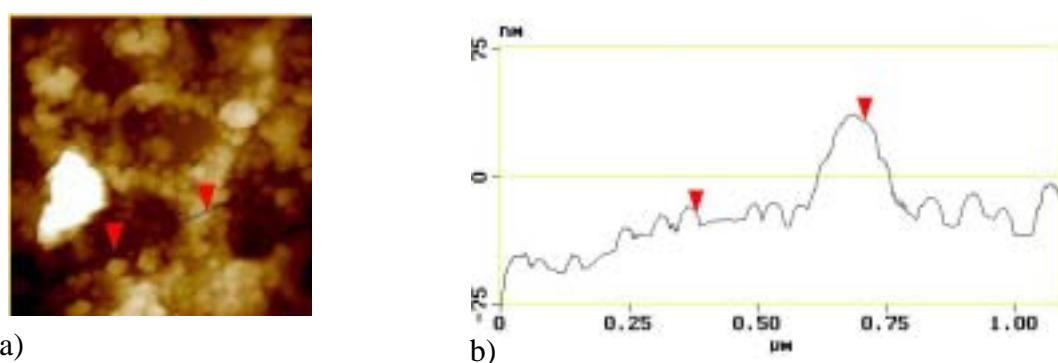


Figure IV.15 : a) Image hauteur et b) analyse de la section d'une particule de NiTi après les étapes de sensibilisation et d'activation.

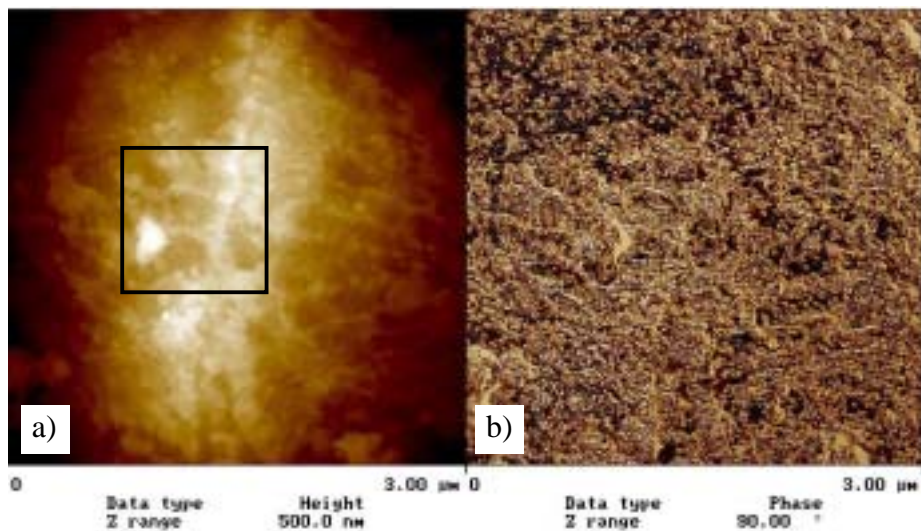


Figure IV.16 : a) Image hauteur et b) image phase correspondante.

Mais il n'est pas possible de dire, à partir de ces observations, si le palladium s'est adsorbé ou non sur la totalité des zones recouvertes d'étain.

L'analyse par XPS de ce type d'échantillon révélant la présence d'étain en surface, il est possible de conclure que le palladium ne vient s'adsorber que sur une partie des zones recouvertes d'étain.

Remarque : il est à noter que toutes ces observations sont reproductibles, le même comportement ayant été observé sur plusieurs particules.

## IV.2.4. Traitement en une étape

### IV.2.4.1. Effet du bain mixte

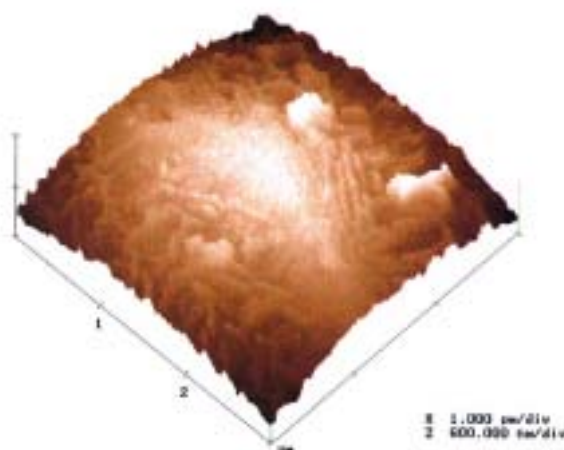


Figure IV.17 : Représentation tridimensionnelle de la surface d'une particule après le bain mixte.

A partir des figures IV.17 et IV.18, il est observé que l'état de surface est considérablement modifié après le passage dans le bain mixte étain-palladium. L'observation de la surface libre



de l'échantillon met en évidence la présence d'aspérités singulières sous forme d'îlots et de « chaînes » dont certaines sont parallèles. La hauteur des îlots peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres (70-100 nm). Les chaînes ont quant à elles une largeur voisine de 60 nm et une longueur qui peut atteindre 0,6  $\mu\text{m}$ . Ainsi, à la vue de ces observations, il est légitime de penser qu'il se produit en surface la germination et la croissance d'une ou plusieurs espèces à base d'étain et/ou de palladium.

Mais les résultats de l'analyse par XPS du même type d'échantillon ont montré que les quantités d'étain et de palladium adsorbées à la surface des particules étaient très faibles. Il n'est donc pas possible de trouver des agrégats d'étain ou de palladium dont les tailles soient voisines de celles des « îlots » observés à savoir autour de 70 nm.

Il semble donc que la modification de l'état de surface des particules ne soit pas le résultat d'un dépôt en surface mais plutôt le résultat d'une attaque chimique très marquée de la surface par le bain utilisé.

En observant les images, il semble également qu'il existe des zones d'attaques préférentielles en surface. En effet, selon les localisations, les chaînes se trouvent orientées parallèlement les unes aux autres.

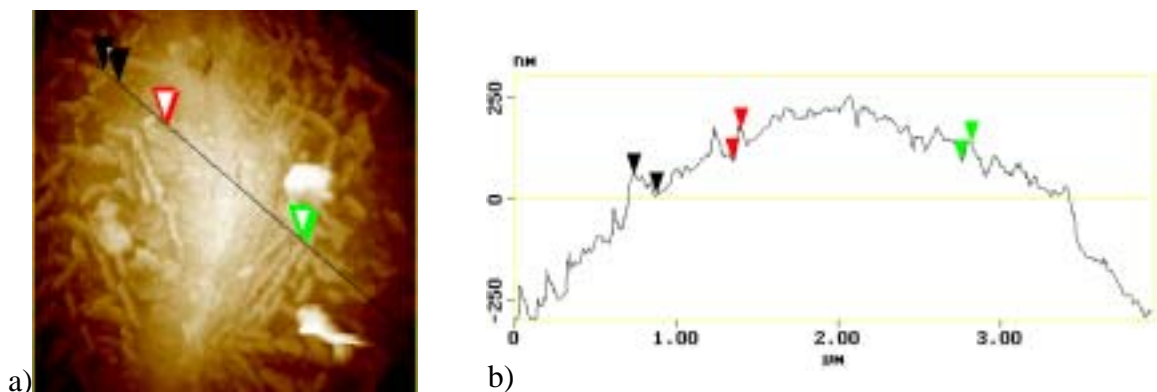


Figure IV.18 : a) Image hauteur et b) profil en ligne à la surface d'une particule après le bain mixte.

Ces différentes zones d'attaques sont très certainement liées aux différentes orientations cristallographiques existantes en surface ou à la répartition des espèces au sein du matériau. Il est possible d'envisager que seul le nickel soit attaqué lors de l'immersion des particules dans le bain. En effet, il est établi que le nickel métallique n'est pas stable en milieu aqueux acide et qu'il se dissout pour donner des ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Sur les images les zones sombres représenteraient donc les zones où la concentration en nickel était élevée alors que les zones claires représenteraient les zones non attaquées riches en titane. D'autre part, les analyses par XPS ayant révélé la présence de carbure de titane  $\text{TiC}$  au sein des particules de  $\text{NiTi}$ , il se peut que certaines zones non attaquées soient justement constituées de ce carbure.

Pour essayer d'évaluer la cinétique de modification de l'état de surface dans le bain mixte étain/palladium, une étude de l'influence de la durée d'immersion dans celui-ci a été réalisée. Les résultats sont présentés au paragraphe I.3.

#### IV.2.4.2. Effet du bain mixte et de l'étape d'accélération

L'étape d'accélération a pour rôle d'ôter le colloïde protecteur du palladium pour le rendre actif. Au niveau de l'état de surface, ceci n'engendre pratiquement aucun changement la surface étant toujours aussi marquée (cf. Fig. IV.19). A partir des analyses XPS, la taille des particules de palladium déposées en surface serait voisine de 10 nm. Compte tenu de l'état de surface il semble donc impossible de pouvoir mettre en évidence ces particules et les aspérités qui sont observées ne représentent donc pas le dépôt de palladium. Ainsi cette étape d'accélération ne semble pas avoir d'influence sur l'état de surface des poudres.

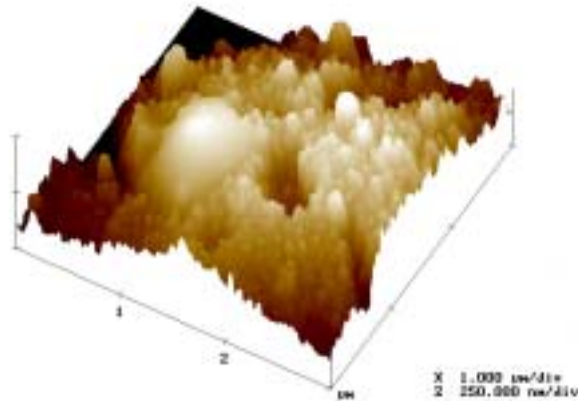


Figure IV.19 : Représentation tridimensionnelle de la surface des poudres après le bain d'accélération.

#### IV.2.5. Poudre de NiTi après le bain de cuivrage chimique

La figure IV.20 représente une image hauteur tridimensionnelle grande échelle de la surface de la couche de cuivre déposée à la surface d'une particule de NiTi. La surface a repris un aspect qu'il est possible de qualifier de lisse bien que la rugosité soit supérieure à celle de l'échantillon désoxydé (cf. Fig. IV.21). Cette image permet de mettre en évidence le dépôt uniforme de cuivre sur toute la surface. En effet, l'aspect de la surface a été totalement modifié par rapport à l'étape précédente. Les aspérités, qui ont été recouvertes par la couche de cuivre, ont donc complètement disparu.

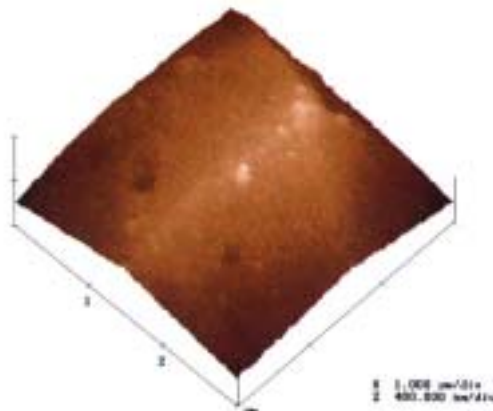


Figure IV.20 : Représentation tridimensionnelle de la surface des poudres après cuivrage chimique.

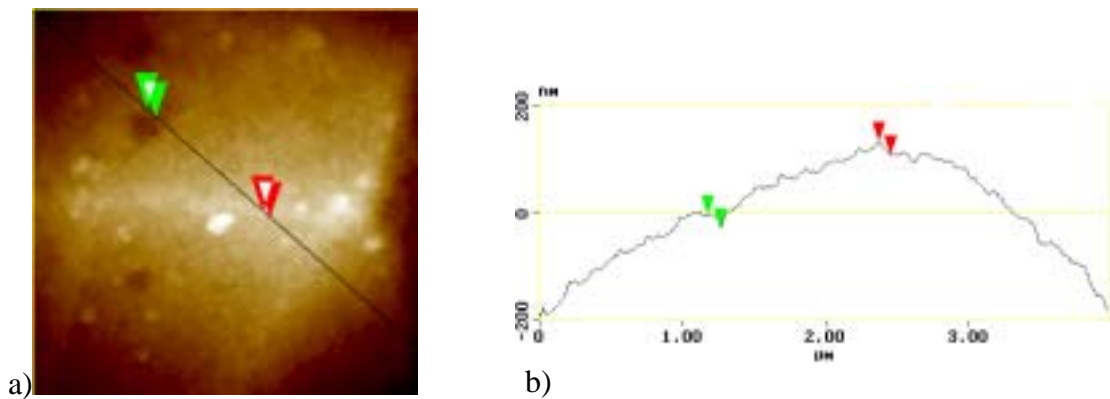


Figure IV.21 : a) Image hauteur et b) profil en ligne à la surface d'une particule après cuivrage chimique.

En conclusion, la surface des particules après le dépôt de cuivre n'est pas rigoureusement lisse. Elle présente une certaine rugosité car elle est constituée de petits grains de cuivre juxtaposés les uns à côté des autres comme le montre la micrographie MEB figure IV.22.

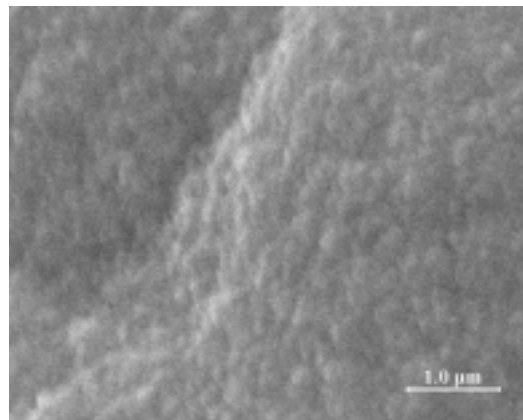


Figure IV.22 : Micrographie MEB du dépôt de cuivre.

### IV.3. Discussion

#### IV.3.1. Evolution de la topologie de surface après les différents traitements

Le tableau IV.7 regroupe, pour chaque échantillon, les différentes valeurs caractéristiques de la rugosité des sections analysées. Il est bien entendu que ces valeurs sont à chaque fois issues d'une seule section et que celles-ci dépendent de la zone d'où est extraite cette section. Néanmoins les valeurs présentées dans ce tableau reflètent assez bien ce qui est observé après les différents traitements.



Tableau IV.7 : Valeurs caractéristiques de l’état de surface des échantillons.

Echantillon	$R_a$ (nm)	$R_{max}$ (nm)	$R_z$ (nm)
NiTi	0,20	1,56	1,17
NiTi désoxydé	2,34	8,66	6,05
Traitement en deux étapes			
NiTi + Sn	4,42	12,56	12,56
NiTi + Sn + Pd	9,43	43,46	32,03
	6,54	25,63	22,11
Traitement en une étape			
NiTi + Sn-Pd	5,41	24,18	21,27
	9,20	67,40	38,27
NiTi + Sn-Pd + accélérateur	5,72	37,49	36,45
NiTi + Sn-Pd + Cu	2,98	12,53	12,53

$R_a$  représente la rugosité moyenne, c’est-à-dire la moyenne arithmétique des écarts absolus du profil de la surface par rapport à la ligne médiane de celui-ci. La ligne médiane coupe le profil de telle sorte que l’aire sous les pics soit égale à l’aire au-dessus des vallées. Ainsi la valeur de  $R_a$  ne donne aucune information sur la présence éventuelle d’aspérités singulières et sur la forme des défauts de surface.

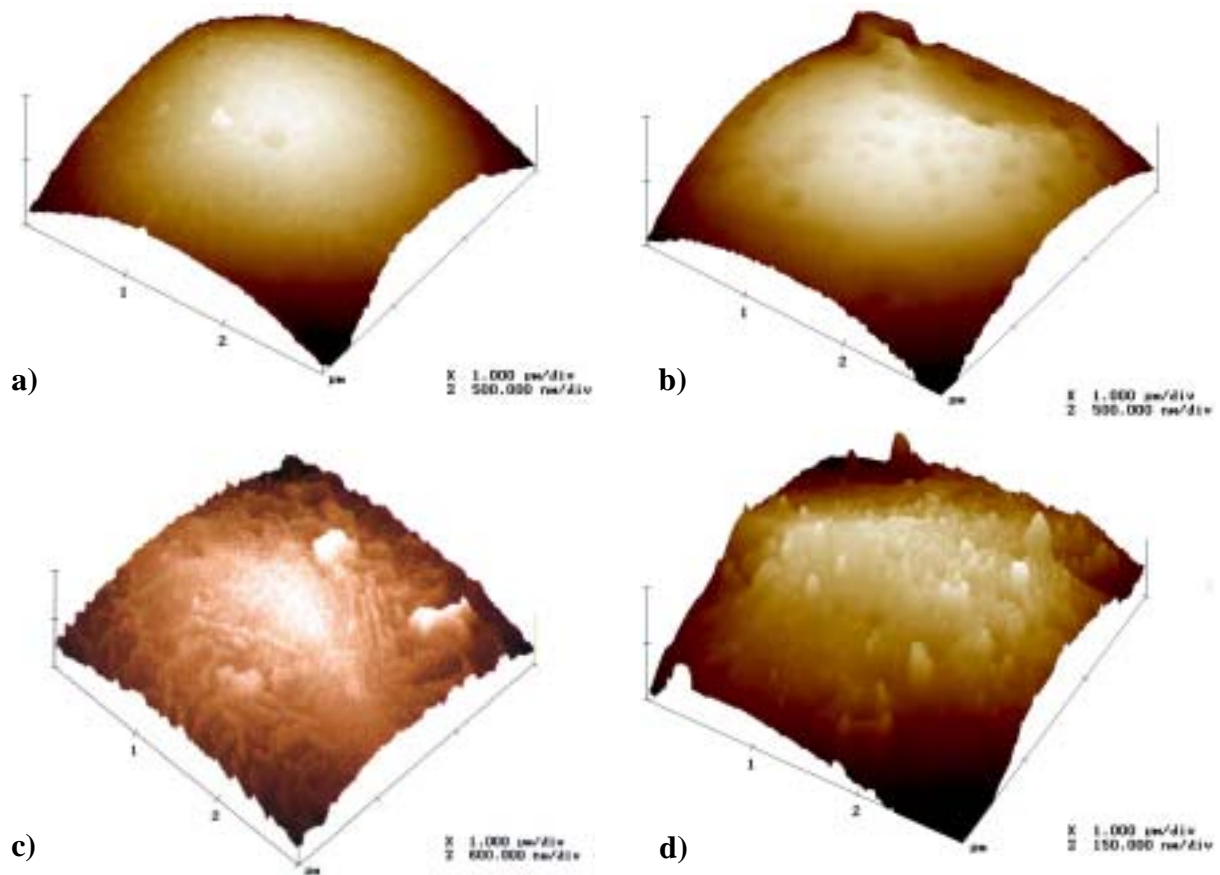
$R_{max}$  est la distance verticale entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil étudié.  $R_{max}$  renseigne donc sur la singularité la plus marquée du profil.

$R_z$  est l’écart entre la moyenne des 10 points les plus hauts du profil et la moyenne des 10 points les plus bas du profil.

Ce tableau met ainsi en évidence l’évolution de l’état de surface des échantillons après passage dans les différents types de bain. Comme il est possible de le constater, le traitement de sensibilisation-activation, qu’il soit réalisé en une ou deux étapes, entraîne une modification importante de l’état de surface. Cependant il semble que deux phénomènes tout à fait différents se produisent. Dans le cas du traitement en deux étapes l’augmentation de la rugosité semble liée dans un premier temps à la germination et à la croissance d’îlots d’étain en surface et dans un second temps à la croissance de palladium métallique sur ces îlots. Dans le cas du traitement en une étape, l’augmentation de la rugosité semble liée à une attaque chimique des particules et non pas à la croissance d’un dépôt en surface. Quoiqu’il en soit cette étude par AFM montre que la croissance de l’étain et du palladium sur le NiTi n’est pas bidimensionnelle, les augmentations de la rugosité après traitement étant trop importantes.

### IV.3.2. Influence de la durée d'immersion dans le bain mixte

Afin d'étudier l'influence du temps de passage dans le bain mixte étain/palladium, une étude a été réalisée en faisant varier la durée d'immersion dans ce dernier entre 30 sec et 20 min. L'évolution de l'état de surface des poudres est présentée figure IV.23.



**Figure IV.23** : Représentation tridimensionnelle de la surface des poudres après des durées d'immersion dans le bain mixte de a) 30 sec, b) 1 min, c) 8 min, d) 20 min.

Pour les temps courts (30 sec et 1 min), l'état de surface des poudres évolue peu et reste très proche de l'état de surface des poudres désoxydées.

L'attaque de la surface par le bain n'est donc pas immédiate. Celle-ci a néanmoins lieu pour des durées bien inférieures à 8 min car après 8 min d'immersion l'état de surface est complètement modifié et l'attaque est très marquée.

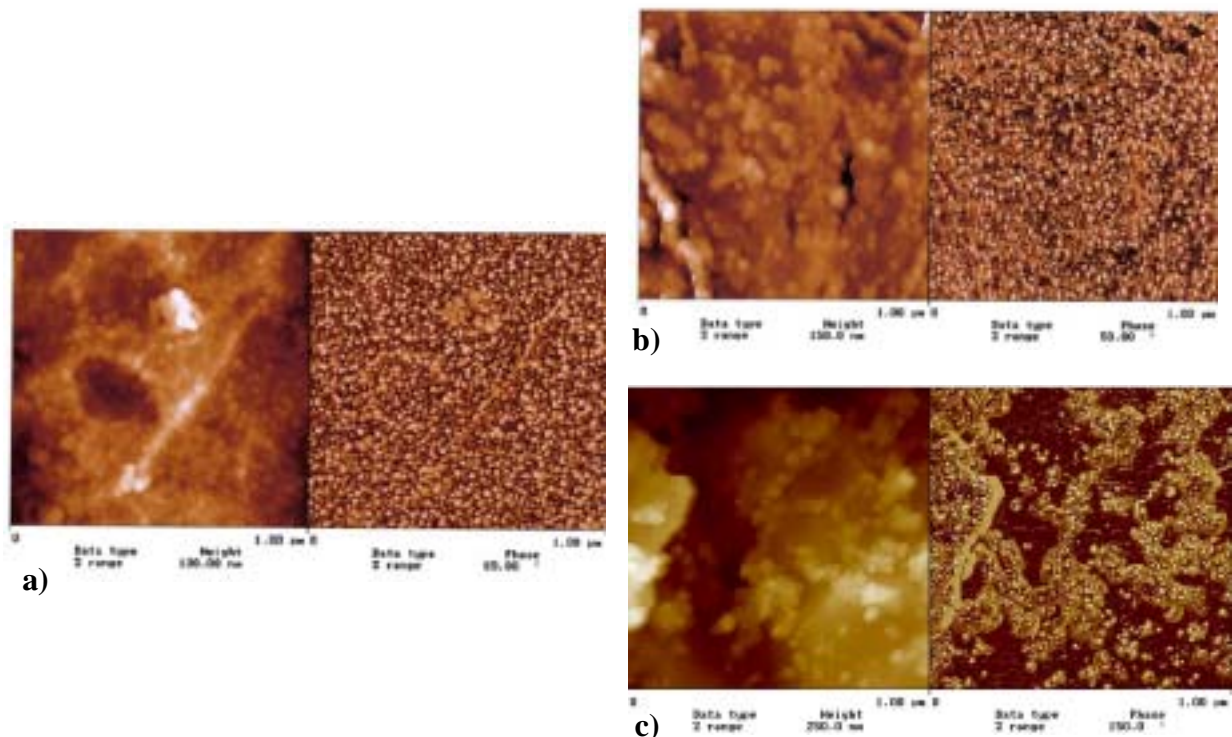
Après 20 min d'immersion dans le bain mixte (cf. Fig. IV.23d), il semble que l'attaque ait continué, celle-ci n'épargnant que certaines zones qui apparaissent alors comme des dômes.

En conclusion, l'attaque de la surface par le bain mixte étain/palladium n'est pas immédiate mais celle-ci est d'autant plus marquée que la durée d'immersion dans le bain augmente.

Cette attaque trop marquée de la surface ne permet pas de mettre en évidence l'adsorption de particules colloïdales d'étain/palladium.

#### IV.4. Conclusion

Cette étude par microscopie à force atomique a permis de mettre en évidence les évolutions de l'état de surface des particules de NiTi au cours des différentes étapes qui conduisent au dépôt de cuivre. L'étape de désoxydation modifie l'état de surface des particules en induisant de la rugosité. Ensuite deux procédés de sensibilisation et d'activation de la surface ont été étudiés. Ceux-ci mènent à deux situations complètement différentes comme le montre la figure IV.24. Pour chaque couple d'images, l'image de gauche est en mode hauteur et l'image de droite est en mode phase.



**Figure IV.24** : Etat de surface des particules a) après désoxydation, b) après sensibilisation et activation en une étape et c) après sensibilisation et activation en deux étapes.

Le procédé en une étape est caractérisé par une attaque chimique très marquée de la surface des particules. L'image en mode phase après le bain mixte (cf. Fig. IV.24.b) est identique à celle après le bain de désoxydation (cf. Fig. IV.24.a). Il n'est donc pas possible de mettre en évidence l'adsorption de colloïdes étain-palladium. En revanche, l'image en mode phase après le traitement par le procédé en deux étapes (cf. Fig. IV.24.c) met en évidence des zones qui dissipent plus d'énergie que d'autres (zones sombres). Cette observation laisse envisager un taux de recouvrement partiel de la surface par de l'étain et du palladium.

Ainsi, dans le cas du procédé en une étape, la modification de l'état de surface est due à une attaque de la surface alors que dans le cas du procédé en deux étapes la modification de l'état de surface est due à l'adsorption d'étain et de palladium.

Finalement et bien que n'étant pas équivalents, ces deux procédés de sensibilisation-activation permettent la germination et la croissance d'un dépôt de cuivre à la surface des particules de NiTi.

## Remarques

Il est important de noter que cette technique ne permet l'analyse de l'état de surface que d'une seule particule à la fois. Or, compte tenu de la méthode d'élaboration des poudres ou encore de la méthode utilisée pour réaliser les dépôts, il se peut qu'il existe des disparités entre les particules. Bien que plusieurs particules aient été analysées pour un même traitement et que les résultats semblent reproductibles, les observations effectuées dans le cadre de cette étude ne reflètent peut être pas tout à fait correctement la réalité. Les conclusions de cette étude doivent donc être prise avec prudence.

D'autre part pour les images en mode phase, l'intensité avec laquelle la pointe vient taper la surface peut conditionner la nature et le contraste de l'image obtenue. Généralement pour les polymères, les contrastes en mode phase traduisent des différences de propriétés mécaniques (module d'élasticité). Dans le cas des métaux, il convient de rester plus prudent, car même si deux métaux ont des propriétés mécaniques différentes, ils se comportent comme deux espèces relativement « dures » pour la pointe. Néanmoins, compte tenu des résultats obtenus par XPS, les différences de phase observées sur les échantillons après le traitement de sensibilisation-activation en deux étapes sont attribuées à la présence d'étain et de palladium en surface.

## V. Dépôts sur poudre et caractérisation des dépôts

Cette section présente les résultats de la caractérisation des dépôts chimiques de cuivre réalisés après le procédé de sensibilisation-activation en une étape. Les dépôts obtenus par le procédé en deux étapes ne sont pas présentés car celui-ci ne permet pas d'obtenir les épaisseurs requises pour l'élaboration des joints de brasure composites.

Le premier examen est une observation visuelle des dépôts réalisés ; la couleur des particules après dépôt fournissant une première indication des conditions dans lesquelles ce sont réalisés les dépôts.

L'examen microscopique permet d'identifier correctement la structure du dépôt. Les défauts rencontrés peuvent avoir plusieurs origines mais ils sont dus généralement à une activation non optimale de la surface. L'observation de coupes de particules revêtues permet d'évaluer l'épaisseur du dépôt et donne une première indication de l'adhérence de ce dernier. Une mauvaise adhérence du dépôt se traduit en microscopie optique par la présence d'une couronne ou d'un halo sombre entre la particule et le cuivre déposé (cf. Fig. IV.25).

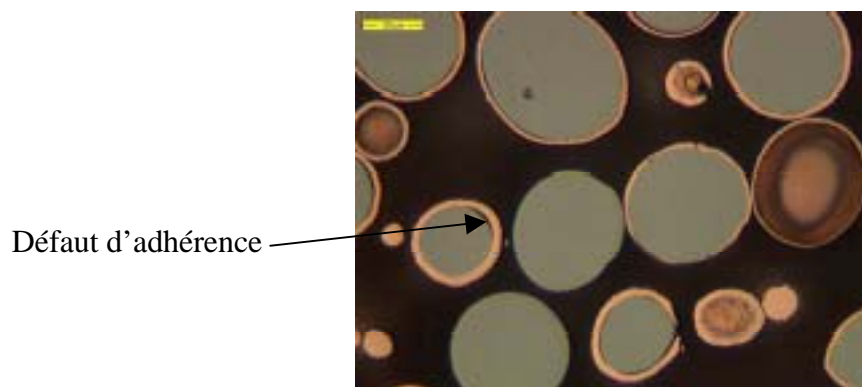


Figure IV.25 : Coupe des particules de NiTi revêtues de Cu en microscopie optique

### Microscopie électronique à balayage

Comme le montre la figure IV.26.a, les particules de NiTi sont uniformément revêtues. Celles-ci tendent quelque peu à s'agglomérer lors du procédé de dépôt, des agglomérats comprenant une dizaine de particules pouvant être observé. La figure IV.26.b permet de visualiser l'épaisseur du dépôt de cuivre. Il est à noter que celui-ci est uniforme et d'épaisseur parfaitement contrôlée.

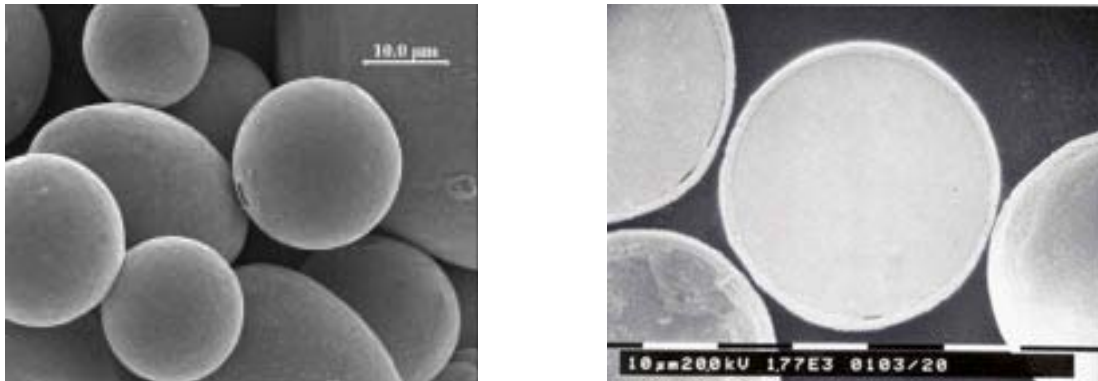


Figure IV.26 : Micrographie MEB a) des particules de NiTi revêtues de Cu, b) vue en coupe.

### Diffraction des rayons X

Pour vérifier la nature cristallographique du dépôt et plus particulièrement pour s'assurer de l'absence d'oxyde de cuivre, les poudres revêtues ont été analysées par diffraction des rayons X. Les spectres des poudres avant et après le dépôt de cuivre sont présentés figure IV.27.

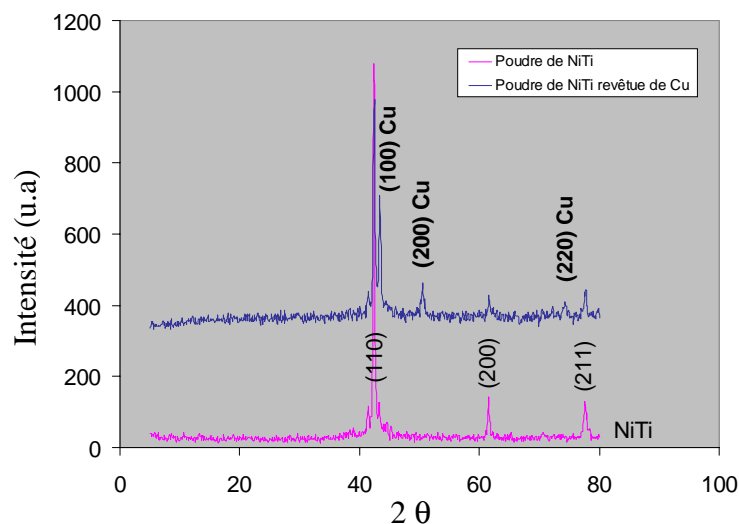


Figure IV.27 : Diagramme de diffraction X des poudres de NiTi avant et après le dépôt de Cu.

Seuls les pics caractéristiques du cuivre sont observés après le dépôt. Il est donc possible de conclure que le dépôt est exempt d'oxyde de cuivre tout au moins dans son épaisseur car en surface il est probable qu'une très fine couche d'oxyde existe. Cette fine couche sera éliminée lors de l'élaboration des joints de brasage composites grâce au flux contenu dans la pâte à braser.

### Spectroscopie d'électrons Auger

Pour caractériser la nature de l'interface entre la surface des particules de NiTi et le dépôt de Cu, un profil en profondeur par spectroscopie d'électrons Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*) a été réalisé sur des particules revêtues. Celui-ci est présenté figure IV.28. La micrographie par MEB correspondant à la zone analysée est présentée figure IV.29.

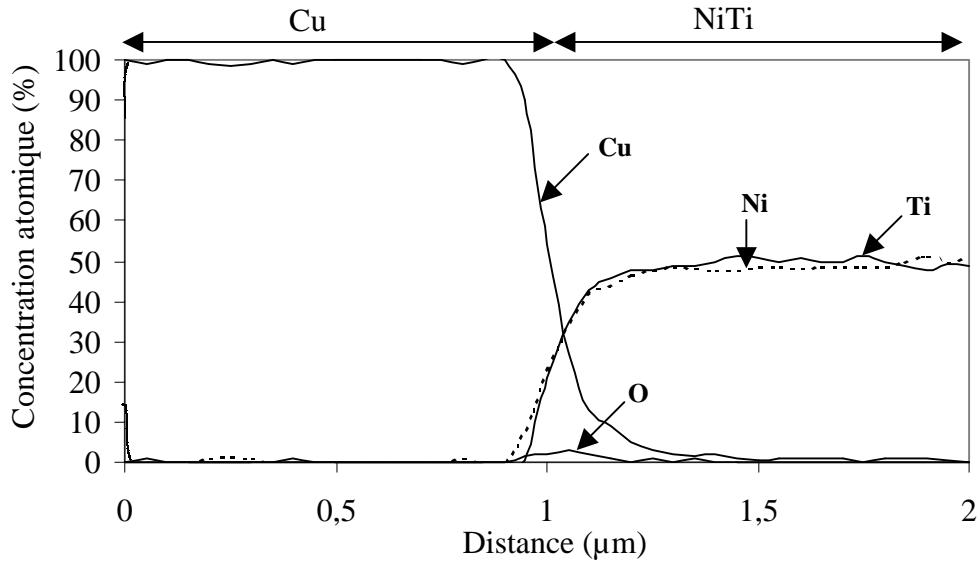


Figure IV.28 : Profil en profondeur obtenu par AES.

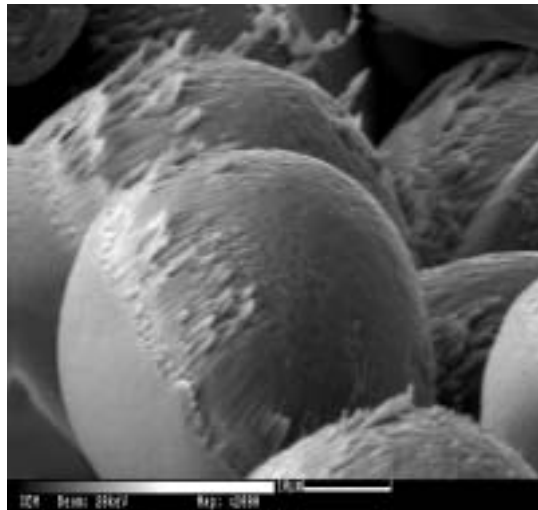


Figure IV.29 : Micrographie par MEB de la zone analysée lors du profil en profondeur.

Ce profil en profondeur sur les particules revêtues de cuivre permet de vérifier que le dépôt est exempt d'oxygène. La couche d'oxyde de cuivre de surface, d'épaisseur voisine 10 nm, a été enlevée par décapage ionique avant l'analyse des poudres. L'interface particule/dépôt est très nettement définie et celle-ci semble traduire une adhérence satisfaisante du dépôt. La présence d'oxygène à l'interface peut être considérée comme négligeable.

## **VI. Conclusion**

Ce chapitre consacré au dépôt de cuivre sur les particules de NiTi par une méthode chimique électroless a permis de mettre en évidence les modifications de la chimie de surface (par XPS) et de l'état de surface (par AFM) associées à chaque étape du procédé de métallisation. L'étape de désoxydation apparaît ainsi primordiale. En effet, celle-ci semble conditionner la germination et la croissance des espèces actives lors des étapes ultérieures. Des hétérogénéités de composition à la surface des particules ou encore une désoxydation partielle de la surface pourront entraîner l'absence de sites de nucléation pour le dépôt de cuivre. D'autre part, pour assurer une germination et une croissance homogène de ce dépôt de cuivre, il est nécessaire que la surface soit recouverte de manière uniforme par les espèces étain-palladium. Dans le cas contraire, des irrégularités ou une absence de dépôt pourraient être observées.

L'analyse des dépôts réalisés par cette technique a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des dépôts uniformes, homogènes et surtout d'épaisseur contrôlée. Il est donc possible de conclure que cette technique permet de réaliser des dépôts de cuivre qui devraient permettre l'incorporation des particules de NiTi dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. Néanmoins il faut noter qu'il existe toujours un problème de liaison interfaciale sur certaines particules et ceci quelque soit les conditions opératoires choisies.



## VII. Bibliographie

- [1] Landry, K., "*Contribution à l'étude du mouillage réactif : étude du système aluminium/carbone*", Thèse de l'INP Grenoble, **1995**.
- [2] Pessey, V., "*Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques*", Thèse de l'Université Bordeaux I, **2000**.
- [3] Pessey, V., Cansell, F., Chevalier, B., Weill, F., Etourneau, J., "*Procédé pour l'enrobage de particules*", Brevet no. : FR9904175, **1999**.
- [4] Bose, A., Sherman, A. J., Biswas, A., "*Microencapsulated powder approach for advanced materials*", Communication privée, pp. 1-13, **1996**.
- [5] Stiglich, J. J., Sherman, A. J., Williams, B. E., and Kaplan, R. B., "*Improved composite powder fabrication*", 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, pp. 1-6, **1991**.
- [6] Sherman, A. J., Arrieta, V. M., "*Recirculating fast-fluidized bed pilot plant reactor for CVD coated powder production*", Communication privée, pp. 1-8, **1996**.
- [7] Wen, G., Guo, Z. X., Davies, C. K. L., "*Electroless plating for the enhancement of material performance*", *Mat Tech & Adv Perf Mat*, Vol. 14, no. 4, pp. 210-217, **1999**.
- [8] "*Métallurgie et traitements de surface*", *Techniques de l'ingénieur*, Vol. M5, **1996**.
- [9] Alami, M., "*Métallisation des polymères par le procédé "electroless" : étude XPS des étapes préalables d'activation des surfaces*" Thèse de l'Université Lyon I, **1994**.
- [10] Vaillagou, P., Pelissier, J., "*Théorie du cuivrage chimique*", *Traitements de Surface*, no. 148, pp. 41-45, **1976**.
- [11] Silvain, J. F., Chazelas, J., Trombert, S., "*Copper electroless deposition on NiTi shape memory alloy : an XPS study of Sn-Pd-Cu growth*", *Applied surface science*, Vol. 153, pp. 211-217, **2000**.
- [12] Coletto, J., Foruria, C., Madronero, A., Cruz, J., "*Liquid state processing of metal matrix composites reinforced by electroless plating coated carbon fibres*", Communication privée, INASMET, San Sebastian, Espagne, **1996**.
- [13] Meek, R. L., "*A rutherford scattering study of catalyst systems for electroless Cu plating*", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 122, no. 11, pp. 1478-1481, **1975**.
- [14] Osaka, T., Takematsu, H., Nihei, K., "*A study on activation and acceleration by mixed PdCl<sub>2</sub>/SnCl<sub>2</sub> catalysts for electroless metal deposition*", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 127, no. 5, **1980**.
- [15] Sard, R., "*The nucleation, growth, and structure of electroless copper deposits*", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 117, no. 7, **1970**.
- [16] Baumgartner, C. E., "*Electroless copper plating using controlled formaldehyde addition*", *Plating and Surface Finishing*, pp. 53-58, **1989**.
- [17] Vichev, R. G., Liu, Y., Van Humbeck, J., Blanpain, B., Celis, J. P., "*Thermally grown oxide films on NiTi shape memory alloys*", 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Goteborg, 16-20 June **1997**.



- [18] Shabalovskaya, S. A., Anderegg, J. W., "*Surface spectroscopic characterization of TiNi nearly equiatomic shape memory alloys for implants*", Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 13, no. 5, pp. 2624-2632, **1995**.
- [19] Chan, C.-M., Trigwell, S., Duerig, T., "*Oxidation of an NiTi alloy*", Surface and Interface Analysis, Vol. 15, pp. 349-354, **1990**.
- [20] Espinos, J. P., Fernandez, A., Gonzalez-Eliphe, A. R., "*Oxidation and diffusion processes in nickel-titanium oxide systems*", Surface science, Vol. 295, pp. 402-410, **1993**.
- [21] Nosova, L. V., Stenin, M. V., Nogin, Y. N., Ryndin, Y. A., "*EXAFS and XPS studies of the influence of metal particle size, nature of support and H<sub>2</sub> and CO adsorption on the structure and electronic properties of palladium*", Applied surface science, Vol. 55, pp. 43-48, **1992**.
- [22] Voogt, E. H., Mens, A. J. M., Gijzeman, O. L. J., Geus, J. W., "*XPS analysis of palladium oxide layers and particles*", Surface science, Vol. 350, pp. 21-31, **1996**.

# PARTIE V

## Elaboration et caractérisation du composite Sn-3,8Ag-0,7Cu/NiTi

---

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>155</b>
<b>II. CARACTERISATION DE LA REACTIVITE INTERFACIALE : ETUDE DE LA DIFFUSION DU CUIVRE DANS L'ALLIAGE Sn-3,8Ag-0,7Cu .....</b>	<b>155</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>155</b>
<b>II.2. Diffusion à l'état liquide.....</b>	<b>156</b>
II.2.1. Réaction entre le cuivre et l'alliage liquide .....	156
II.2.2. Dissolution du cuivre dans l'alliage liquide.....	157
II.2.3. Mécanisme de formation et de croissance des composés intermétalliques .....	158
II.2.3.1. Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> .....	160
II.2.3.2. Cu <sub>3</sub> Sn.....	163
II.2.4. Résumé.....	164
II.2.5. Partie expérimentale.....	168
<b>II.3. Diffusion à l'état solide.....</b>	<b>170</b>
<b>II.4. Optimisation de l'épaisseur du dépôt de cuivre sur les particules de NiTi.....</b>	<b>172</b>
<b>III. CARACTERISATION THERMOMECHANIQUE DES COMPOSITES .....</b>	<b>174</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>174</b>
<b>III.2. Contrainte générée dans le joint de brasure .....</b>	<b>176</b>
III.2.1. Hypothèses de calcul .....	176
III.2.2. Calcul de la contrainte dans le joint de brasure .....	177
<b>III.3. Choix d'une méthode de contrôle non destructif pour le suivi des échantillons.....</b>	<b>179</b>
III.3.1. Introduction.....	179
III.3.2. La microscopie acoustique à balayage .....	179
III.3.2.1. Principe.....	179
III.3.2.2. Présentation du dispositif .....	180
<b>III.4. Elaboration des échantillons étudiés .....</b>	<b>181</b>
<b>III.5. Essais de cyclage thermique.....</b>	<b>181</b>
III.5.1. Dispositif.....	181
III.5.2. Conditions expérimentales.....	182
III.5.3. Résultats.....	183
III.5.3.1. Sn-3,8Ag-0,7Cu .....	183
III.5.3.2. Sn-3,8Ag-0,7Cu + 5% NiTi .....	184
III.5.3.3. Sn-3,8Ag-0,7Cu + 10% NiTi .....	184
III.5.4. Discussion.....	185
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>185</b>
<b>IV. CARACTERISATION MECANIQUE DES COMPOSITES.....</b>	<b>186</b>
<b>IV.1. Essais de flexion.....</b>	<b>186</b>
<b>IV.2. Essais de cyclage mécanique .....</b>	<b>187</b>
IV.2.1. Partie expérimentale .....	187
IV.2.2. Résultats .....	188
IV.2.3. Conclusion.....	189
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>189</b>
<b>VI. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>191</b>



## I. Introduction

Les propriétés mécaniques des composites à matrice métallique dépendent du comportement mécanique de la matrice, du renfort, mais également de celui de l'interface renfort/matrice. La zone interfaciale, définie comme un volume dont les caractéristiques chimiques, structurales et/ ou morphologiques diffèrent de celles du renfort et de la matrice, est liée aux conditions d'élaboration et/ou de fonctionnement du matériau. Elle peut également être délibérément créée artificiellement dans le but de contrôler les interactions chimiques interfaciales ou dans le but de favoriser une liaison forte entre le renfort et la matrice.

Parmi les caractéristiques des zones interfaciales qui contribuent au comportement général des composites on peut citer a) l'épaisseur totale, b) la nature et la morphologie des phases présentes, c) l'évolution de toutes ces caractéristiques avec les conditions opératoires et tout particulièrement le temps et la température. De nombreuses études conduites tant à l'ICMCB que dans des groupes de recherche travaillant sur les matériaux composites à matrice métallique montrent clairement les relations étroites entre la création de zones interfaciales étendues et la détérioration catastrophique des propriétés mécaniques des renforts liée à la dissolution du renfort dans la matrice métallique.

Ainsi l'étude et le contrôle des caractéristiques de la zone interfaciale sont des étapes clés vers l'élaboration du matériau composite final. Elles conditionnent les propriétés du futur matériau et feront donc l'objet de la première partie de ce chapitre.

La seconde partie de ce chapitre sera quant à elle consacrée à l'étude des propriétés mécaniques et thermomécaniques des brasures composites, ceci afin de mettre en évidence le rôle du renfort en NiTi et de vérifier si les propriétés envisagées ont bien été atteintes.

## II. Caractérisation de la réactivité interfaciale : étude de la diffusion du cuivre dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu

### II.1. Introduction

En électronique, un procédé classique de report de composants, par une brasure, sur un circuit imprimé, comprend une montée en température jusqu'à une température maximale qui excède de 30 à 50°C le point de fusion de la brasure, un temps de maintien à cette température allant jusqu'à 30 secondes puis un refroidissement rapide.

Dès que l'on dépasse la température de fusion de la brasure composite, l'alliage liquide Sn-3,8Ag-0,7Cu réagit chimiquement avec le revêtement de cuivre des particules pour former une zone interfaciale. Cette réaction, liée à la dissolution du dépôt de cuivre, entraîne la formation quasi instantanée de composés Cu-Sn à l'interface matrice/particule. Ces intermétalliques Cu-Sn étant beaucoup plus rigides que la matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu, ils peuvent constituer une zone fragilisante qui peut alors initier, lors de sollicitations thermomécaniques, des fissures qui ensuite se propagent dans le matériau.

La maîtrise des réactions interfaciales est ainsi primordiale, ceci afin de contrôler la dissolution du dépôt de cuivre et ainsi de minimiser l'épaisseur de la couche d'intermétallique et dans le cas extrême d'éviter le rejet après démouillage, des particules de NiTi de la matrice liquide d'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

Dans ce contexte, une étude de la diffusion du cuivre dans la matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu a été entreprise. La diffusion du cuivre s'effectuant aussi bien lorsque la matrice est à l'état liquide que lorsqu'elle est à l'état solide, ces deux types de mécanisme sont étudiés.

## II.2. Diffusion à l'état liquide

### II.2.1. Réaction entre le cuivre et l'alliage liquide

Lorsque l'alliage liquide Sn-3,8Ag-0,7Cu est en contact avec le cuivre, deux réactions chimiques entrent se produisent. La première est la réaction de dissolution du cuivre dans l'alliage liquide et la seconde est la réaction de formation des intermétalliques à l'interface solide/liquide (cf. Fig. V.1).

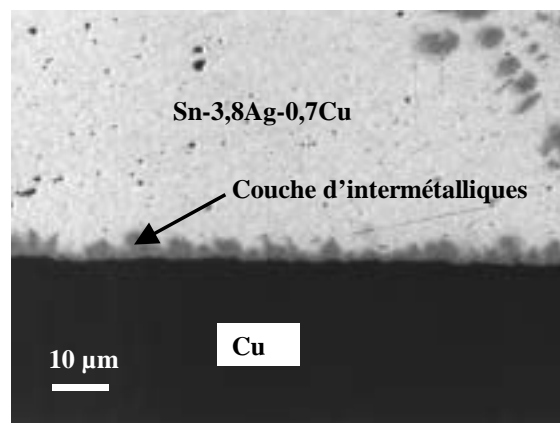


Figure V.1 : Micrographie MEB de la zone interfaciale Sn-3,8Ag-0,7Cu/Cu.

Des travaux [1] ont montré que les cinétiques de dissolution du cuivre et de croissance des intermétalliques sont étroitement liées et suivent des évolutions complémentaires (cf. Fig. V.2).

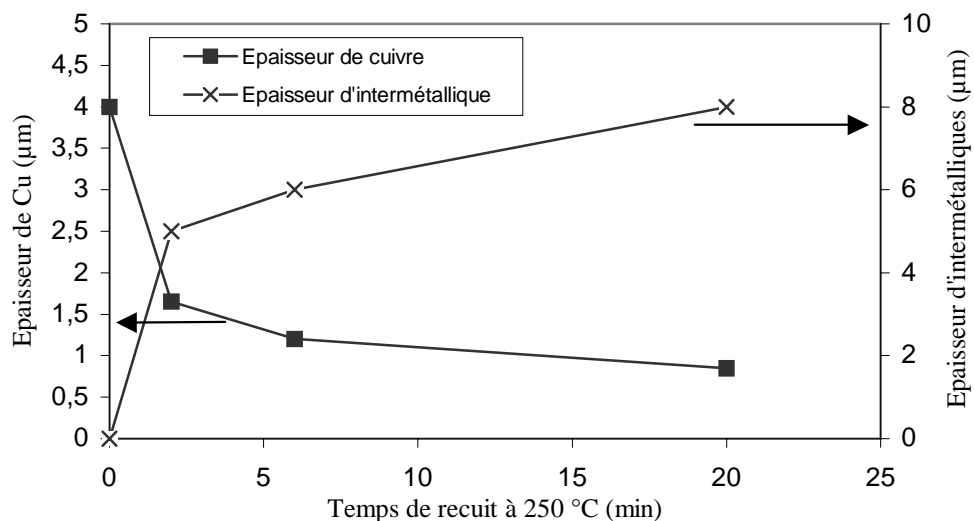


Figure V.2 : Cinétiques de dissolution du cuivre et de croissance d'intermétalliques pour l'alliage Sn-3,5Ag à 250°C (d'après Kang [1]).

## II.2.2. Dissolution du cuivre dans l'alliage liquide

Le diagramme de phase cuivre – étain est présenté à la figure V.3. Pour simplifier l'étude on effectuera les hypothèses suivantes :

- Les éléments d'alliage Ag et Cu seront négligés car d'une part la réactivité interfaciale est liée aux interactions cuivre-étain et, d'autre part, leur concentration dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est faible. La composition de l'alliage de départ sera assimilée à de l'étain pur.
- La quantité de cuivre disponible pour la réaction est considérée comme infinie.
- La quantité d'alliage liquide est, elle aussi, considérée comme infinie. L'alliage liquide ne sera par conséquent jamais saturé en cuivre.

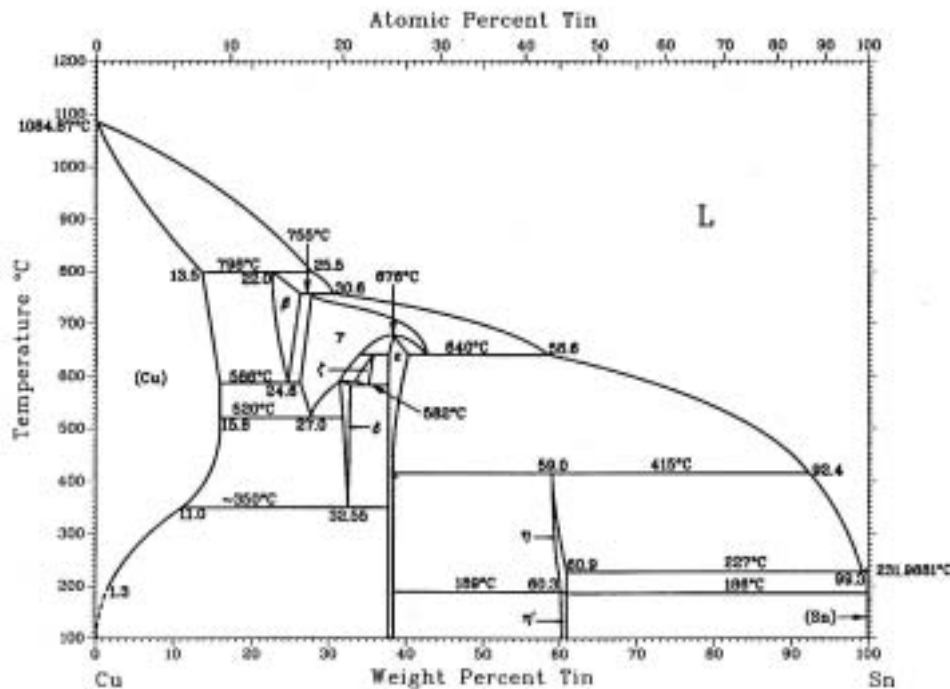


Figure V.3 : Diagramme de phase Cu-Sn [2].

Le diagramme binaire présenté ci-dessus est assez simple. Dans le domaine de température qui nous intéresse, c'est-à-dire entre 20°C et 250°C, quatre phases solides et une phase liquide sont stables. Les quatre phases solides sont respectivement :

- Une solution solide riche en cuivre ( $\alpha$ Cu) de structure cubique faces centrées ( $a = 3,70 \text{ \AA}$ ). La solubilité de l'étain dans cette phase est de 0,74% en poids à 170°C et est quasiment nulle à 100°C.
- Une phase Cu<sub>3</sub>Sn ( $\epsilon$ ) de structure orthorhombique ( $a = 4,34 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,56 \text{ \AA}$ ,  $c = 38,1 \text{ \AA}$ ).
- Une phase Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ( $\eta$ ) de structure hexagonale ( $a = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,09 \text{ \AA}$ ).
- Une solution solide riche en étain ( $\beta$ Sn) de structure tétragonale ( $a = 5,83 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,18 \text{ \AA}$ ). La solubilité du cuivre dans cette solution est inférieure à 0,006%.

Ce diagramme présente une réaction eutectique à 227°C :  $L \rightleftharpoons (\beta\text{Sn}) + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 (\eta)$  pour la composition Sn-0,7Cu.

A 240°C la solubilité du cuivre dans l'étain liquide est de 2 % (massique). Lors de la montée en température et dès que l'on aura dépassé la température de fusion de l'alliage (217°C), le

cuivre provenant du substrat va se dissoudre dans l'étain liquide. L'alliage va alors s'enrichir en cuivre entraînant ainsi l'apparition d'un gradient de concentration en cuivre au sein du liquide (cf. Fig. V.4). La concentration en cuivre à l'interface va alors atteindre la limite de solubilité (cf. Fig. V.5).

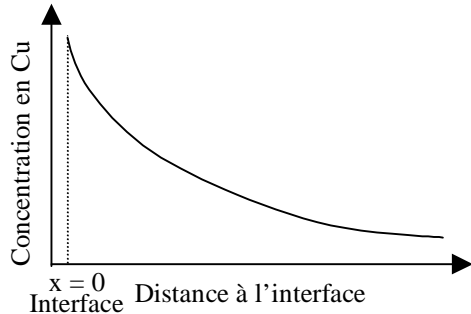


Figure V.4 : Evolution de la concentration en Cu en fonction de la distance à l'interface.

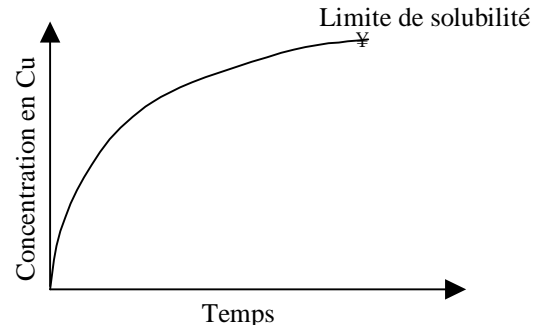


Figure V.5 : Evolution de la concentration en Cu à l'interface solide/liquide.

Le gradient de concentration établi par la réaction entraîne une diffusion continue du cuivre dans l'étain. Ce phénomène entraîne ainsi une sursaturation en cuivre dans la zone interfaciale et par conséquent la formation de composés cuivre – étain par précipitation.

### II.2.3. Mécanisme de formation et de croissance des composés intermétalliques

La germination de ces composés s'effectue par précipitation à partir de l'alliage liquide sursaturé en cuivre.

En se basant sur le diagramme de phase (cf. Fig. V.3), le composé en équilibre avec l'étain liquide à 240°C est l'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (phase  $\eta$ ). C'est donc ce composé qui va se former le premier à l'interface entre le cuivre et l'alliage liquide. Le temps nécessaire pour atteindre la limite de solubilité du cuivre étant extrêmement court (inférieur à 1 sec) [3], la formation du composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  peut être considérée comme instantanée. La germination hétérogène de ce composé entraîne le développement d'une interface non plane qui s'étend du côté de l'alliage liquide (cf. Fig. V.6.a).

Ensuite, dès qu'une couche continue d'intermétallique est formée entre le cuivre et l'alliage liquide (cf. Fig. V.6.b), les mécanismes de formation et de croissance des intermétalliques sont modifiés. Ils nécessitent la diffusion du cuivre et/ou de l'étain à travers la couche d'intermétallique. Les mécanismes de diffusion à l'état solide deviennent alors prépondérants. Il faut noter que, lors des études de formation et de croissance des composés intermétalliques, on observe toujours une couche continue d'intermétallique et ce même pour des temps très courts. Ceci est dû au fait que les tous premiers stades de la croissance sont très rapides (inférieurs à la seconde) et donc inaccessibles expérimentalement.

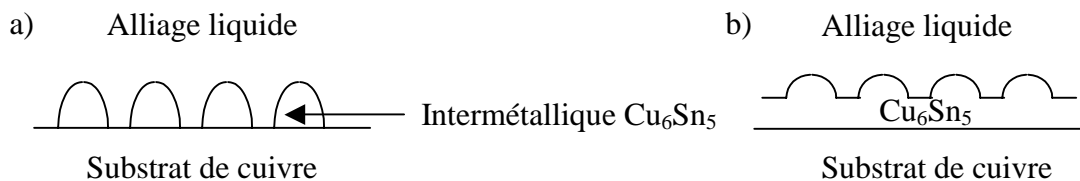


Figure V.6 : a) Germination des composés  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  à l'interface et b) croissance de ces composés.

Ainsi, la zone interfaciale cuivre – étain ne peut pas être traitée comme une interface solide/liquide. Elle se décompose en une zone interfaciale comprenant deux interfaces.

La première est une interface solide/solide entre le cuivre et le composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et la seconde est une interface solide/liquide entre le composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et l'alliage liquide.

Mais le diagramme de phase Cu-Sn montre qu'à des températures inférieures ou égales à  $240^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  n'est pas en équilibre, d'un point de vue thermodynamique, avec le cuivre. Le composé en équilibre avec le cuivre est l'intermétallique  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (phase  $\epsilon$ ). Par conséquent, la zone réactionnelle qui se développe entre le cuivre et l'étain liquide donne naissance à une couche composite d'intermétalliques constituée du côté cuivre de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et du côté alliage liquide de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Une observation par spectroscopie d'électrons Auger d'une section perpendiculaire à l'interface alliage/substrat de cuivre révèle la présence de ces deux types de composés au sein de la zone interfaciale (cf. Fig. V.7) :

- Une couche continue, dont l'épaisseur est voisine de  $0,5 \mu\text{m}$ , qui s'étend du côté du substrat de cuivre. Les concentrations atomiques des espèces Cu et Sn permettent de conclure qu'il s'agit du composé intermétallique  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .
- Une couche continue, dont l'épaisseur est de  $1 \mu\text{m}$ , qui s'étend du côté de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu. Le rapport des concentrations atomiques permet dans ce cas de conclure qu'il s'agit du composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

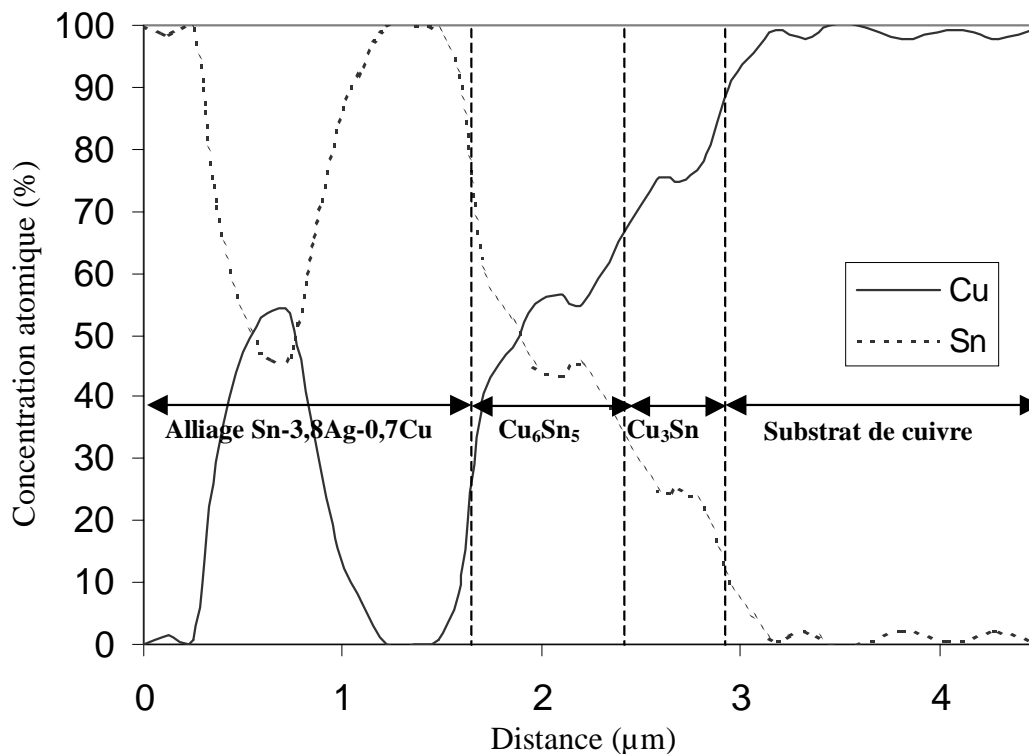


Figure V.7 : Profil en ligne par AES dans la zone interfaciale Cu/Sn-3,8Ag-0,7Cu.



La zone interfaciale finale comprend donc trois interfaces comme le montre la figure V.8.

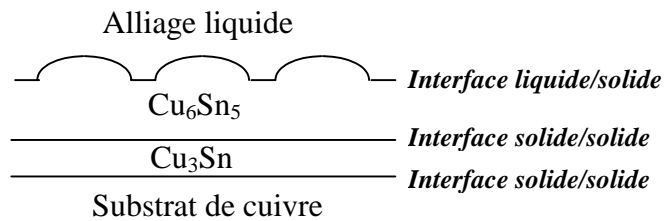


Figure V.8 : Zone réactionnelle finale formée à 240°C entre le cuivre et l'étain liquide.

Dans le but d'une meilleure compréhension des différentes étapes mises en jeu lors de la formation et de la croissance de la zone interfaciale entre le cuivre et l'étain liquide, les mécanismes de formation de chaque intermétallique sont explicités, par ordre chronologique, ci-après.

### II.2.3.1. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

#### a) Germination d'îlots de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

La germination d'îlots de composé Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> s'effectue par précipitation à l'interface solide/liquide entre le cuivre et l'étain. Cette germination est la conséquence d'une sursaturation en cuivre à l'interface. Elle entraîne le développement d'une zone interfaciale non plane comme le montre la figure V.9.

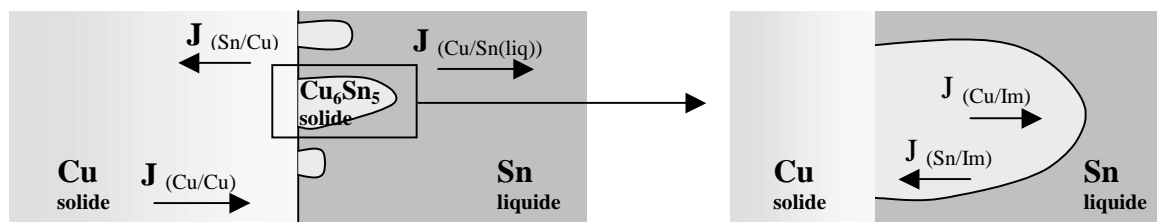


Figure V.9 : Représentation schématique de la germination d'îlots de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> à l'interface Cu/Sn.

Les différents flux d'atomes à prendre en compte dans ce couple de diffusion sont alors :

- J (Cu/Cu) : flux de cuivre dans le cuivre.
- J (Cu/Sn) : flux de cuivre dans l'étain.
- J (Sn/Cu) : flux d'étain dans le cuivre.
- J (Sn/Im) : flux d'étain dans l'intermétallique Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.
- J (Cu/Im) : flux de cuivre dans l'intermétallique Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

L'étain étant à l'état liquide, on considère que la concentration en étain à l'interface est constante.

Le tableau V.1 donne les valeurs des différentes constantes de diffusion du système cuivre – étain à l'état solide. Il est ainsi observé que la diffusion de l'étain dans le cuivre est négligeable comparée à la diffusion du cuivre dans l'étain ( $D_{\text{Cu-Sn}}/D_{\text{Sn-Cu}} \approx 10^{13}$ ).

Tableau V.1 : Constantes de diffusion à l'état solide pour le couple Sn/Cu.

Type de diffusion	$D_0$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$D_{220^\circ\text{C}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Ref
$D_{\text{Cu dans Cu}}$	$3,4 \times 10^{-5}$	195,6	$6,22 \times 10^{-26}$	[4]
$D_{\text{Sn dans Sn}}$	$1,2 \times 10^{-9}$	43,89	$2,67 \times 10^{-14}$	[4]
$D_{\text{Cu dans Sn}}$	$2,4 \times 10^{-7}$	33,02	$7,57 \times 10^{-11}$	[4]
$D_{\text{Sn dans Cu}}$	$2,95 \times 10^{-5}$	177,0	$5,09 \times 10^{-24}$	[4]
$D_{\text{Sn dans Cu}}$	$1,55 \times 10^{-8}$	15,5	$3,53 \times 10^{-10}$	[5]

Dans le cas présent, l'étain étant à l'état liquide, la diffusion de l'étain dans l'étain et la diffusion du cuivre dans l'étain seront supérieures aux valeurs données pour un couple solide/solide. Ainsi il est possible de négliger  $J_{(\text{Cu}/\text{Cu})}$  et  $J_{(\text{Sn}/\text{Cu})}$ .

Cependant ces valeurs de coefficient de diffusion ne nous renseignent pas sur la diffusion dans le composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Les données sur le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , obtenues à partir de la littérature, font état de diffusion réciproque de l'étain et du cuivre pour former ce composé intermétallique. Ceci entraîne la détermination d'un coefficient d'interdiffusion pour ce composé qui est voisin de  $3,6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $220^\circ\text{C}$  [4]. La diffusion du cuivre et de l'étain dans ce composé est ainsi plus lente que la diffusion de ces deux espèces dans de l'étain mais elle est par contre plus rapide que dans le cuivre.

b) Croissance/dissolution à l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ .

Simultanément à la croissance des îlots d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , les mécanismes de croissance et de dissolution de la couche d'intermétallique entrent en compétition. En effet, l'étain liquide n'étant jamais saturé en cuivre (par hypothèse), le cuivre aura toujours tendance à vouloir diffuser dans l'étain liquide. Tant que la couche d'intermétallique ne sera pas continue le flux de cuivre proviendra du substrat ( $J_1$ ) et de l'intermétallique ( $J_2$ ) (cf. Fig. V.10). Le flux  $J_2$  entraîne la dissolution de l'intermétallique à l'interface intermétallique/étain liquide. Cependant, aux tous premiers instants de la réaction, il est possible de considérer que la croissance du composé intermétallique est si rapide que les atomes de cuivre qui se dissolvent sont instantanément re-capturés pour reformer l'intermétallique.

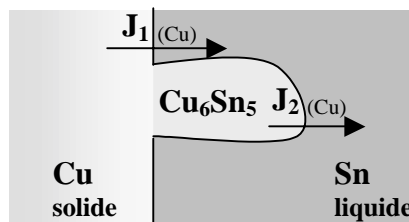


Figure V.10 : Représentation schématique des différents flux de cuivre.

c) Formation d'une couche continue de composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Au début de la réaction, la cinétique de croissance de la couche d'intermétallique est plus rapide que la cinétique de dissolution. Par conséquent, une couche continue d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  se forme à l'interface Cu/Sn.

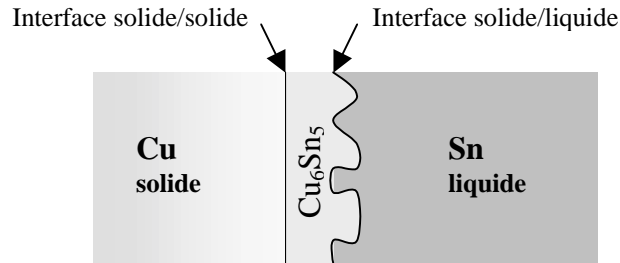


Figure V.11 : Représentation schématique de la couche continue de composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Dès lors, le système ne peut plus être traité comme une simple interface solide/liquide. En effet la zone réactionnelle qui se développe comprend une interface solide/solide entre le substrat de cuivre et le composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , et une interface solide/liquide entre le composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et l'étain liquide (cf. Fig. V.11).

d) Diffusion à l'état solide.

Les mécanismes de diffusion à l'état solide deviennent alors prépondérants. La croissance de la couche d'intermétallique est régie par la diffusion à l'état solide du cuivre et/ou de l'étain. Elle est le résultat de la réaction suivante :  $6\text{Cu} + 5\text{Sn} \sim \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

La croissance de cette couche s'effectue ainsi (cf. Fig. V.12):

- A l'interface avec le substrat de cuivre, où elle résulte de la combinaison entre les atomes de Sn ayant diffusés à travers la couche d'intermétallique et les atomes de Cu du substrat.
- A l'interface avec l'étain liquide, où elle résulte de la combinaison entre les atomes de cuivre ayant diffusé à travers la couche d'intermétallique et les atomes de Sn provenant de l'étain liquide.

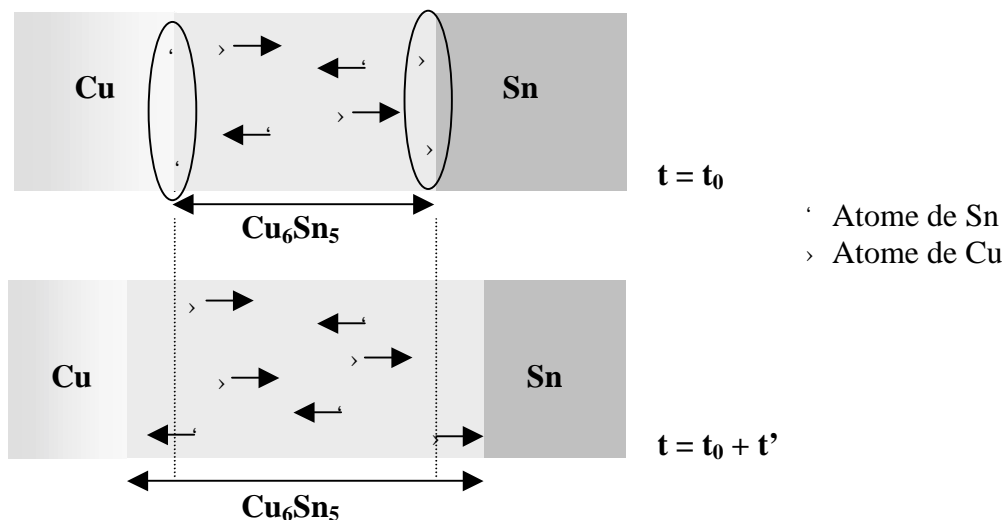
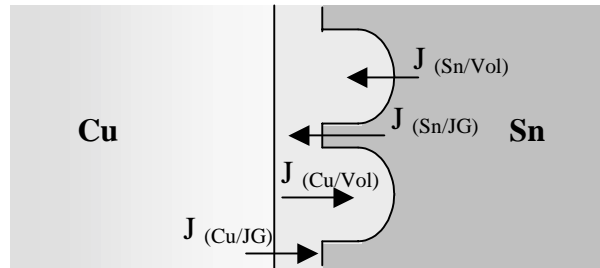


Figure V.12 : Croissance de la couche de composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

## e) Rôle de la taille de grains.

Initialement la couche d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est constituée de grains de petites tailles [6]. La diffusion intergranulaire est ainsi favorisée par rapport à la diffusion intragranulaire et les cinétiques de diffusion sont rapides. En effet, les joints de grains vont jouer le rôle de court-circuit en constituant des chemins de diffusion privilégiés par rapport au réseau cristallin régulier. La diffusion préférentielle suivant les joints de grains va avoir un rôle prépondérant tant que les grains seront petits et donc nombreux. Le grossissement des grains observé lors de la croissance de la couche d'intermétallique aura pour effet majeur de diminuer la densité des joints de grain et ainsi le nombre de chemins de diffusion "rapide".



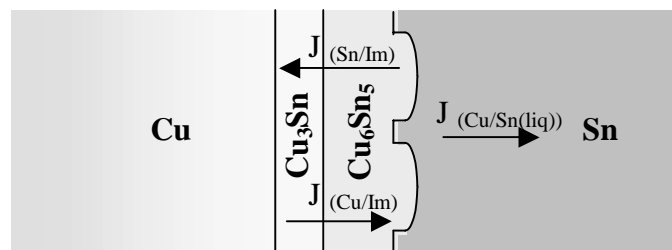
**Figure V.13 :** Représentation schématique des flux de cuivre et d'étain dans l'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

avec  $J_{(\text{Sn}/\text{JG})}$  et  $J_{(\text{Cu}/\text{JG})}$  : flux d'étain et de cuivre aux joints de grain.  
 $J_{(\text{Sn}/\text{Vol})}$  et  $J_{(\text{Cu}/\text{Vol})}$  : flux d'étain et de cuivre en volume.

Ainsi au début de la réaction, on a  $J_{(\text{Sn}/\text{JG})} \gg J_{(\text{Sn}/\text{Vol})}$  et  $J_{(\text{Cu}/\text{JG})} \gg J_{(\text{Cu}/\text{Vol})}$  (cf. Fig. V.13) ; les mécanismes de diffusion à l'état solide sont donc très rapides. Ensuite, lors de la croissance de la couche d'intermétallique, les mécanismes de diffusion sont modifiés et  $J_{(\text{Sn}/\text{Vol})} > J_{(\text{Sn}/\text{JG})}$  et  $J_{(\text{Cu}/\text{Vol})} > J_{(\text{Cu}/\text{JG})}$ . La diffusion est alors plus lente.

### II.2.3.2. $\text{Cu}_3\text{Sn}$

Le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  n'étant pas en équilibre, d'un point de vue thermodynamique, avec le cuivre, une couche continue de composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  tend à se former entre le cuivre et le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Contrairement à la couche de composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  cette couche est relativement plane et d'épaisseur homogène. L'interface solide/solide entre le cuivre et l'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  se décompose alors en deux interfaces solide/solide : la première entre le cuivre et le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et la seconde entre le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (cf. figure V.14). Cette couche de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  n'est pas observée au début de la croissance de la couche d'intermétallique. Ceci peut être dû à une épaisseur très faible de cette couche donc difficilement décelable ou encore à une cinétique de formation relativement lente.



**Figure V.14 :** Représentation schématique de la zone interfaciale.

Les mécanismes de croissance de ces couches sont toujours régis par la diffusion du cuivre et/ou de l'étain ( $J_{(Cu/Im)}$  et  $J_{(Sn/Im)}$ ).

La couche de composé  $Cu_3Sn$  se forme à l'interface entre le cuivre et le composé intermétallique  $Cu_6Sn_5$  et se développe du côté du cuivre par combinaison entre des atomes de cuivre provenant du substrat et des atomes de Sn ayant diffusés à travers la couche de composé  $Cu_6Sn_5$  (cf. Fig. V.15.a).

Elle peut également être due à l'enrichissement local en cuivre de la phase  $Cu_6Sn_5$  près de l'interface Cu/ $Cu_6Sn_5$  (cf. Fig. V.15.b).

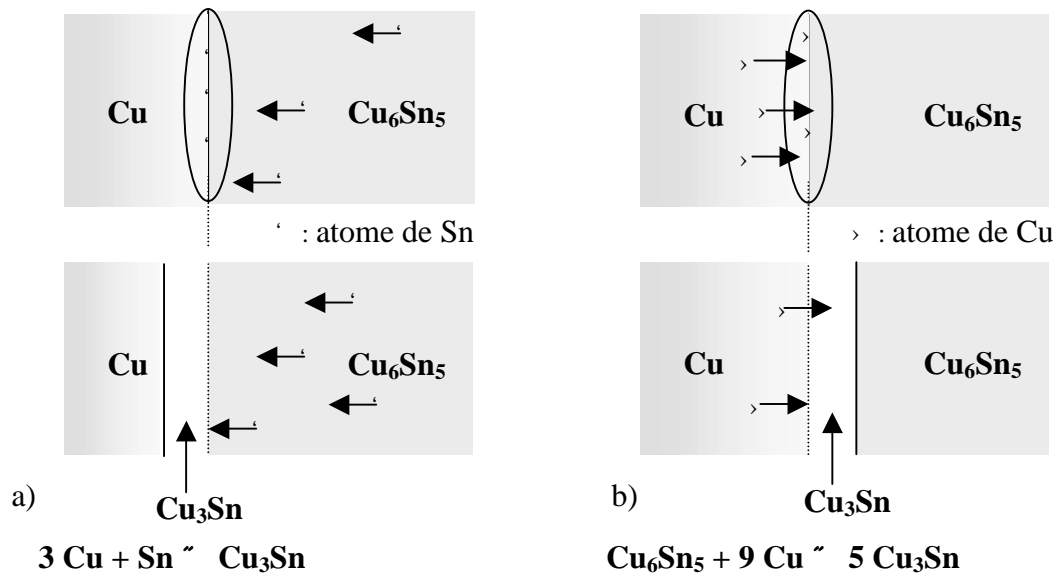


Figure V.15 : Croissance de la couche de  $Cu_3Sn$  a) par diffusion de Sn, b) par diffusion de Cu.

#### II.2.4. Résumé

En considérant le système Cu/Sn (cf. Fig. V.16.a), on observe que lors du début de la réaction entre l'étain liquide et le cuivre, l'interface se déplace du côté cuivre (cf. Fig. V.16.b). Le volume dissout après un temps  $t$  de contact (cuivre solide – étain liquide) dépend de la cinétique de dissolution et de la solubilité du cuivre dans l'étain liquide. Une fois la limite de solubilité atteinte (à  $240^\circ C$  la solubilité du cuivre dans l'alliage Sn-3,5Ag est de 2% massique [7]), la croissance de germes de composé intermétallique  $Cu_6Sn_5$  prend place dans l'étain liquide saturé (cf. Fig. V.16.c).

La croissance de ces composés entraîne le développement d'une interface non plane qui s'étend du côté de l'alliage liquide (cf. Fig. V.16.d).

Ensuite la croissance de la couche de  $Cu_3Sn$  s'effectue :

- A l'interface Cu/ $Cu_3Sn$  par la réaction entre les atomes de cuivre provenant du substrat et les atomes de Sn ayant diffusés à travers la couche de  $Cu_3Sn$ .
- A l'interface  $Cu_3Sn/Cu_6Sn_5$  par la réaction entre les atomes de cuivre ayant diffusés à travers la couche de composé  $Cu_3Sn$  et la phase  $Cu_6Sn_5$ :  $Cu_6Sn_5 + 9 Cu \sim 5 Cu_3Sn$ .

alors que la croissance de la couche de composé  $Cu_6Sn_5$  s'effectue :

- A l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$  par la réaction entre les atomes de Sn ayant diffusés à travers la couche d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et la phase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Celle-ci s'enrichit progressivement en étain ce qui donne lieu à la réaction suivante :  $2 \text{Cu}_3\text{Sn} + 3 \text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .
- A l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$  par la réaction entre les atomes de Cu ayant diffusés à travers la couche d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et les atomes de Sn provenant de l'étain liquide. Cette seconde réaction est concurrencée par la réaction de dissolution du composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  lorsque la couche d'intermétallique devient épaisse. La contribution à la croissance de la zone réactionnelle à l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$  peut ainsi devenir négative c'est-à-dire que l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$  se déplacera du côté cuivre. La vitesse de croissance de la couche d'intermétallique s'en trouve alors réduite.

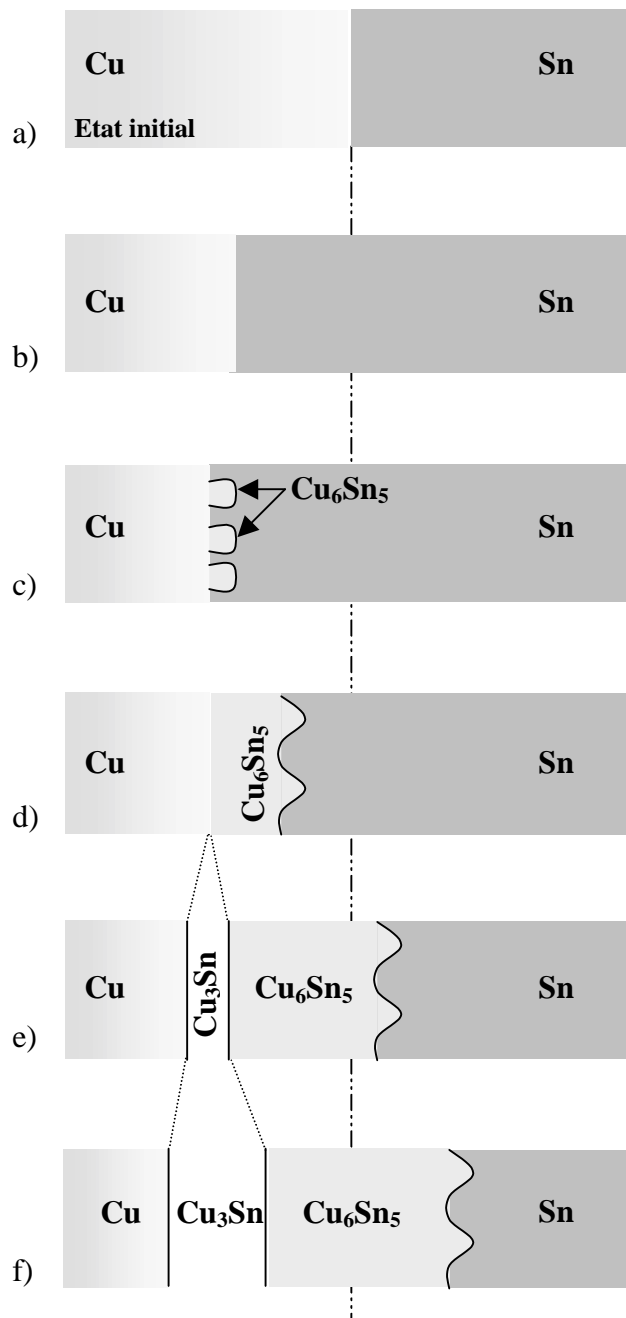


Figure V.16 : Croissance de la zone interfaciale entre le cuivre et l'étain liquide.

Comme il est possible de le constater il y a concurrence à l'interface  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  entre la croissance des composés  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Les valeurs des énergies d'activation et des constantes de diffusion déterminées expérimentalement (cf. tableau V.2) permettent de prédire l'évolution des épaisseurs de ces deux couches d'intermétalliques.

**Tableau V.2 :** Constantes et coefficients d'interdiffusion dans les composés  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ).

$D_0$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		$Q$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )		$D_{300^\circ\text{C}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		Réf.
$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	$\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	$\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	$\text{Cu}_3\text{Sn}$	
$1,84 \times 10^{-9}$	$5,48 \times 10^{-9}$	53,92	61,86	$2,24 \times 10^{-14}$	$1,26 \times 10^{-14}$	[4]
$1,55 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-8}$	64,8	70,6	$1,92 \times 10^{-14}$	$5,24 \times 10^{-15}$	[8]
$6,10 \times 10^{-7}$	$7,12 \times 10^{-11}$	83,78	57,04	$1,40 \times 10^{-14}$	$4,49 \times 10^{-16}$	[9]
/	/	/	/	$2 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$	[10]

Il est ainsi observé que l'interdiffusion dans la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est plus rapide que dans la phase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (facteur 2 à  $300^\circ\text{C}$ ). Celle-ci va donc croître préférentiellement et occuper une fraction de la zone interfaciale plus importante que la phase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

Par comparaison, lorsque les composés intermétalliques se forment par un mécanisme de diffusion classique, c'est-à-dire dans le cas d'un couple de diffusion solide-solide, leur cinétique de croissance à l'interface suit une loi de diffusion en  $\sqrt{t}$ . Les constantes de croissance des couches de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  en fonction de la température sont alors les suivantes (cf. tableau V.3) :

**Tableau V.3 :** Constantes de croissance des couches de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) et de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) (d'après [4]).

Température ( $^\circ\text{C}$ )	$k_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ ( $\text{m/s}^{1/2}$ )	$k_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ ( $\text{m/s}^{1/2}$ )
190	$9,39 \times 10^{-9}$	$5,21 \times 10^{-9}$
200	$1,06 \times 10^{-8}$	$6,19 \times 10^{-9}$
210	$1,19 \times 10^{-8}$	$7,88 \times 10^{-9}$
220	$1,43 \times 10^{-8}$	$8,60 \times 10^{-9}$

Le même type d'évolution n'est observé que dans le cas où la zone de réaction se forme par précipitation. En effet, quelle que soit la température, les constantes de croissance de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sont supérieures à celles de la phase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . La couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  qui se forme sera donc toujours plus épaisse que la couche de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

La croissance de la couche d'intermétallique s'effectue donc préférentiellement du côté de l'alliage liquide. L'épaisseur de cette couche étant nettement supérieure à l'épaisseur de cuivre consommée, l'interface initiale entre le cuivre et l'étain se trouve déplacée dans la couche d'intermétallique et apparaît à peu près au milieu de la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [4] (cf. Fig. V.16.f). Ainsi l'interface solide/liquide se déplace du côté de l'étain pendant la réaction interfaciale.

L'analyse de la cinétique de croissance de la couche d'intermétalliques ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$ ) montre que celle-ci peut être décrite par une loi empirique de type :

$$x(t,T) = a_0 \exp(-Q/RT) \times t^n$$

où  $x$  représente l'épaisseur de la zone de réaction,  $T$  la température,  $a_0$  une constante et  $t$  le temps de maintien en fusion.

Des études rapportent des valeurs de  $n$  qui varient entre 0,21 et 0,37 [6;11;12]. Les processus de croissance contrôlés par un mécanisme de diffusion standard, c'est-à-dire une diffusion « en volume » à l'état solide, sont quant à eux généralement décrits par une loi en  $n = 0,5$ . En effet, dans la plupart des cas l'épaisseur de la zone de diffusion croît comme  $\sqrt{Dt}$ . Dans le cas présent, la croissance des intermétalliques ne suit donc pas un mécanisme de diffusion standard.

Le phénomène est en réalité beaucoup plus complexe. La différence majeure est la diffusion à l'état liquide au début de la réaction. Ensuite, il faut tenir compte d'une diffusion à l'état solide (à travers la couche d'intermétallique) mais aussi :

- De la diffusion aux joints de grains qui servent de chemins de diffusion « rapide »,
- De la taille des grains qui constituent la zone de réaction et de leur grossissement,
- De la morphologie de la zone réaction (interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$  non plane),
- De la dissolution de l'intermétallique dans l'alliage liquide.

Avant de passer à la partie expérimentale, il est toutefois important de noter que l'évolution de la zone interfaciale dépend très fortement du système utilisé et des conditions d'élaboration des matériaux. Les variations de ces paramètres dans les différentes études liées à ce système rendent difficile la comparaison des résultats obtenus. Parmi les nombreux paramètres qui influent sur la cinétique de croissance des intermétalliques on citera :

1. La composition initiale de l'alliage.

Des travaux ont étudié l'influence de la teneur en cuivre de l'alliage Sn-3,5Ag sur l'épaisseur de la zone interfaciale formée lors de la réaction avec un substrat de cuivre [13]. Pour l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu, l'épaisseur d'intermétallique formée est beaucoup plus importante que pour l'alliage Sn-3,5Ag. L'augmentation de la teneur en cuivre dans l'alliage Sn-3,5Ag entraîne une diminution du taux de dissolution de l'intermétallique dans l'alliage et par conséquent une augmentation de l'épaisseur de la zone interfaciale. Cette évolution est à corrélérer au gradient de concentration en cuivre qui diminue lorsque la quantité de cuivre dans l'alliage augmente.

2. Le fait que l'alliage liquide soit saturé ou non en cuivre [14].

Lorsque l'alliage liquide est saturé en cuivre le phénomène de dissolution de la couche d'intermétallique ne se produit pas. Il en résulte une épaisseur plus importante de la zone réactionnelle.

3. La quantité de cuivre disponible pour la réaction [13].

Pour des quantités de cuivre limitées, la croissance des intermétalliques est limitée dans le temps car celle-ci ne peut se produire que tant qu'il y a du cuivre disponible.

4. Le rapport entre le volume d'alliage liquide et l'aire du substrat de cuivre [15].

De nombreux travaux sont effectués en utilisant un petit volume d'alliage liquide ce qui permet de considérer que l'alliage est saturé en cuivre très rapidement. Inversement, une autre technique consiste à utiliser un volume d'alliage important et à considérer que la composition de ce dernier reste constante pendant l'expérience. Suivant ce rapport entre le volume d'alliage liquide et l'aire du substrat de cuivre, les épaisseurs des zones de réaction seront donc différentes.



5. La température à laquelle s'effectue la réaction [1].

Le procédé d'élaboration et plus particulièrement le temps et la température ont également une influence sur l'épaisseur de la zone interfaciale. Ghosh [16] montre que l'épaisseur de la zone de réaction entre un substrat de nickel et l'alliage Sn-3,5Ag augmente lorsque la température et la durée de cette réaction augmentent.

## II.2.5. Partie expérimentale

Dans le but d'obtenir des données sur la vitesse de formation de ces intermétalliques, de la pâte à braser Sn-3,8Ag-0,7Cu préalablement déposée sur des plaques de cuivre a été portée à 240°C. La température de 240°C a été choisie pour l'ensemble de cette étude car elle correspond à la température la plus élevée rencontrée par la brasure lors de la réalisation des assemblages électroniques. Une représentation schématique du profil temps-température utilisé est présenté figure V.17. On se place donc ici dans les conditions les plus sévères auxquelles peut être soumise la brasure.

Dans le cadre de cette étude de réactivité entre un substrat de cuivre et l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu liquide, seule l'influence du temps de maintien à 240°C a été prise en compte, les durées allant de 15 sec à 5 min.

Les échantillons ont été portés en fusion à l'air puis refroidit rapidement. Ils sont ensuite coupés sur la tranche et polis mécaniquement. L'épaisseur de la couche d'intermétallique est alors observée par microscopie optique.

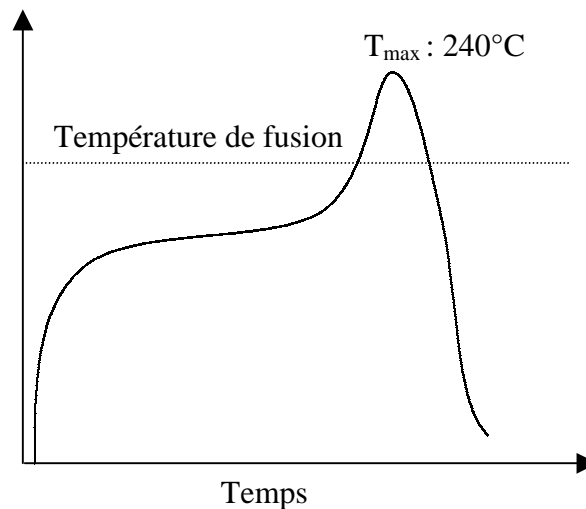


Figure V.17 : Représentation schématique du profil temps-température utilisé pour faire fondre la pâte à braser.

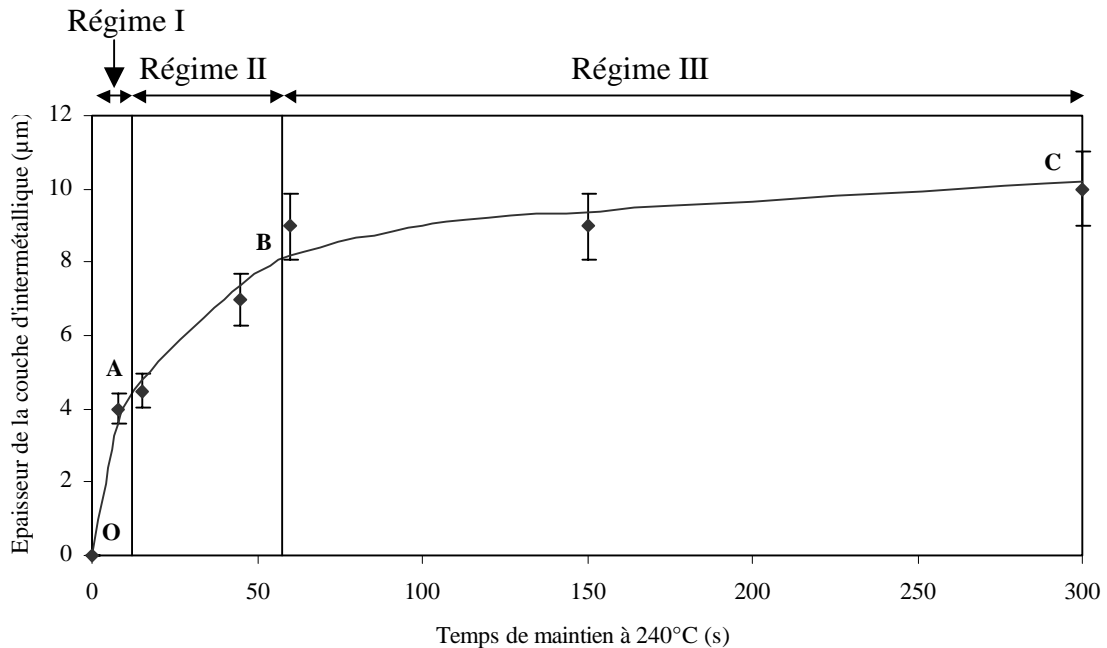
La caractérisation de la zone de réaction interfaciale s'est effectuée en ne prenant en compte que la croissance de la couche d'intermétallique. La cinétique de dissolution du cuivre n'a pas été étudiée.

L'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu a été porté en fusion sur une plaque de cuivre d'épaisseur 1 mm. La source de cuivre est ainsi considérée comme infinie. D'autre part, compte tenu de la quantité d'alliage déposée sur la plaque de cuivre (0,5 g) et de la durée des temps de maintien en fusion (entre 15 sec et 5 min), on peut considérer que la totalité de l'alliage ne sera jamais saturée en cuivre.

En effet, des travaux ont montré que pour des pastilles de 0,3 g d'alliage Sn-3,5Ag, trois fusions successives de 60 sec à 250°C sur une plaque de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur sont

nécessaires pour que l'alliage soit saturé en cuivre [14]. Par ailleurs, d'autres travaux sur l'alliage Sn-36Pb-2Ag ont montré que 15 min étaient nécessaires pour que 0,1 g d'alliage soit saturé en cuivre lorsqu'il est porté en fusion à 189°C sur une plaque de cuivre de dimension :  $5 \times 10 \times 1$  mm [6].

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'intermétallique en fonction du temps de maintien à 240°C dans la cas du couple Cu/alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est présentée figure V.18.



**Figure V.18 :** Evolution de l'épaisseur de la couche d'intermétallique en fonction du temps de maintien à 240°C.

Trois régimes correspondant à trois vitesses de croissance différentes peuvent être observés sur cette courbe.

Au début de la réaction (régime I), la croissance des intermétalliques est très rapide ( $0,3 \mu\text{m/s}$ ). Ceci est attribué à la taille des grains qui forment la couche d'intermétallique. En effet, il a été montré [6;16] qu'au début de la réaction, la couche d'intermétallique était constituée de grains de petites tailles (de l'ordre du micron). Les mécanismes de diffusion « rapides » aux joints de grains sont donc favorisés et engendrent une croissance rapide de la couche d'intermétallique.

Dans un second temps (régime II), la vitesse de croissance des intermétalliques diminue pour atteindre  $0,1 \mu\text{m/s}$ . Cette diminution est attribuée au phénomène de grossissement des grains. En effet, il est établi que lorsque la durée de la réaction augmente et par conséquent lorsque l'épaisseur de la zone de réaction augmente, la taille des grains, qui constituent la couche d'intermétallique, augmente [6;16]. Le nombre de joints de grains disponibles comme chemin de diffusion « rapide » s'en trouve diminué et la diffusion en volume devient prépondérante. Celle-ci étant moins rapide que la diffusion aux joints de grains, la cinétique de croissance de la couche d'intermétallique diminue.

Enfin dans un troisième temps (régime III), l'épaisseur de la couche d'intermétallique semble tendre vers une limite. Plusieurs phénomènes contribuent à cette évolution :

- Le grossissement des grains.
- Le développement et la croissance de la couche d'intermétallique  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  au sein même de la zone de réaction (constituée initialement que du composé intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) modifie également les cinétiques de diffusion. En effet, dans le cas du couple

Cu/Sn il est établi que l'interdiffusion dans le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  est plus lente que celle dans le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [4;9;10]. Par conséquent, la croissance de la couche de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a pour effet de ralentir les vitesses de diffusion à travers la couche d'intermétallique, ce qui contribue à une diminution de la cinétique de croissance de la zone de réaction.

- L'augmentation de la zone interfaciale.

Tous ces paramètres font que les cinétiques de diffusion à travers la zone interfaciale diminuent quand le temps de réaction augmente. Dans ces conditions, le phénomène de dissolution simultanée de la couche d'intermétallique est favorisé. Il concurrence la croissance de cette couche et entraîne la diminution spectaculaire de la vitesse de croissance de la zone de réaction ( $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/s}$ ).

### II.3. Diffusion à l'état solide

Pour étudier la diffusion du cuivre à l'état solide, des fils de cuivre de diamètre  $25 \mu\text{m}$  ont été incorporés dans la matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu. Ces échantillons ont ensuite été recuits, sous atmosphère contrôlée, à différentes températures (respectivement  $125^\circ\text{C}$  et  $160^\circ\text{C}$ ), les durées de recuit étant comprises entre 0 et 120 heures. A partir de ces données expérimentales il est ainsi possible de déterminer l'énergie d'activation ainsi que les constantes de diffusion du cuivre. A l'issue du recuit, ces échantillons ont été polis de manière à obtenir une section perpendiculaire au fil de cuivre. L'évolution de la concentration en cuivre à l'interface fil/matrice est alors analysée par microsonde X.

Pour déterminer les coefficients de diffusion du cuivre, un modèle simplifié de croissance de la zone de diffusion a été pris en compte. L'épaisseur de la zone de diffusion est alors donnée par l'expression :

$$x = x_0 + \sqrt{D.t}$$

où  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) représente le coefficient de diffusion du cuivre pour une température donnée,  $x$  est l'épaisseur de la zone de diffusion au temps  $t$ ,  $x_0$  est l'épaisseur initiale de la zone de diffusion et  $t$  (sec) est la durée du recuit. Le coefficient de diffusion, pour une température donnée, est alors obtenu à partir de la pente de la droite représentant l'évolution du carré de l'épaisseur de la zone de diffusion ( $x^2$ ) en fonction du temps de recuit ( $t$ ).

La figure V.19 présente l'évolution à  $125^\circ\text{C}$  de la concentration en cuivre en fonction du temps de recuit. Un gradient de concentration en cuivre s'établit à l'interface fil/matrice, la concentration atomique en cuivre passant rapidement de 100 % dans le fil à 0 % dans la matrice. Ce gradient de concentration est maintenu jusqu'à ce que le fil de cuivre soit complètement transformé en composé intermétallique Cu-Sn. A partir de cette figure il est observé que l'épaisseur de la zone de diffusion augmente lorsque le temps de recuit augmente. Ainsi, pour une température donnée, le cuivre diffuse dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu et l'épaisseur de la zone de diffusion augmente avec la racine carrée du produit diffusion-temps ( $\sqrt{D.t}/x = \text{constante}$ ). La figure V.20 présente l'évolution de la racine carrée de l'épaisseur de la zone de diffusion en fonction du temps de recuit à  $125^\circ\text{C}$ . La valeur du coefficient de diffusion du cuivre à  $125^\circ\text{C}$  est alors donnée par la pente de la droite. Sa valeur est :

$$D_{\text{Cu-}125^\circ\text{C}} = 1.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

La diffusion étant un processus thermiquement activé, celle-ci sera d'autant plus rapide que la température de recuit est élevée. Ainsi, à 160°C, la diffusion du cuivre est plus rapide qu'à 125°C. La valeur déterminée expérimentalement est :

$$D_{\text{Cu-160}^\circ\text{C}} = 2.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

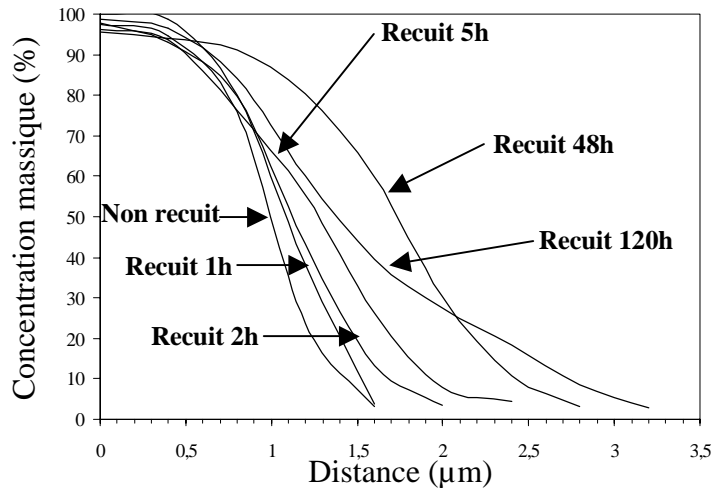


Figure V.19 : Evolution de la concentration massique en cuivre en fonction du temps de recuit à 125°C.

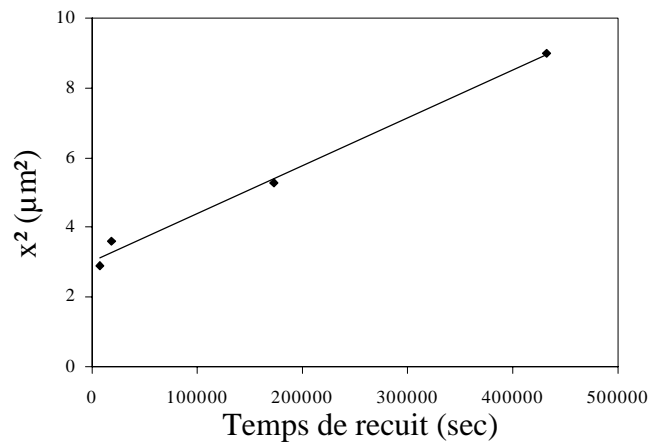


Figure V.20 : Evolution du carré de l'épaisseur de diffusion en fonction du temps de recuit à 125°C.

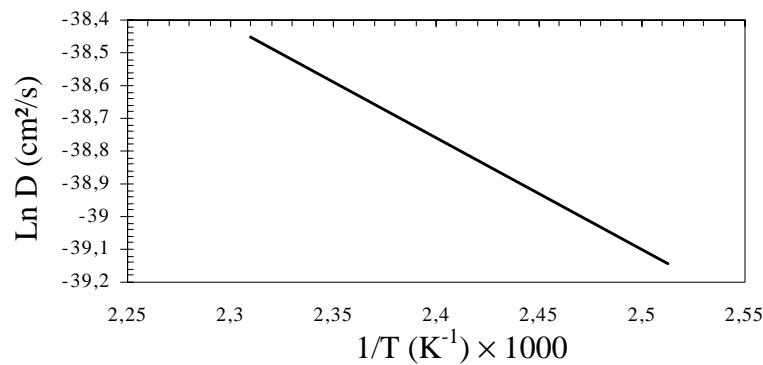
L'énergie d'activation pour la diffusion du cuivre dans la matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu est quant à elle déterminée à partir d'une expression de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

où D est le coefficient de diffusion du cuivre (cm<sup>2</sup>/sec), D<sub>0</sub> est une constante de diffusion, E est l'énergie d'activation pour la diffusion du cuivre (kJ/mol), R est la constante des gaz

parfaits (8,314 J/mol.K) et  $T$  est la température exprimée en Kelvin (K). L'énergie d'activation est alors obtenue à partir de la pente de la droite représentant la variation du logarithme népérien du coefficient de diffusion ( $\ln D$ ) en fonction de l'inverse de la température  $1/T$ . Cette énergie d'activation représente la barrière énergétique qui doit être franchie avant que la diffusion du cuivre puisse se produire.

La figure V.21 présente la courbe expérimentale à partir de laquelle la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion du cuivre est déterminée.



**Figure V.21 :** Evolution du logarithme népérien du coefficient de pénétration du cuivre à l'interface Cu/Sn en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs suivantes sont obtenues :

$$D_0 = 5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E = 28 \text{ kJ/mol}$$

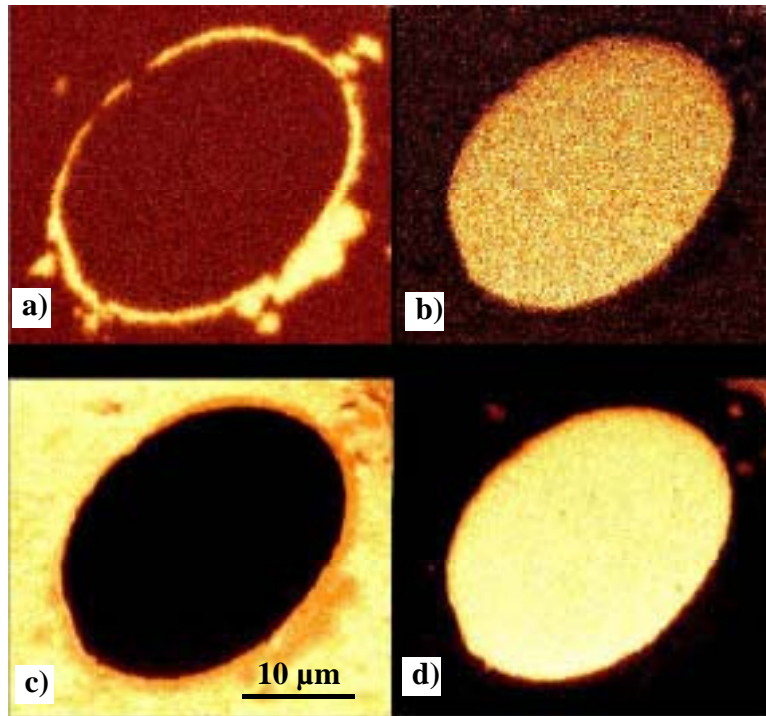
**Conclusion :** De cette étude de diffusion à l'état solide, il est possible de conclure que l'énergie d'activation ainsi que les coefficients de diffusion du cuivre dans la gamme de température considérée ( $< 200^\circ\text{C}$ ) sont relativement faibles. Ainsi, compte tenu des cinétiques de diffusion extrêmement rapides à l'état liquide, la diffusion à l'état solide peut être considérée comme négligeable.

#### II.4. Optimisation de l'épaisseur du dépôt de cuivre sur les particules de NiTi

Pour des épaisseurs de cuivre fines, la réaction de l'alliage liquide Sn-3,8Ag-0,7Cu avec le cuivre est limitée dans le temps. Pour élaborer nos matériaux composites il convient donc de déterminer l'épaisseur de cuivre optimale qui permette l'incorporation du renfort sans pour autant créer une zone interfaciale trop épaisse. En effet, la couche d'intermétallique qui se forme lors de l'élaboration des matériaux doit être suffisamment épaisse pour assurer une bonne adhésion entre le renfort et la matrice mais celle-ci ne doit pas être trop épaisse pour éviter une fragilisation du matériau. Un exemple de zone interfaciale obtenue après élaboration des matériaux composites est présenté figure V.22.

Cette figure montre la répartition des différents éléments présents dans le matériau à savoir le cuivre, le nickel, l'étain et le titane. Ces cartographies sont obtenues par spectroscopie d'électrons Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*). Elles permettent de mettre en évidence la couche d'intermétallique Cu-Sn qui résulte de la réaction entre le dépôt de cuivre et l'étain liquide.

L'étape d'optimisation de l'épaisseur du dépôt de cuivre est alors effectuée à l'aide de profils en ligne dans la zone interfaciale obtenus par spectroscopie d'électrons Auger.



**Figure V.22** : Répartition obtenue par AES a) du cuivre, b) du nickel, c) de l'étain et d) du titane dans un matériau composite au voisinage d'une particule de NiTi.

La figure V.23 présente un profil en ligne Auger dans la zone interfaciale entre une particule revêtue de cuivre et la matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu.

Trois zones distinctes sont observées sur cette figure :

- La matrice sans plomb caractérisée par la présence d'étain pur très certainement dû à la présence de dendrites d'étain primaire.
- La particule de NiTi caractérisée par une concentration équiatomique en Ni et en Ti. La présence d'oxygène peut être attribuée à des oxydes de surface résiduels.
- La zone interfaciale dont l'épaisseur et la composition sont fonctions de l'épaisseur et de la qualité du dépôt de cuivre. Il est important de noter que l'épaisseur et la nature de la zone interfaciale sont étroitement liées aux conditions d'élaboration que sont la température et le temps de maintien à l'état liquide. Dans le cadre de cette étude, l'épaisseur du dépôt de cuivre a été optimisée pour un temps de maintien de 60 sec à 240°C.

La zone interfaciale, d'une épaisseur voisine de 0,4 µm, est donc le résultat de la réaction entre le dépôt de cuivre provenant de la surface de la particule de NiTi et l'étain liquide. Cette réaction donne naissance à un composé intermétallique Cu-Sn identifié par la présence simultanée de cuivre et d'étain allié. L'absence de cuivre pur indique que le dépôt a été totalement dissout pendant l'élaboration.

Ainsi, pendant la refusion de la pâte à braser, le dépôt de cuivre est totalement transformé en composé intermétallique en quelques secondes. Ensuite, le maintien à 240°C a pour conséquence d'entraîner la dissolution progressive de ce composé intermétallique. Cette

dissolution est alors gouvernée par le gradient de concentration en cuivre entre le composé intermétallique et la matrice. La présence de cet intermétallique après un temps de maintien de 60 sec à 240°C signifie que l'épaisseur de cuivre initiale était suffisante pour assurer l'incorporation des particules de NiTi. D'autre part, l'épaisseur de la zone interfaciale finale étant de 0,4  $\mu\text{m}$ , ceci signifie que l'épaisseur de cuivre initiale n'était pas trop importante.

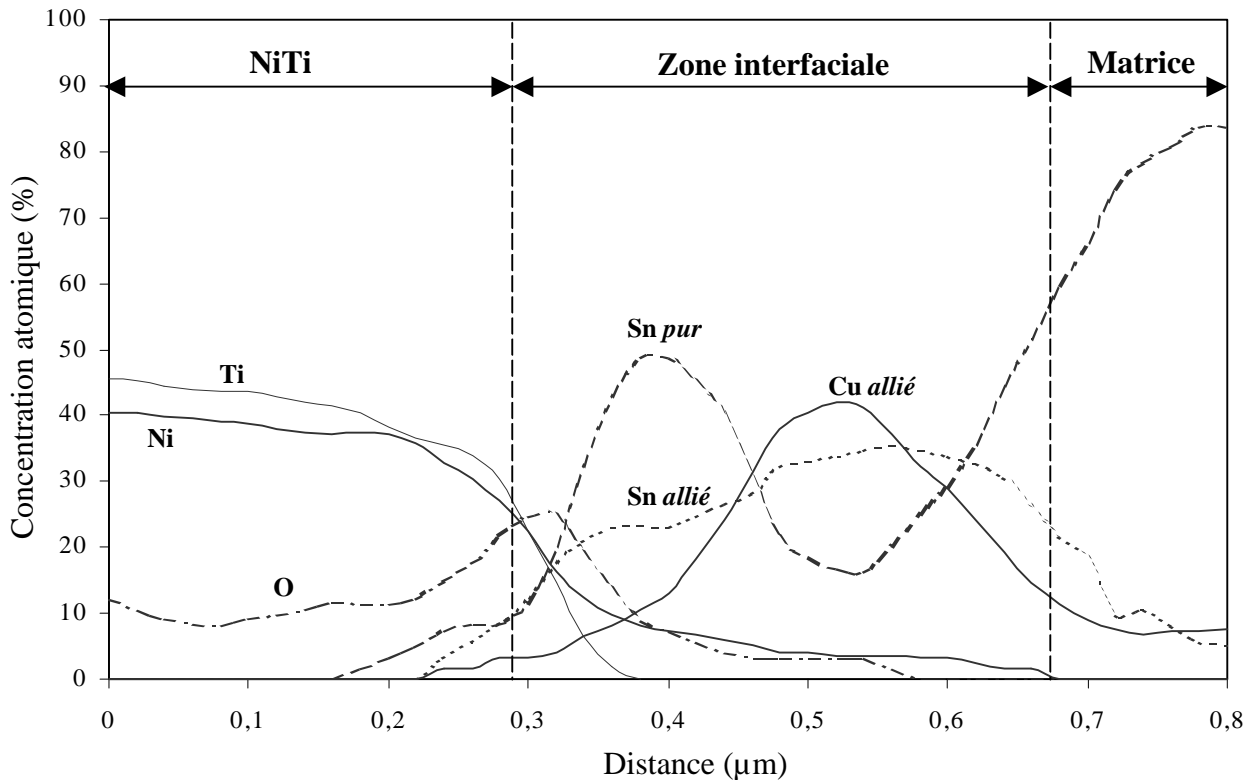


Figure V.23 : Profil en ligne par AES sur un composite NiTi/Cu/Sn-3,8Ag-0,7Cu.

**Conclusion :** Dans l'exemple présenté ci-dessus, le composé intermétallique Cu-Sn présent dans la zone interfaciale n'est pas trop épais et assure une bonne adhésion entre la particule et la matrice. En conséquence, cette zone interfaciale peut être considérée comme optimisée. Ces observations correspondent à une épaisseur initiale du dépôt de cuivre comprise entre 2 et 2,5  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, des dépôts de cuivre compris entre 2 et 2,5  $\mu\text{m}$  seront réalisés sur la surface des particules de NiTi avant que celles-ci ne soient incorporées dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu.

### III. Caractérisation thermomécanique des composites

#### III.1. Introduction

La caractéristique du joint de brasure à améliorer étant sa durée de vie en fatigue, celle-ci n'est mesurable que pour des dimensions d'échantillons et des sollicitations équivalentes à celles d'un joint de brasure dans un système électronique. Pour satisfaire globalement ces conditions, des échantillons de type « sandwich » ont été élaborés (cf. Fig. V.24). Ces derniers sont constitués de deux matériaux de coefficients de dilatation thermique (CDT) différents, assemblés entre eux par l'intermédiaire du joint de brasure. Ainsi, lorsque ces échantillons seront soumis à une variation de température, la différence de CDT entre les deux matériaux

va générer, au sein du joint de brasure, des contraintes d'origine thermomécanique semblables à celles rencontrées par les joints de brasure dans des conditions réelles.

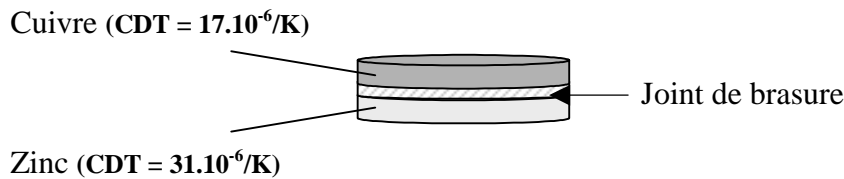


Figure V.24 : Représentation des échantillons sandwich.

La nature des matériaux qui constituent l'échantillon sandwich ainsi que leur épaisseur vont déterminer l'intensité des contraintes générées dans le joint de brasure. Les critères requis pour le choix des matériaux sont :

- Une grande différence de CDT entre les deux matériaux ainsi qu'une différence de module d'Young.
- Une bonne mouillabilité avec l'alliage sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu ou encore la possibilité pour un matériau non mouillant, d'être revêtu par un autre métal mouillant.

Le cuivre et le zinc répondent à ces conditions.

Le cuivre possède un CDT de  $17.10^{-6}/K$  et présente une bonne mouillabilité avec la brasure sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu. Le zinc, pour sa part, possède un CDT de  $31.10^{-6}/K$ . Il présente ainsi une grande différence de CDT par rapport au cuivre ( $\Delta_{CDT} = 14.10^{-6}/K$ ). La mouillabilité du zinc avec l'alliage sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu n'étant pas très bonne, il est nécessaire de le recouvrir d'un matériau qui lui présente une bonne mouillabilité avec cet alliage. Ceci est réalisé, par compression à chaud, en faisant réagir la surface du zinc avec une feuille de cuivre. Cette étape permet de recouvrir le zinc d'une couche de cuivre d'épaisseur 20  $\mu m$ , la liaison entre les deux éléments étant assurée par un composé Cu-Zn. La figure V.25 présente une observation par MEB de la coupe d'un échantillon de zinc recouvert de cuivre.

Par conséquent, ces deux matériaux ont été retenus pour élaborer les échantillons.

Il est à noter que le revêtement de cuivre à la surface du zinc permet, lors de l'élaboration des échantillons de type « sandwich », d'obtenir des composés intermétalliques de même nature aux deux interfaces. Dans le cas où les composés intermétalliques présents aux interfaces ne seraient pas de même nature, ceci pourrait affecter la répartition des contraintes dans le joint et engendrer une asymétrie des sollicitations.

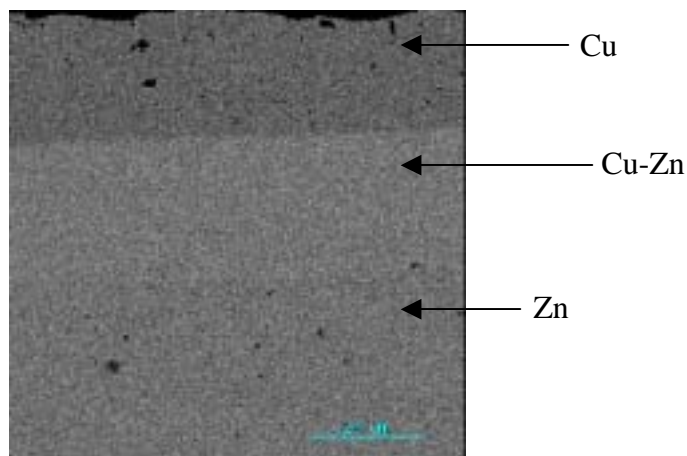


Figure V.25 : Observation par MEB de la couche de cuivre déposée à la surface du zinc.



La section qui suit a pour but d'estimer la valeur de la contrainte dans le joint de brasure lorsque celui-ci est soumis à une variation de température.

### III.2. Contrainte générée dans le joint de brasure

La complexité du comportement de la brasure et la géométrie de l'assemblage obligent à faire de nombreuses hypothèses simplificatrices. Néanmoins, ce calcul s'avère intéressant car il permet d'avoir un ordre d'idée de la contrainte dans la brasure lors d'un cyclage thermique.

#### III.2.1. Hypothèses de calcul

Ce calcul très simpliste compte tenu des nombreuses hypothèses n'est à considérer qu'à titre indicatif. Sont pris en compte dans ce calcul:

- La pastille de cuivre  
Epaisseur :  $e_{Cu} = 1 \text{ mm}$   
Module d'Young :  $E_{Cu} = 130 \text{ GPa}$   
CDT :  $\alpha_{Cu} = 17.10^{-6}/K$
- Le joint de brasure  
Epaisseur :  $e_{brasure} = 0,35 \text{ mm}$   
Module d'Young :  $E_{brasure} = 50 \text{ GPa}$   
Coefficient de Poisson :  $\nu = 0,4$
- La pastille de zinc\*  
Epaisseur :  $e_{Zn} = 1 \text{ mm}$   
Module d'Young :  $E_{Zn} = 105 \text{ GPa}$   
CDT :  $\alpha_{Zn} = 31.10^{-6}/K$

\* le cuivre en surface et les intermétalliques Cu-Zn sont négligés.

Les calculs prennent en compte les caractéristiques élastiques (module d'Young, coefficient de Poisson) et les coefficients de dilatation des matériaux, ces caractéristiques étant supposées indépendantes de la température. Il est à noter que la dilatation thermique de la brasure n'est elle pas prise en compte. Connaissant le comportement des joints de brasure, la caractérisation mécanique ayant montré son caractère essentiellement viscoplastique (cf. partie III), l'hypothèse de comportement élastique a pour conséquence de considérer des joints beaucoup plus rigides qu'ils ne le sont en réalité.

Il convient ensuite de définir une température de repos : température pour laquelle les contraintes dans l'assemblage s'annulent. Connaissant les propriétés de relaxation des joints de brasure, cette température dépend des conditions extérieures. Par commodité, les échantillons étant soumis dans le cadre de cette étude à des cycles en température entre  $-50^\circ\text{C}$  et  $+150^\circ\text{C}$ , nous choisirons comme température de repos la température moyenne du cycle, soit  $50^\circ\text{C}$ . La variation de température à prendre en compte dans les calculs est donc  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ .

Le problème est ensuite considéré à deux dimensions (selon le diamètre des échantillons). Seules les dilatations suivant l'axe x sont prises en compte.

### III.2.2. Calcul de la contrainte dans le joint de brasure

La figure V.26 présente la déformation de l'assemblage lorsque celui-ci est soumis à une élévation de température.

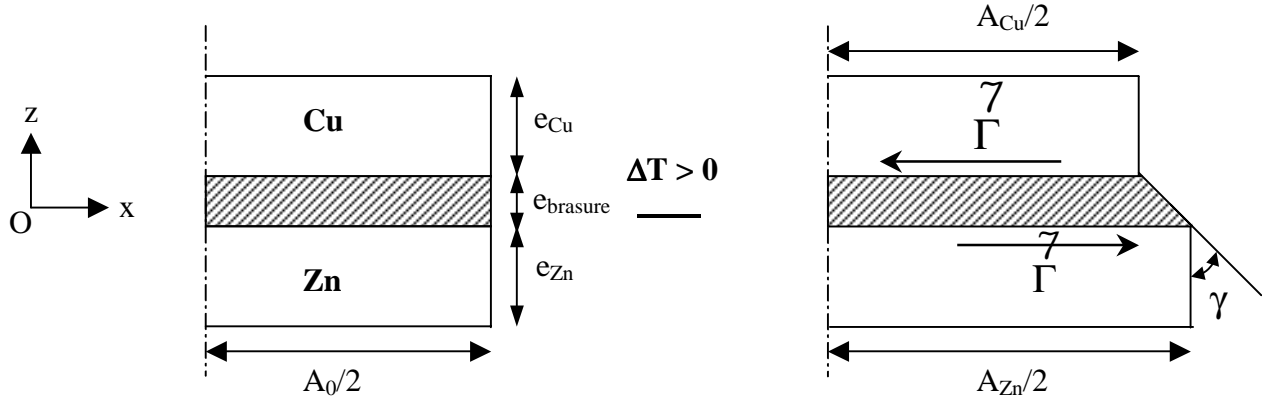


Figure V.26 : Représentation schématique de l'assemblage lors d'une élévation de température.

A la suite de cette élévation de température, le cuivre et le zinc sont soumis à un effort normal  $|\Gamma|$  qui induit une contrainte  $\sigma_{Cu} = \frac{|\Gamma|}{3 e_{Cu}}$  dans le cuivre et une contrainte  $\sigma_{Zn} = \frac{|\Gamma|}{3 e_{Zn}}$  dans le zinc avec :

- 3 : longueur de l'assemblage suivant Oy
- $e_{Cu}$  et  $e_{Zn}$  : épaisseurs respectives de cuivre et de zinc.

Or, les conditions d'équilibre dans l'assemblage imposent que la somme des efforts normaux soit nulle. Il est ainsi possible d'écrire :

$$|\Gamma|_{Cu} + |\Gamma|_{Zn} = 0 \quad \text{d'où} \quad \sigma_{Cu} \cdot e_{Cu} = - \sigma_{Zn} \cdot e_{Zn}$$

Au niveau du joint de brasure, ceci se traduit par un effort tranchant  $|\Gamma|$  qui induit une contrainte de cisaillement  $\tau = \frac{|\Gamma|}{3 \cdot 3}$  dans le joint (avec 3 : largeur du joint).

$$\text{On a alors :} \quad \tau \cdot 3 = |\sigma_{Cu} e_{Cu}| = |\sigma_{Zn} e_{Zn}|$$

La déformation angulaire ( $\gamma$ ) du joint de brasure est quant à elle donnée par la relation :

$$\tan \gamma \approx \gamma = \frac{(A_{Zn} - A_{Cu})}{2e_{brasure}} \quad (V.1)$$

où  $A_{Zn}$  et  $A_{Cu}$  représente la largeur des substrats de zinc et de cuivre après l'élévation de température et  $e$  représente l'épaisseur du joint de brasure.

Pour les pastilles de cuivre et de zinc, les lois de la thermoélasticité donnent accès à l'évolution des diamètres des pastilles lorsque celles-ci sont soumises à une variation de température :

$$A_{Zn} = A_0 (1 + \Delta T \cdot \alpha_{Zn} + \epsilon_{Zn}) \quad (V.2)$$

$$A_{Cu} = A_0 (1 + \Delta T \cdot \alpha_{Cu} + \epsilon_{Cu}) \quad (V.3)$$

Ainsi, lors d'une variation de température  $\Delta T$ , une déformation d'origine thermique ( $\Delta T \cdot \alpha$ ) ainsi qu'une déformation d'origine mécanique ( $\epsilon$ ) induite par la liaison Zn (ou Cu)/joint de brasure viennent s'ajouter à la largeur initiale ( $A_0$ ) de la pastille.

En considérant la loi de Hooke et sachant que  $\alpha_{Zn} > \alpha_{Cu}$ , les valeurs de  $\epsilon_{Zn}$  et  $\epsilon_{Cu}$  peuvent alors s'exprimer comme suit :

$$\epsilon_{Zn} = - \frac{\tau \cdot 3}{E_{Zn} \cdot e_{Zn}} \quad (V.4)$$

$$\epsilon_{Cu} = \frac{\tau \cdot 3}{E_{Cu} \cdot e_{Cu}} \quad (V.5)$$

Dans le cas présent  $3e$  est égale à  $A_0/2$ .

En considérant les équations V.2, V.3, V.4 et V.5, l'équation V.1 peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma = \frac{A_0 \Delta T \Delta \alpha}{2e} - \frac{A_0 3}{2e} \left( \frac{1}{E_{Zn} \cdot e_{Zn}} + \frac{1}{E_{Cu} \cdot e_{Cu}} \right) \tau \quad (V.6)$$

avec  $\Delta \alpha = \alpha_{Zn} - \alpha_{Cu}$

En considérant maintenant les caractéristiques du joint de brasure et d'après la loi de Hooke en cisaillement, il est possible d'écrire :

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \quad \text{avec} \quad G = E / 2(1 + \nu)$$

L'équation V.6 s'écrit alors :

$$\tau = \left( \frac{\Delta T \Delta \alpha}{3 \left( \frac{1}{E_{Zn} \cdot e_{Zn}} + \frac{1}{E_{Cu} \cdot e_{Cu}} \right) + \frac{4e}{A_0} \left( \frac{1 + \nu}{E} \right)} \right) \quad (V.7)$$

Il est ainsi mis en évidence que la valeur de la contrainte dans le joint de brasure dépend non seulement de la variation de température  $\Delta T$  et de la différence de CDT  $\Delta \alpha$  entre les deux matériaux qui constituent l'échantillon mais aussi des épaisseurs et des modules d'Young de chacun des matériaux qui constituent l'échantillon. Cette valeur dépend également des largeurs de l'assemblage et du joint de brasure.

Dans le cas présent, l'application numérique conduit à une valeur de la contrainte de cisaillement dans le joint  $\tau = 13$  MPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles que rencontrent les joints de brasure dans les assemblages électroniques [17]. Par conséquent, le cyclage thermique d'un joint de brasure dans notre dispositif test reproduit de manière satisfaisante les conditions réelles auxquelles sont confrontés les joints de brasure.

### **III.3. Choix d'une méthode de contrôle non destructif pour le suivi des échantillons**

#### **III.3.1. Introduction**

L'estimation de la durée de vie d'un joint de brasure, lorsque celui-ci est soumis à des sollicitations d'origine thermomécanique, passe par la mise en évidence de ses défaillances. Celles-ci se manifestent généralement par l'apparition progressive de fissures au sein du joint qui petit à petit vont croître pour finalement conduire à la rupture catastrophique du joint. Des microsections associées à une observation par microscopie optique ou électronique permettent de mettre en évidence ces défauts, mais l'inconvénient majeur lié à cette technique est la destruction de l'échantillon lors de l'analyse. Une méthode de contrôle non destructif apparaît donc d'un grand intérêt pour pouvoir s'assurer de l'absence de défauts ou au contraire pour mettre en évidence la présence de défauts dans le joint de brasure sans pour autant affecter son utilisation à l'issue du contrôle. C'est ainsi que nous avons décidé de mettre en œuvre une méthode de contrôle non destructif pour le suivi de nos échantillons. La première démarche a alors été d'identifier la méthode la mieux adaptée à nos échantillons.

Cette méthode doit nous permettre, lors des cyclages thermiques, de suivre l'initiation et la propagation de fissures au sein du matériau. Elle devra également nous permettre de localiser les défauts présents car il est maintenant bien établi qu'une grande partie des défaillances observées dans les joints de brasure proviennent de phénomènes de dégradation liés aux interfaces.

Parmi les méthodes de contrôle non destructif les plus utilisées, on citera les inspections visuelles, la radiographie X ou encore l'imagerie thermique. L'inconvénient de toutes ces méthodes est qu'elles ne permettent pas la localisation précise des défauts. Notre choix s'est donc porté sur la microscopie acoustique à balayage.

#### **III.3.2. La microscopie acoustique à balayage**

##### **III.3.2.1. Principe**

Lors d'une analyse par microscopie acoustique, la visualisation et la localisation d'un défaut de structure optiquement opaque s'effectuent à l'aide d'une image. Le principe fondamental repose sur l'émission d'ondes acoustiques et sur l'analyse de l'écho produit par la réflexion de ces ondes sur une surface (cf. Fig. V.27) [18,19]. Les variations des propriétés mécaniques des matériaux affectant l'amplitude et la phase des ondes acoustiques du faisceau incident, l'analyse de l'écho permet de remonter à la présence de défauts.

Ainsi un transducteur piézoélectrique, qui est l'élément essentiel du microscope acoustique à balayage, est attaqué par un signal impulsionnel d'amplitude et de durée déterminée délivré par un générateur. Il génère alors des ondes ultrasonores de volume à haute fréquence (quelques MHz) qui sont focalisées par une lentille taillée dans un matériau d'indice acoustique élevé. L'échantillon à analyser est alors déplacé mécaniquement dans le plan focal de cette lentille. Pour obtenir une sensibilité de détection maximale, le système est utilisé en mode réflexion, avec une même lentille à l'émission et à la réception. Le transducteur piézoélectrique reçoit ces mêmes ondes acoustiques lorsqu'elles sont réfléchies par l'échantillon, les informations nécessaires à l'analyse de l'échantillon étant alors contenues dans les échos issus des différentes réflexions. Compte tenu de la nature et de l'écart des échos obtenus, l'analyse des signaux permet de distinguer différents niveaux de défauts.

L'information portée par le faisceau réfléchi sert alors à moduler, en synchronisme avec les balayages de l'échantillon, l'intensité sur l'écran de visualisation. On obtient ainsi une image numérisée, point par point, de l'échantillon à examiner.

Un des avantages majeurs du système ultrasonore à balayage se situe dans sa capacité à localiser un réflecteur d'impédance acoustique différente (bulle d'air par exemple) ou une interface. Dans le cas de nos échantillons sandwich, cette technique est donc en mesure de nous fournir des cartographies aux interfaces cuivre/brasure et zinc/brasure.

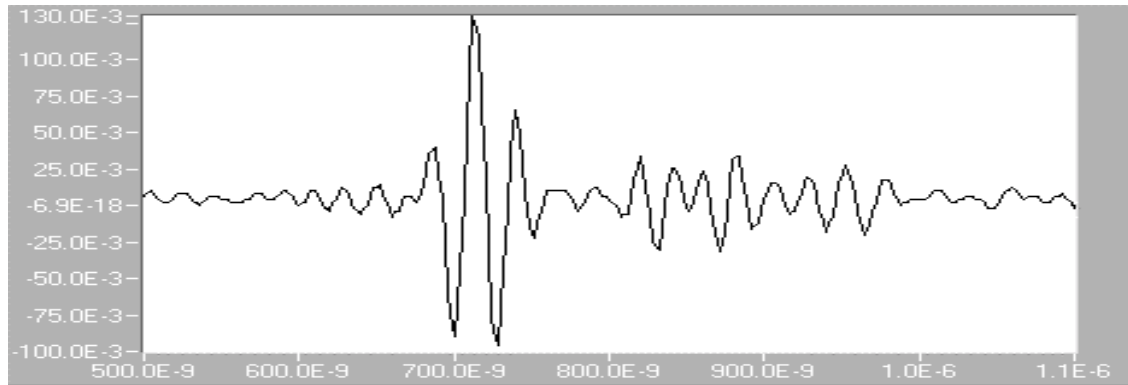


Figure V.27 : Représentation d'un écho visualisé à l'oscilloscope.

### III.3.2.2. Présentation du dispositif

L'échantillon à analyser est placé dans une cuve (cf. Fig. V.28) contenant un liquide de couplage (eau déminéralisée), celle-ci étant posée sur un plateau en inox supporté par trois vis de réglage (réglage du parallélisme entre la surface de l'échantillon et le plan de déplacement xy). Les déplacements de la sonde sont assurés par trois moteurs « pas à pas » pilotés par une unité électronique de contrôle.

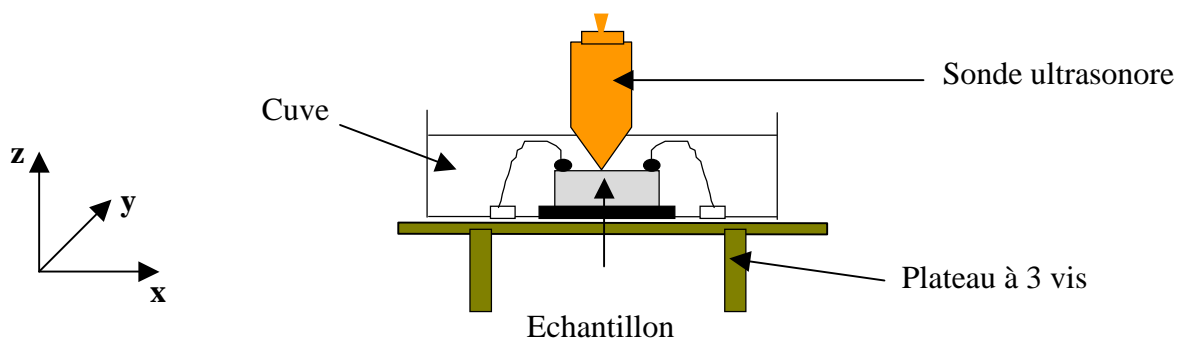


Figure V.28 : Schéma du montage de l'échantillon.

Les informations obtenues lors du déplacement de la sonde sur l'échantillon se présentent sous la forme d'un écho qui permet, après traitement informatique, de reconstituer l'image en deux dimensions de l'échantillon étudié. Le pas d'acquisition est de 50  $\mu\text{m}$  en x et en y.

### III.4. Elaboration des échantillons étudiés

Les premiers échantillons ont été obtenus après fusion et pressage de la pâte à braser Sn-3,8Ag-0,7Cu entre les deux pastilles de cuivre et de zinc. L'analyse par microscopie acoustique a permis de mettre en évidence, et ceci quelle que soient les conditions expérimentales utilisées, un taux de porosité dans le joint de brasure très important [20].

Ainsi, afin de limiter la porosité au sein des joints de brasure, l'élaboration des échantillons a été réalisée par compression uniaxiale à chaud. Nous nous éloignons donc des conditions réelles d'élaboration des joints de brasure mais en contrepartie la réduction de la porosité au sein du matériau nous permet de mieux mettre en évidence l'influence des renforts NiTi sur la durée de vie des joints de brasure.

Le procédé d'élaboration comprend alors trois étapes :

- Dans une première étape, une pastille d'un mélange comprenant des poudres d'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu et des poudres de NiTi revêtues de cuivre (dont la fraction volumique varie en fonction du taux de renfort souhaité) est compressée à chaud pendant deux heures (210°C et 300 MPa). Au cours de cette étape, la réaction à l'état solide entre le cuivre provenant du dépôt et l'étain provenant de la matrice entraîne la transformation du dépôt de cuivre en une couche de composé intermétallique  $Cu_6Sn_5$ . La pastille ainsi obtenue a un diamètre de 12 mm et une épaisseur voisine de 0,7 mm.
- Dans une deuxième étape, cette pastille est portée en fusion pendant quelques secondes. Cette étape s'avère nécessaire car des observations par MEB de pastilles simplement compressées à chaud ont révélé que celles-ci n'étaient pas parfaitement densifiées. Après cette fusion, la pastille est rectifiée et son épaisseur est ramenée à 0,35 mm.
- Enfin dans la troisième étape, la pastille de brasure composite est placée entre la pastille de zinc recouverte de cuivre et la pastille de cuivre. Cet empilement est alors compressé à chaud pendant deux heures (210°C et 300 MPa). La réaction à l'état solide entre le cuivre provenant des deux pastilles et l'étain provenant de la brasure conduit à la formation d'une couche d'intermétallique à chaque interface. Ces composés intermétalliques assurent la liaison entre la brasure et les deux pastilles et permettent ainsi la tenue mécanique de l'échantillon « sandwich ».

### III.5. Essais de cyclage thermique

#### III.5.1. Dispositif

Afin de recréer les conditions thermomécaniques auxquelles sont confrontés les joints de brasure, un dispositif de cyclage thermique a été mis au point au laboratoire. Celui-ci, représenté figure V.29 comprend une zone chaude, une zone froide et un dispositif de passage de l'échantillon d'une zone à l'autre.

La zone chaude est constituée d'un four tubulaire qui permet d'obtenir une large gamme de température.

La zone froide est elle constituée d'un cryoplongeur immergé dans un bain d'huile calorporteur. Dans ce bain d'huile est également immergé en partie un tube en pyrex à l'intérieur duquel l'échantillon viendra prendre place lors de chaque palier à basse température.

Le passage des échantillons d'une source à l'autre s'effectue par l'intermédiaire d'un porte échantillon qui, relié à une poulie motorisée, joue le rôle d'ascenseur.

Ce système permet de réaliser automatiquement des cycles chaud-froid, la durée des paliers à haute température et à basse température pouvant varier entre 0 et 20 min.

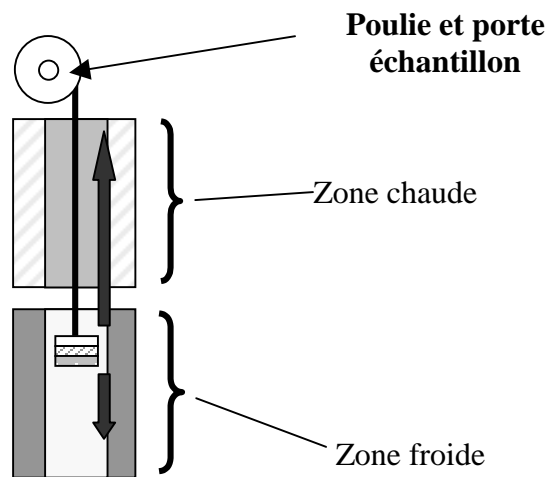


Figure V.29 : Représentation du dispositif de cyclage thermique.

### III.5.2. Conditions expérimentales

Les échantillons sont soumis à des cyclages thermiques allant jusqu'à 2300 cycles selon les conditions suivantes :

Température minimale : - 50°C

Température maximale : + 150°C

Durée de stabilisation à - 50°C : 15 min

Durée de stabilisation à + 150°C : 15 min

Ces conditions correspondent à 48 cycles par jour.

Trois échantillons ont été étudiés :

- Le premier, constitué d'un joint de brasure en alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu, sert de référence.
- Les deux autres sont constitués de joint de brasure composite comprenant respectivement 5 et 10 % de renfort en NiTi.

Les poudres de NiTi utilisées ont des tailles comprises entre 20 et 36 µm.

### III.5.3. Résultats

Les épaisseurs des pastilles et du joint de brasure étant connues, il est possible de venir focaliser les ondes acoustiques aux interfaces cuivre/brasure et brasure/zinc (cf. Fig.V.30). L'analyse de l'écho permet alors de construire les cartographies des deux interfaces. Celles-ci sont présentées ci-dessous, la ligne du haut représentant l'image 1, c'est-à-dire l'interface cuivre/brasure, alors que la ligne du bas représente l'image 2, c'est-à-dire l'interface brasure/zinc.

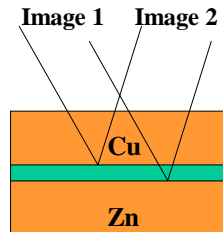


Figure V.30 : Représentation schématique de l'échantillon.

#### III.5.3.1. Sn-3,8Ag-0,7Cu

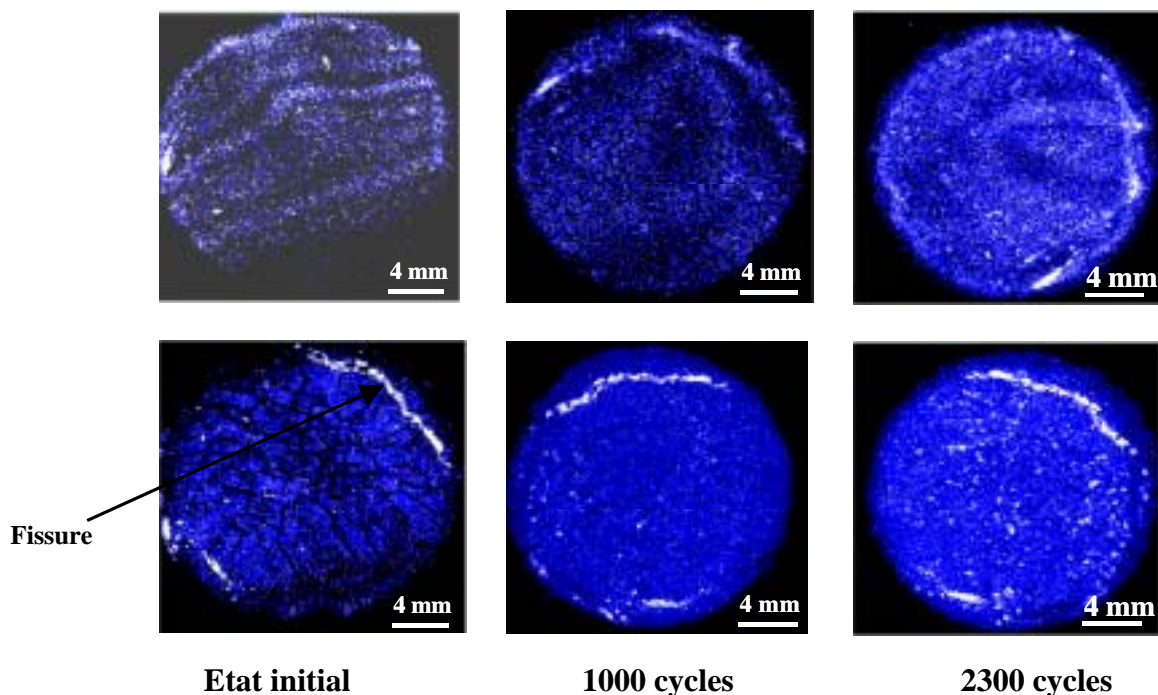


Figure V.31 : Cartographies des interfaces cuivre/Sn-3,8Ag-0,7Cu et Sn-3,8Ag-0,7Cu /zinc.

Initialement l'échantillon contient quelques bulles à l'interface cuivre/brasure et deux fissures sur les bords à l'interface brasure/zinc. Ces défauts sont visualisés en blanc sur les cartographies. Le cyclage de cet échantillon entraîne aux deux interfaces l'apparition de petits points blancs de plus en plus nombreux qui traduisent une très légère dégradation. Il est important de noter que les fissures initialement présentes ne constituent pas des sites de fragilisation privilégiée. En effet, celles-ci ne se propagent pas lors du cyclage thermique, leurs tailles restant identiques.



### III.5.3.2. Sn-3,8Ag-0,7Cu + 5% NiTi

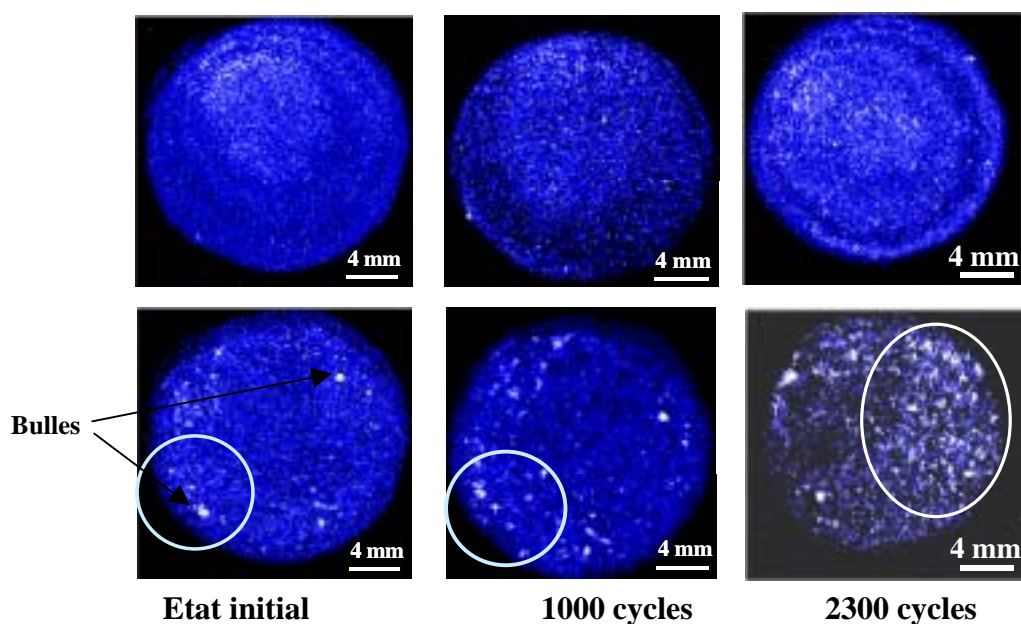


Figure V.32 : Cartographies des interfaces cuivre/brasure et brasure/zinc dans le cas d'un échantillon élaboré avec une brasure composite comprenant 5 % de renfort.

Initialement la brasure semble correcte du côté de l'interface cuivre/brasure alors que quelques bulles apparaissent du côté brasure/zinc. Après 1000 cycles, une légère dégradation est observée à l'interface brasure/zinc. Celle-ci s'accroît lorsque le nombre de cycles augmente et après 2300 cycles il semble qu'un tiers de l'échantillon soit dégradé. Dans le cas de cet échantillon la dégradation se concentre à l'interface brasure/zinc, l'interface côté cuivre n'évoluant pas.

### III.5.3.3. Sn-3,8Ag-0,7Cu + 10% NiTi

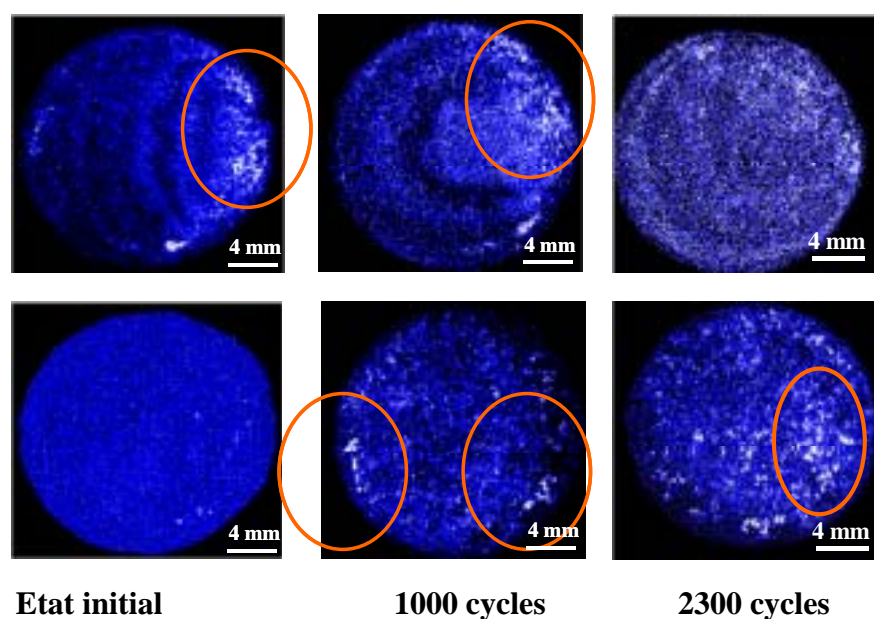


Figure V.33 : Cartographies des interfaces cuivre/brasure et brasure/zinc dans le cas d'un échantillon élaboré avec une brasure composite comprenant 10 % de renfort.

Initialement il existe un décollement important de la brasure à l'interface cuivre/brasure alors que l'interface brasure/zinc est exempte de défauts. Après 1000 cycles, il se produit une légère dégradation à l'interface cuivre/brasure alors qu'une dégradation plus importante est observée à l'interface brasure/zinc. Enfin, après 2300 cycles, la dégradation s'accroît aux deux interfaces.

#### III.5.4. Discussion

Au vu de ces résultats il semble que la dégradation soit localisée la plupart du temps à l'interface brasure/zinc.

Pour l'échantillon référence, hormis les fissures liées à l'élaboration de l'assemblage, les analyses à différents stades du cyclage thermique ne mettent pas en évidence l'apparition de fissures. Les quelques cavités qui se forment au cours du cyclage sont très certainement localisées dans le joint de brasure mais le nombre de cycles n'est pas suffisant pour dégrader de manière significative le joint.

Pour les échantillons composites, les quelques bulles observées à l'état initial sont attribuées à des défauts liés à l'élaboration des joints de brasure composites ou encore à des défauts de planéité de l'assemblage. Mais pour ces échantillons composites et contrairement à l'échantillon de référence, le cyclage thermique entraîne une dégradation marquée des joints. Les joints composites ne semblent donc pas remplir leur fonction à savoir retarder l'initiation de fissures au sein même du joint lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Cependant quelques réserves doivent être émises quant à la dégradation de l'assemblage à l'interface brasure/zinc. En effet, il se peut que la zone interfaciale Cu-Zn en surface des pastilles de zinc soit elle-même fragile et ainsi contribue à la dégradation de l'interface brasure/zinc lors du cyclage thermique. Il est donc difficile de conclure sur la nature de cette dégradation mais celle-ci n'étant pas observée dans le cas de l'échantillon référence il est tout de même possible qu'elle provienne de la brasure composite.

#### III.6. Conclusion

L'analyse en mode image des interfaces cuivre/brasure et brasure/zinc pour les trois échantillons montre que ceux-ci contiennent des cavités d'air (repérées par des points blancs) probablement situées dans le joint de brasure. Initialement le nombre et la surface relative de ces cavités ne sont pas trop élevés. Le cyclage thermique des assemblages réalisés avec la brasure composite entraîne la dégradation des joints alors que dans les mêmes conditions l'assemblage réalisé avec la brasure sans renfort ne se dégrade pas. Cette étude ne permet donc pas de mettre en évidence l'influence du taux de renfort dans la brasure. Cependant, le nombre de cycles effectués est insuffisant pour conclure de manière formelle sur le comportement en fatigue thermomécanique des joints de brasure composites. En effet, les durées de cyclage étant de plusieurs mois, ceci ne nous a pas permis, dans le cadre de cette étude, de prolonger le cyclage au-delà de 2300 cycles et donc d'observer la dégradation complète des échantillons. Une solution pour accélérer la dégradation des assemblages serait d'augmenter la contrainte de cisaillement dans le joint de brasure par exemple en augmentant l'épaisseur des pastilles de cuivre et/ou de zinc ou encore en réduisant la largeur (3) du joint de brasure.

## IV. Caractérisation mécanique des composites

### IV.1. Essais de flexion

Des essais de flexion 4 points ont été effectués sur des éprouvettes composites contenant des fractions volumiques de renfort comprises entre 0 et 20 %. Ces éprouvettes ont été élaborées selon les deux premières étapes du procédé décrit au paragraphe I.4. Les dimensions des éprouvettes sont les suivantes : 10 mm × 5 mm × 2 mm.

Cette caractérisation a été effectuée dans le but de comparer les évolutions de la raideur et de la limite élastique des matériaux en fonction du taux de renfort.

Contrairement à la flexion 3 points, la flexion 4 points permet d'obtenir une déformation homogène de l'éprouvette dans sa partie centrale. Les valeurs obtenues sont ainsi représentatives du comportement moyen du matériau étudié. La figure V.34 présente les courbes force-déplacement pour les différentes éprouvettes testées.

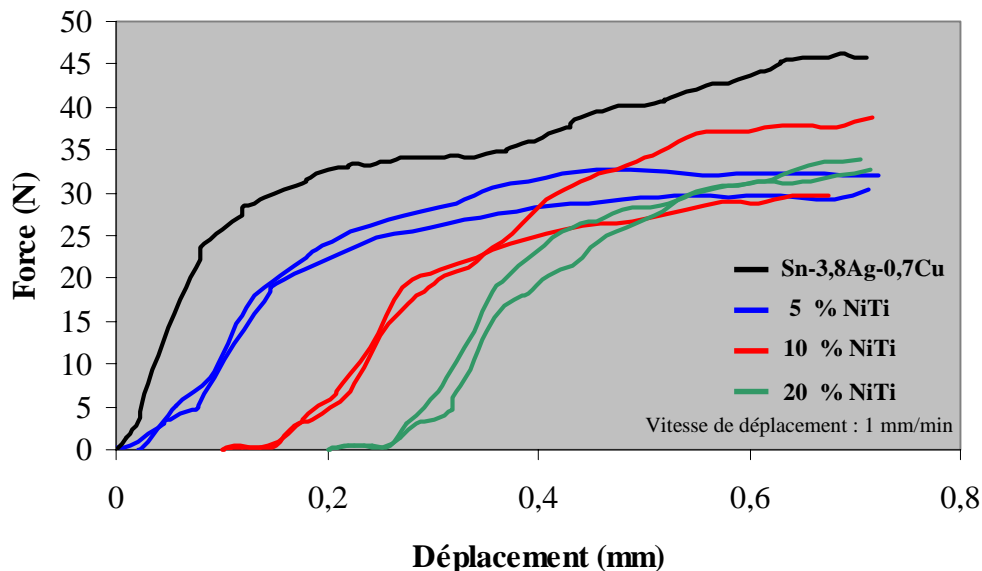


Figure V.34 : Courbes force-déplacement des différents échantillons.

Comme le montre la figure V.34, les courbes force-déplacement sont très irrégulières. Ceci est attribué à la nature extrêmement molle du matériau et au fait que celui-ci est déformé au niveau des points d'appui. Ce matériau n'est donc pas parfaitement adapté à cette technique de caractérisation mais c'est la seule dont nous disposons compte tenu des dimensions des éprouvettes.

Néanmoins, à partir de ces courbes, il est possible d'observer que la raideur des matériaux (donnée par la pente à l'origine de la courbe) semble la même quelle que soit la fraction volumique de renfort et surtout que celle-ci est inférieure à celle du matériau sans renfort. Ensuite, en ce qui concerne la limite d'élasticité, celle-ci semble être plus faible dans le cas des matériaux composites que dans le cas du matériau sans renfort. D'autre part, elle ne semble pas varier en fonction de la fraction volumique de renfort.

En conclusion, une dégradation des propriétés mécaniques de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu est observée lorsque des particules de NiTi sont incorporées au sein de ce dernier. Le taux de renfort ne semblant pas du tout affecter les propriétés mécaniques, il faut envisager une absence totale de transfert de propriétés entre la matrice et le renfort. La principale cause de cette absence de transfert est très certainement le manque d'adhérence entre le dépôt de cuivre et les particules de NiTi. Les particules ont alors plus tendance à fragiliser le matériau qu'à le renforcer. Elles jouent dans ce cas le rôle d'initiatrices de fissures alors que leur incorporation avait au contraire pour but de stopper la propagation des fissures.

## IV.2. Essais de cyclage mécanique

Afin d'évaluer le comportement des brasures composites dans une configuration de type joint de brasure, des essais de cyclage mécanique ont été effectués sur des échantillons dont les dimensions sont voisines de celles des joints réels. Pour ce faire, un dispositif de cyclage sur des échantillons de type « ring and pin » a été mis au point au SIMR (*Swedish Institute for Metals Research*). Les paragraphes qui suivent présentent les résultats des caractérisations effectuées sur des brasures composites contenant une fraction volumique de 5 % en NiTi.

### IV.2.1. Partie expérimentale\*

Les dimensions d'un échantillon de type « ring and pin » sont présentées ci-dessous.

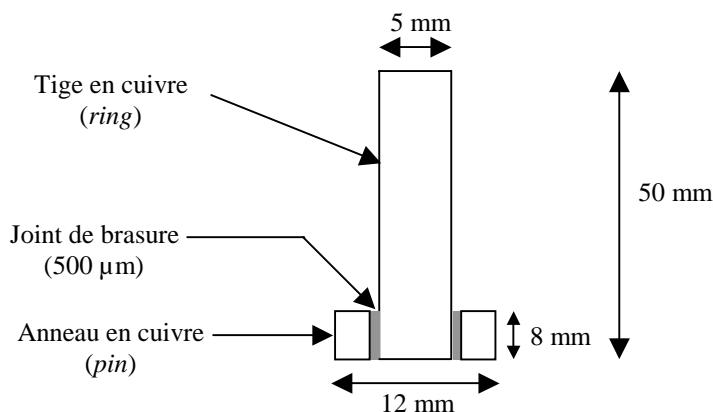


Figure V.35 : Représentation schématique de l'échantillon de type « ring and pin ».

Celui-ci est constitué d'une tige de cuivre liée à un anneau de cuivre par l'intermédiaire d'un joint de brasure d'épaisseur 500 µm. Un déplacement cyclique d'amplitude variable est alors imposé à la tige, l'anneau étant maintenu fixe. Ceci engendre des déformations et des contraintes de cisaillement cycliques dans le joint de brasure qui, progressivement, vont conduire à la rupture du joint. L'évaluation de la durée de vie en fatigue mécanique des joints de brasure est alors estimée en reportant l'évolution de la contrainte à appliquer sur la tige pour maintenir un déplacement constant en fonction du nombre de cycles.

\* Tous les essais ont été réalisés par le SIMR.

### IV.2.2. Résultats

Dans le cas présent un déplacement de  $\pm 5 \mu\text{m}$  est imposé à la tige, la vitesse de déplacement étant de  $0,32 \mu\text{m/s}$ . Plusieurs types de joint de brasure ont ainsi pu être caractérisés. Les courbes représentant la diminution de la contrainte appliquée sur la tige en fonction du nombre de cycles pour trois types d'échantillons sont présentées figure V.36. Chaque courbe est issue de la moyenne de cinq essais.

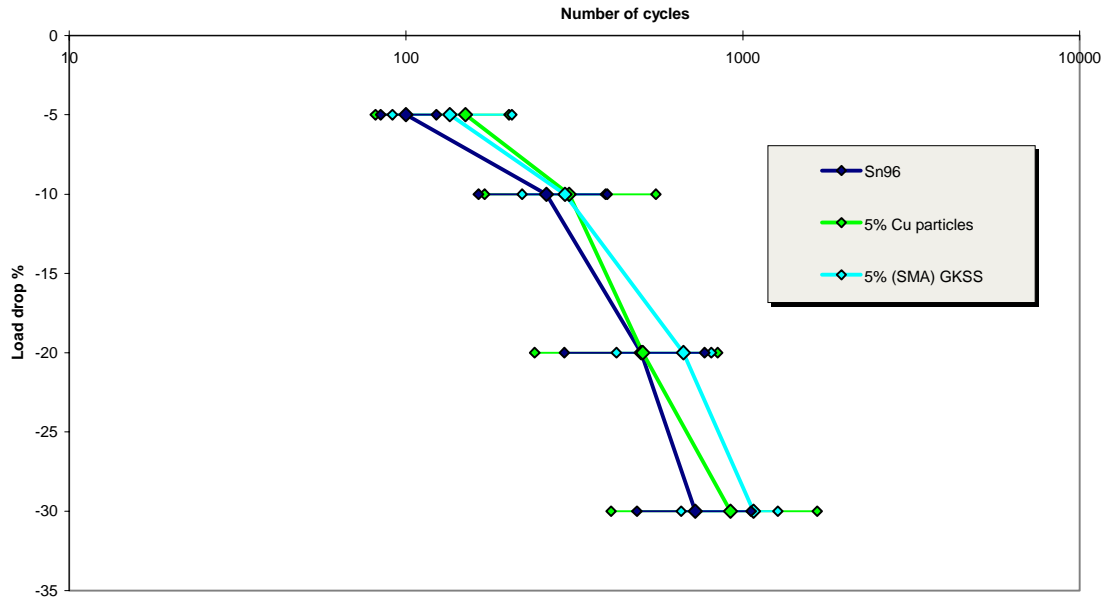


Figure V.36 : Courbes représentant la diminution de la contrainte en fonction du nombre de cycles [21].

La figure V.36 montre les résultats pour la brasure Sn-3,8Ag-0,7Cu (Sn96), celle-ci faisant office de référence, et pour deux brasures composites, la première contenant une fraction volumique de 5 % en particules de cuivre et la seconde contenant une fraction volumique de 5 % en particules de NiTi (SMA-GKSS). A partir de ces résultats, il est observé que l'incorporation de particules au sein de la brasure semble améliorer quelque peu la durée de vie en fatigue des joints, car pour les échantillons composites un nombre de cycles plus important est nécessaire pour obtenir une diminution donnée de la contrainte. La figure V.37 présente une micrographie optique, après cyclage, d'un échantillon élaboré avec un joint de brasure composite contenant des particules de NiTi.

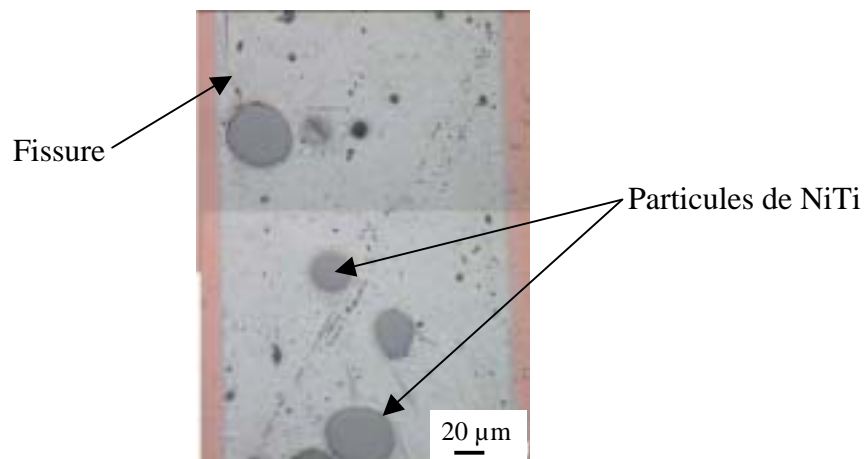


Figure V.37 : Micrographie optique d'un joint de brasure composite cyclé mécaniquement [22].

Cette micrographie met en évidence l'effet du renfort particulaire. En effet, celui-ci permet de stopper ou au moins de retarder la propagation de fissures dans le joint ce qui a pour conséquence d'améliorer la durée de vie en fatigue de ce dernier. Cependant, la très légère amélioration de la durée de vie des joints de brasure composites ne permet pas de mettre en évidence l'effet des particules d'alliage à mémoire de forme. En particulier la différence de comportement entre le joint de brasure renforcé par des particules de cuivre et le joint de brasure renforcé par des particules de NiTi est trop minime pour pouvoir parler d'un réel effet des particules d'alliage à mémoire de forme.

### IV.2.3. Conclusion

Cette caractérisation mécanique des joints de brasure a permis de mettre en évidence une légère amélioration de la durée de vie en fatigue des joints lorsque ceux-ci sont renforcés par des particules de Cu ou par des particules de NiTi. Dans le cas du NiTi ces observations sont encourageantes car une amélioration est constatée et ce bien que les caractérisations précédentes aient montrés que la qualité de l'adhérence entre le renfort et la matrice ne semblait pas optimale. Pour le cuivre, par contre, la qualité de l'adhérence renfort-matrice est satisfaisante car celui-ci réagit avec l'étain liquide lors de l'élaboration.

Il est ainsi possible de conclure que, comme le montre la figure V.37, dans le cas où le transfert de charge matrice-renfort s'effectue correctement, les particules de NiTi permettent de stopper ou de retarder la propagation de fissures. Cependant, pour des liaisons interfaciales faibles (mauvaise adhérence matrice-renfort), les renforts engendrent des sites de fragilisation entraînant une dégradation importante de la durée de vie du matériau. En optimisant la qualité de l'adhérence NiTi/matrice, il doit donc être possible d'améliorer la durée de vie en fatigue des joints de brasure composites renforcés par des particules de NiTi, ceci en bénéficiant pleinement des propriétés de l'alliage à mémoire de forme.

## V. Conclusion

Cette dernière partie a permis, dans un premier temps, d'étudier la réactivité du cuivre avec l'alliage sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu, que celui-ci se trouve à l'état liquide ou à l'état solide. Les mécanismes de formation et de croissance des composés intermétalliques à l'interface cuivre/alliage ont été explicités. Cette étude nous a ainsi permis d'identifier les paramètres qui influent sur la cinétique de dissolution du cuivre et sur la croissance simultanée des composés intermétalliques. Il est en particulier mis en évidence que les cinétiques de diffusion à l'état solide sont négligeables, compte tenu de la rapidité des cinétiques de diffusion à l'état liquide. La nature de la zone interfaciale renfort-matrice est donc totalement liée, lors de l'élaboration, à la température et à la durée de la réaction entre le cuivre provenant du dépôt et l'alliage liquide. Dans le cadre de notre application, cette étude nous a permis de déterminer une épaisseur optimale du dépôt de cuivre qui permet d'assurer l'élaboration des matériaux composites sans pour autant fragiliser ces derniers de manière excessive. Celle-ci est comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 2,5  $\mu\text{m}$ .

La caractérisation mécanique et thermomécanique des joints de brasure composites n'a, pour sa part, pas permis de mettre en évidence l'effet des particules d'alliage à mémoire de forme. En effet, les matériaux composites semblent se dégrader plus rapidement que l'alliage sans renfort. Ceci peut être attribué 1) à la nature de la zone interfaciale entre les particules et la matrice qui, visiblement, ne permet pas un bon transfert de charge de la matrice vers les

particules, 2) à la nature même des essais et aux conditions dans lesquelles ils sont réalisés. Par exemple le domaine de température dans lequel sont réalisés les essais de cyclage thermique n'est pas forcément représentatif des variations de température auquel sont soumis les joints de brasure dans la réalité. Or l'étendue (en température) des cycles peut induire des dégradations qui sont liées aux modifications du comportement des particules de NiTi en fonction de la température. Ainsi, en fonction du domaine de température étudié et si celui-ci correspond au domaine où le comportement des particules de NiTi dépend peu de la température, ces dégradations pourraient ne pas être observées.

Mais le problème majeur auquel nous nous sommes trouvés confrontés dans cette dernière partie est l'élaboration de matériaux composites exempts de défauts. En effet, malgré tous les efforts mis en œuvre, il n'a pas été possible d'éviter la formation de bulles lors de l'élaboration des matériaux composites. Celles-ci sont induites par l'incorporation du renfort mais le ou les paramètres à l'origine de ces bulles n'ont été identifiés. Ces difficultés expliquent l'absence d'essais de traction car il s'est avéré impossible d'élaborer des éprouvettes de grande taille. Cette absence est préjudiciable car elle ne nous a pas permis de comparer les propriétés mécaniques en traction des matériaux composites à celles de l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu (déterminées dans la troisième partie de ce mémoire). Seuls des essais de flexion ont pu être réalisés, les dimensions des éprouvettes pour effectuer ces essais étant réduites, ce qui nous a permis d'élaborer des échantillons quasi exempts de défauts. Mais il apparaît que notre matériau, de part sa ductilité, n'est pas idéalement adapté à ce type d'essai, cette technique de caractérisation étant plutôt adaptée à des matériaux fragiles. Néanmoins, la conclusion qu'il est possible de tirer des résultats obtenus en flexion est que les particules de NiTi ne remplissent pas leur rôle de renfort.

En conclusion, les joints de brasure composites élaborés dans le cadre de cette étude nécessitent des améliorations au niveau des caractéristiques de la zone interfaciale renfort/matrice si les objectifs fixés en terme de durée de vie en fatigue veulent être atteints.

## VI. Bibliographie

- [1] Kang, S. K., Rai, R. S., Purushothaman, S., "*Interfacial Reactions During Soldering with Lead - Tin Eutectic and Lead (Pb)-Free, Tin-Rich Solders*", Journal of Electronic Materials, Vol. 25, no. 7, pp. 1113-1120, **1996**.
- [2] Okamoto, H., "*Phase diagrams for binary alloys*", ASM International - The Materials Information Society, **2000**.
- [3] Lee, J.-H., Park, D., Moon, J.-T., Lee, Y.-H., Shin, D.-H., Kim, Y.-S., "*Characteristics of the Sn-Pb Eutectic Solder Bump Formed via Fluxless Laser Reflow Soldering*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1153-1159, **2000**.
- [4] Mei, Z., Sunwoo, A. J., Morris, J. W., "*Analysis of Low-Temperature Intermetallic Growth in Copper-Tin Diffusion Couples*", Metallurgical Transactions A, Vol. 23A, pp. 857-864, Mar. **1992**.
- [5] Yu, S. P., Wang, M. C., Hon, M. H., "*Formation of intermetallic compounds at eutectic Sn-Zn-Al solder/Cu interface*", Journal of Material Research, Vol. 16, no. 1, pp. 76-82, **2001**.
- [6] Schaefer, M., Fournelle, R. A., Liang, J., "*Theory for Intermetallic Phase Growth Between Cu and Liquid Sn-Pb Solder Based on Grain Boundary Diffusion Control*", Journal of Electronic Materials, Vol. 27, no. 11, pp. 1167-1176, **1998**.
- [7] Moon, K.-W., Boettinger, W. J., Kattner, U. R., Biancaniello, F. S., Handwerker, C. A., "*Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1122-1136, **2000**.
- [8] Onishi, M., Fujibuchi, H., "*Reaction-diffusion in the Cu-Sn system*", Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 116, pp. 539-547, **1975**.
- [9] Lee, Y. G., Duh, J. G., "*Interfacial morphology and concentration profile in the unleaded solder/Cu joint assembly*", Journal of Materials Science : Materials in electronics, Vol. 10, pp. 33-43, **1999**.
- [10] Su, L.-H., Yen, Y.-W., Lin, C.-C., Chen, S.-W., "*Interfacial Reactions in Molten Sn/Cu and Molten In/Cu Couples*", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 28B, pp. 927-934, **1997**.
- [11] Schaefer, M., Laub, W., Sabee, J. M., Fournelle, R. A., "*A numerical method for predicting intermetallic layer thickness developed during the formation of solder joints*", Journal of Electronic Materials, Vol. 25, no. 6, pp. 992-1003, **1996**.
- [12] Schaefer, M., Laub, W., Fournelle, R. A., Liang, J., "*Evaluation of intermetallic phase formation and concurrent dissolution of intermetallic during reflow soldering*", Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections, The Minerals, Metals & Materials Society, **1997**.
- [13] Korhonen, T. M., Su, P., Hong, S. J., Korhonen, M. A., Li, C.-Y., "*Reactions of Lead-Free Solders with CuNi Metallizations*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1194-1199, **2000**.
- [14] Choi, W. K., Lee, H. M., "*Effect of Soldering and Aging Time on Interfacial Microstructure and Growth of Intermetallic Compounds between Sn-3.5Ag Solder Alloy and Cu Substrate*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1207-1213, **2000**.



- [15] Chada, S., Fournelle, R. A., Laub, W., Shangguan, D., "*Copper Substrate Dissolution in Eutectic Sn-Ag Solder and Its Effect on Microstructure*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1214-1221, **2000**.
- [16] Ghosh, G., "*A comparative Study of the Kinetics of Interfacial Reaction Between Eutectic Solders and Cu/Ni/Pd Metallization*", Journal of Electronic Materials, Vol. 29, no. 10, pp. 1182-1193, **2000**.
- [17] Langeveld, P., de Kluizenaar, E.E., Communication privée, Philips CFT, Eindhoven, **2000**.
- [18] Béchou, L., "*Conception et réalisation d'un système ultrasonore à balayage appliqué au diagnostic de défauts dans les microassemblages. Contribution à l'aide à l'interprétation par traitement de l'image et du signal*", Thèse de l'Université Bordeaux I, **1998**.
- [19] Ousten, Y., "*Contribution à la conception et la réalisation d'outils pour l'analyse non-destructive dédiés à l'étude des composants passifs et des technologies d'assemblages*", Habilitation à Diriger des Recherches, Université Bordeaux I, **1999**.
- [20] Gréverend, E., "*Développement et mise au point d'un dispositif permettant d'évaluer la fiabilité de nouveaux joints de brasures*", Diplôme National de Technologie Spécialisé, Université Bordeaux I, **2000**.
- [21] Oliver, J., Rod, O., Nylén, M., "*Characterization and evaluation of the adaptive solder paste*", Rapport d'activité intermédiaire, Contrat européen BRITE/ASTRAL no. : BRPR-CT98-0683, **2001**.
- [22] Oliver, J., Rod, O., Nylén, M., "*Characterization and evaluation of the adaptive solder paste*", Rapport d'activité périodique, Contrat européen BRITE/ASTRAL no. : BRPR-CT98-0683, **2000**.

# CONCLUSION

---



## Conclusion

---

L'objectif de ce travail était de relever les deux défis majeurs auxquels sont confrontés les concepteurs de dispositifs électroniques, à savoir l'amélioration de la fiabilité des assemblages électroniques et l'utilisation de pâte à braser sans plomb. La fiabilité de ces assemblages étant directement liée à l'intégrité des liaisons composants-circuit imprimé, nos efforts se sont concentrés sur l'amélioration des propriétés des joints de brasure, le but étant de retarder la propagation des fissures dans ces derniers donc d'augmenter leur durée de vie. La solution envisagée a ainsi été de développer des joints de brasure composites sans plomb à propriétés adaptatives. Le principe consiste à incorporer à l'alliage sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu un renfort particulière d'alliage à mémoire de forme NiTi. Les propriétés singulières de ce renfort et plus particulièrement ses propriétés superélastiques doivent permettre de relaxer les contraintes générées dans le joint de brasure.

La première partie a ainsi permis de mettre en évidence les potentialités des matériaux composites renforcés par des alliages à mémoire de forme. A partir des résultats encourageants obtenus par S. Trombert sur des matériaux composites à matrice Sn-36Pb-2Ag renforcés par des particules de NiTi de taille voisine de 40  $\mu\text{m}$ , l'idée était de transposer le concept en modifiant à la fois la nature du renfort, bien que celui-ci reste en NiTi, et la nature de la matrice. En effet, dans le cadre de cette étude, des particules de renfort de granulométrie inférieure ont dû être élaborées, cette modification du mode d'élaboration pouvant être associée à une modification des propriétés intrinsèques des renforts.

La seconde partie de ce mémoire a permis de mettre en évidence l'influence du procédé d'élaboration des poudres sur les propriétés de ces dernières. Il semble ainsi que la chimie de surface ou encore l'état de surface des poudres soient sensibles au procédé d'élaboration or, ce sont ces propriétés qui conditionnent l'adhésion du dépôt de cuivre en surface comme l'a montré la quatrième partie. D'autre part, la réactivité du cuivre avec le nouvel alliage sans plomb n'est pas du tout la même que la réactivité du cuivre avec l'alliage étain-plomb. Celle-ci étant beaucoup plus importante, nous avons dû réaliser des dépôts de cuivre beaucoup plus épais avec les conséquences que cela implique sur l'élaboration des joints de brasure composites (fraction volumique de NiTi réduite, couche d'intermétallique plus épaisse à l'interface renfort/matrice). En résumé, les modifications du renfort et de la matrice peuvent expliquer les nombreuses difficultés auxquelles nous nous sommes trouvés confrontés sans que celles-ci ne soient forcément clairement identifiées au début de cette étude.

La troisième partie de ce mémoire concernait la caractérisation de la matrice sans plomb Sn-3,8Ag-0,7Cu. Elle a permis de mettre en évidence que cet alliage possède des propriétés mécaniques équivalentes voire supérieures à celles de l'alliage Sn-40Pb utilisé actuellement. Cet alliage semble ainsi répondre en partie aux exigences que doivent satisfaire les candidats potentiels au remplacement de l'alliage Sn-40Pb.

Dans la dernière partie de ce mémoire consacrée à l'élaboration et à la caractérisation du composite Sn-3,8Ag-0,7Cu/NiTi, les tests de fiabilité menés en cycles thermiques ont montré que les échantillons élaborés avec les joints de brasure composites semblent se dégrader plus rapidement que les échantillons sans renfort. Il est cependant difficile de tirer une conclusion sans équivoque de cette étude car le cyclage n'a pu, faute de temps, être mené jusqu'à la fissuration complète des échantillons. Néanmoins, il semble que le choix de certains paramètres soit déterminant sur la durée de vie des échantillons. L'influence du temps de maintien aux températures extrêmes, le temps de rampe ou encore la nature et les épaisseurs des matériaux qui constituent l'échantillon sandwich doivent être pris en compte dans les résultats proposés. Une étude de l'influence de ces paramètres sur la durée de vie des échantillons s'avère nécessaire pour pouvoir déterminer un choix de paramètres thermiques « accélérés » mais néanmoins susceptibles de générer des comportements proches de ceux rencontrés dans la réalité.

D'autre part, le test en cyclage thermique peut pour une autre raison ne pas être représentatif de la réalité. Dans le cadre de cette étude les échantillons ont été cyclés entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $+150^{\circ}\text{C}$ . Or, les particules de NiTi ne présentent des propriétés superélastiques qu'entre la température ambiante et  $80^{\circ}\text{C}$ . Pour le reste de la gamme de température balayée celles-ci ne présentent plus que l'effet mémoire de forme ou plus aucun effet. Il est donc aisé de comprendre que pour une application donnée, si les variations de température sont comprises entre la température ambiante et  $80^{\circ}\text{C}$ , le comportement du joint de brasure ne sera pas du tout le même que celui du joint ayant subi le test de cyclage accéléré en température. En effet, dans ce dernier cas les particules de NiTi présenteront des propriétés superélastiques dans tout le domaine de température d'utilisation alors que dans le cas du cyclage accéléré, elles perdent leurs propriétés superélastiques dans une partie de la gamme de température. Toute la complexité dans l'interprétation des résultats des cyclages thermiques réside alors dans le fait qu'il n'est pas possible de savoir si la perte des propriétés superélastiques dans une partie de la gamme de température n'entraîne pas une fragilisation prématurée des joints de brasure composites. Les comportements pourraient alors être totalement différents en fonction de la gamme de température étudiée.

Quoi qu'il en soit, et compte tenu des résultats des essais de flexion, il semble que dans l'état actuel de notre étude le transfert de charge entre la matrice et le renfort n'est pas optimal. La qualité de la zone interfaciale renfort/matrice doit donc être remise en cause car c'est cette zone interfaciale qui conditionne les propriétés finales des matériaux composites. Le problème du dépôt de cuivre est alors posé. En effet, il semble tout d'abord que l'adhésion de celui-ci sur les particules de NiTi soit faible. De plus, la cinétique de dissolution du cuivre dans l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu étant très rapide, l'élaboration des joints composites nécessite un dépôt de cuivre épais sur les particules de NiTi. Or, ce dépôt se transforme en composé intermétallique Cu-Sn fragile lors de l'élaboration, l'épaisseur de la couche d'intermétallique étant fonction des conditions opératoires. Lorsque cette couche est trop épaisse, celle-ci provoque une diminution des propriétés de l'interface renfort/matrice à cause des contraintes qu'elle engendre mais aussi de part sa nature fragile. Il en résulte une dégradation progressive des propriétés mécaniques du matériau. Une solution consisterait donc à réaliser un dépôt

avec un métal qui présente une bonne mouillabilité avec l'alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu et dont la cinétique de dissolution dans cet alliage soit lente. Le problème est que, compte tenu du cahier des charges, les candidats sont peu nombreux. Seul le nickel pourrait peut être satisfaire ces exigences.

Mais à la fin de cet étude plusieurs questions restent en suspens. En particulier les propriétés de superélasticité des particules de NiTi n'ont pas été mises en évidence. En effet, le fait que ces particules se trouvent dans l'état austénitique à température ambiante ne nous permet en aucun cas de conclure qu'elles possèdent des propriétés superélastiques. Elles sont simplement susceptibles de donner lieu à cet effet mais pour en être sûr il faut envisager la caractérisation mécanique de ces particules. Or cette caractérisation n'est pas chose aisée compte tenu de leur taille (inférieure à 50  $\mu\text{m}$ ) et ceci n'a donc pas pu être réalisé dans le cadre de cette étude. Toujours au sujet de ces particules, la contrainte nécessaire pour atteindre le plateau superélastique est inconnue. Or, si l'intensité des contraintes dans le joint de brasure n'atteint pas la valeur de la contrainte seuil du plateau, il est difficile d'envisager un effet superélastique de la part des particules et celles-ci ne se comporteraient alors que comme des particules ordinaires sans aucunes propriétés singulières. N'ayant accès précisément, ni au taux de contrainte dans le joint de brasure, ni à la valeur de la contrainte seuil pour le plateau superélastique, il nous apparaît difficile de rendre compte d'un mécanisme bien particulier et d'affirmer, par exemple, que l'effet superélastique permet de relaxer les contraintes dans ces matériaux.

Pour conclure sur une note optimiste, il est à noter que des essais de fatigue ont permis de mettre en évidence une légère augmentation de la durée de vie des joints renforcés par des particules de NiTi par rapport au joints sans renfort et ce bien que le transfert de charge renfort/matrice ne soit pas optimal. Il reste donc quelques raisons d'espérer et l'optimisation de la zone interfaciale renfort/matrice pourrait permettre une amélioration conséquente des propriétés du matériau composite. Au final, seule l'évaluation de ces joints réalisée actuellement sur des véhicules de tests par les industriels du secteur de l'électronique permettra de valider ou non un tel matériau.







## RESUME

---

La modélisation, l'élaboration et la caractérisation de nouvelles brasures composites sans plomb à propriétés adaptatives est encouragée par les menaces d'interdiction du plomb dans l'industrie électronique ainsi que par la demande incessante de fiabilité accrue. Dans ce contexte, des joints de brasure composite à matrice Sn-3,8Ag-0,7Cu et renfort particulaire en alliage à mémoire de forme NiTi sont développés. Une caractérisation microstructurale et mécanique de la matrice sans plomb est effectuée. Les évolutions de la chimie et de la microstructure de la surface des particules de NiTi au cours des différentes étapes du procédé de dépôt d'un agent mouillant sur leur surface sont étudiées. Finalement la tenue à la fatigue thermomécanique de ces nouveaux matériaux est évaluée et met en évidence l'influence du renfort en alliage à mémoire de forme.

Mots clés : Matériau composite à matrice métallique, Alliage à mémoire de forme, Brasure sans plomb, Alliage Sn-3,8Ag-0,7Cu, Dépôt chimique, Microscopie à champ proche

## ABSTRACT

---

The development of new adaptive lead-free composite solder has been prompted by the growing awareness of environmental concerns and the necessity to increase reliability. In that way micronic NiTi shape memory alloy particles have been incorporated in a Sn-3.8Ag-0.7Cu matrix in order to develop composite solder. Microstructural and mechanical characterisation of the lead-free matrix have been performed. An homogeneous copper coating is chemically applied onto NiTi particles in order to improve the wettability between the reinforcement and the lead-free matrix. Chemical and microstructural analysis of the NiTi particles surface during the different steps of the coating process have been performed. Finally thermomechanical fatigue properties have been assessed to show the influence of the shape memory alloy reinforcement.

Keywords : Metal matrix composite materials, Shape memory alloy, Lead free solder, Sn-3.8Ag-0.7Cu alloy, Electroless coating, Atomic Force Microscopy